

# Squaraine mit ausgedehnter Konjugation

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von  
**Jürgen Gerold**  
geb. in Mainz

Mainz 2001

Tag der mündlichen Prüfung:

07.01.2002

Dekan:

Prof. Dr. H. Meier

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Juni 1998 bis Juli 2001 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Meier angefertigt.

Prof. Dr. H. Meier danke ich herzlich für die Überlassung dieses faszinierenden Themas, für die weitgehende Handlungsfreiheit und für die hilfreichen Diskussionen und Kommentare.

**Für Heike**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Allgemeines und Historisches .....	1
1.2 Anwendungspotential der Squaraine .....	2
1.3 Oligo- und Polysquaraine .....	7
1.4 Stilbenoide Verbindungen .....	9
1.5 Zielsetzung und Problemstellung .....	11
<b>2. Synthesen</b> .....	<b>15</b>
2.1 Synthese Donor-Acceptor-substituierter Oligo(phenylvinylene) (OPV) mit unterschiedlichen Acceptorgruppen .....	15
2.2 Herstellung der Resorcine .....	18
2.2.1 Resorcine mit N,N-Dialkylaminosubstitution .....	18
2.2.2 Herstellung eines Resorcins mit Propoxysubstitution .....	20
2.2.3 Herstellung der Resorcine mit Hexylsubstitution .....	21
2.2.3.1 Herstellung der hexylsubstituierten Synthesebausteine .....	21
2.2.3.2 Synthese einer Reihe stilbenoider Resorcine mit 2,5-Dihexylsubstitution ...	22
2.2.3.3 Herstellung eines hexylsubstituierten Resorcins mit Dialkylamino- substitution .....	25
2.2.4 Herstellung stilbenoider Bisresorcine .....	27
2.2.4.1 Synthese von Tetrahydroxystilben und Tetrahydroxydistyrylbenzol .....	27
2.2.4.2 Herstellung eines Bisresorcins mit zweifacher Hexylsubstitution .....	28
2.2.5 Herstellung stilbenoider Tris- und Tetrakisresorcine .....	30
2.2.6 Herstellung eines als Modellverbindung dienenden Resorcins .....	31
2.3 Herstellung unsymmetrischer Squaraine .....	32
2.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen zur Synthese unsymmetrischer Squaraine .....	32
2.3.2 Herstellung einer Semiquadratsäure .....	37
2.3.3 Unsymmetrische, dialkylaminosubstituierte Squaraine mit ausgedehnter Konjugation .....	40
2.3.4 Synthese der Bis-, Tris- und Tetrakisquaraine .....	42
2.3.5 Versuch der Synthese linearer Bissquaraine aus Hydrochinon und Tetrahydroxybenzol .....	46
2.4 Herstellung symmetrischer Squaraine .....	48
2.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen zur Synthese symmetrischer Squaraine .....	48

2.4.2 Herstellung eines symmetrischen Bis(dialkylanilino)squarains .....	51
2.4.3 Symmetrische, dialkylaminosubstituierte Squaraine mit ausgedehnter Konjugation .....	53
2.4.4 Herstellung eines symmetrischen Squarains mit Propoxysubstitution .....	55
2.4.5 Herstellung einer Reihe hexylsubstituierter, symmetrischer Squaraine .....	57
<b>3. Spektroskopischer und Theoretischer Teil .....</b>	<b>58</b>
3.1 IR-Spektroskopie .....	58
3.2 Massenspektrometrie .....	60
3.2.1 FD-Massenspektren .....	60
3.2.2 MALDI-TOF-Massenspektren .....	63
3.3 NMR-Spektroskopie .....	65
3.3.1 NMR-Untersuchungen der Donor-Acceptor-substituierten OPVs .....	65
3.3.2 NMR-Untersuchungen der Squaraine .....	69
3.3.2.1 NMR-Untersuchungen der symmetrischen Squaraine .....	70
3.3.2.2 NMR-Untersuchungen der unsymmetrischen Squaraine .....	73
3.3.2.3 NMR-Untersuchungen der Bis-, Tris- und Tetrakisquaraine .....	77
3.4 UV/Vis-Spektroskopie .....	80
3.4.1 UV/Vis-Untersuchungen der Squaraine .....	80
3.4.1.1 Allgemeine Bemerkungen zum Absorptionsverhalten von Squarainen .....	80
3.4.1.2 UV/Vis-Spektren der Bis(4-dialkylaminophenyl)squaraine .....	81
3.4.1.3 UV/Vis/NIR-Spektren der stilbenoiden Monosquaraine mit endständiger Dialkylaminosubstitution .....	87
3.4.1.4 UV/Vis/NIR-Spektren der propoxy- und hexylsubstituierten stilbenoiden Monosquaraine .....	93
3.4.1.5 UV/Vis/NIR-Spektren der Oligosquaraine .....	95
3.4.2 UV/Vis-Untersuchungen D-A-substituierter Oligo(phenylvinyle) .....	100
3.4.2.1 Allgemeine Bemerkungen zum Absorptionsverhalten konjugierter Oligomere und Polymere .....	100
3.4.2.2 Absorptionsmaxima der D-A-substituierten OPVs .....	102
3.4.2.3 Solvatochrome Eigenschaften der DA-OPVs .....	107
3.4.2.4 UV/Vis-Absorptionsverhalten der OPVs bei Protonierung .....	109
3.4.2.5 Bandenformanalyse und Bestimmung der Oszillatorstärke .....	111
3.4.2.6 Fluoreszenzmessungen der D-A-substituierten OPVs .....	115
3.5 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM) .....	118

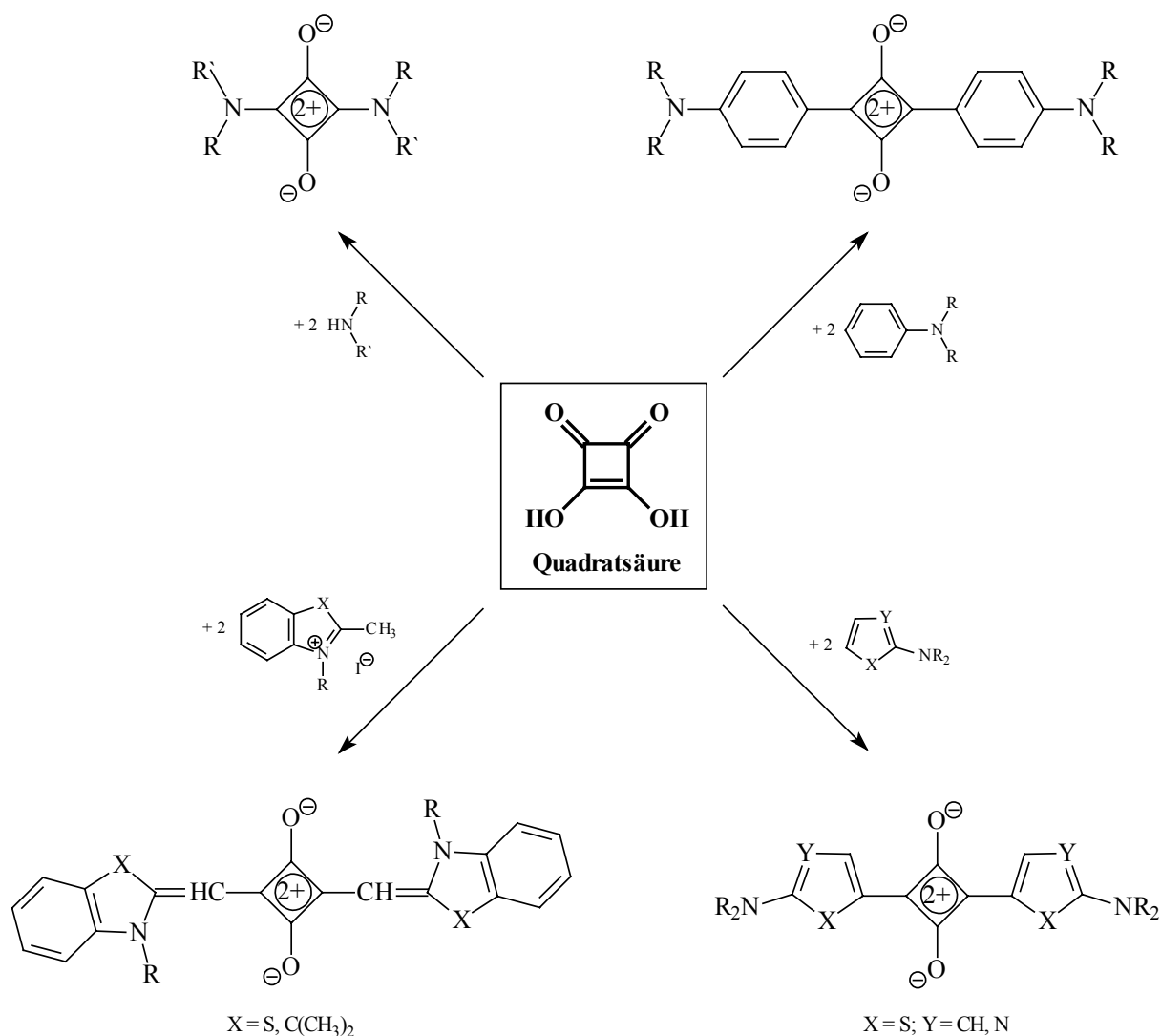
3.6 Semiempirische Molekülberechnungen .....	125
3.6.1 Theoretische Grundlagen der semiempirischen Quantenmechanik .....	125
3.6.2 Semiempirische Rechnungen unterschiedlich substituierter OPVs .....	128
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>137</b>
<b>5. Experimenteller Teil .....</b>	<b>144</b>
5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	145
5.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Bouveault-Reaktion .....	145
5.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Horner-Reaktion .....	145
5.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Methyletherspaltung mit Bortribromid ...	146
5.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Palladium-katalysierte Allyletherspaltung .....	146
5.1.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Squaraine .....	146
5.2 Synthese der Oligo(phenylvinylene) <i>OPV[n]Acc</i> .....	147
5.2.1 Synthese der Phosphonate .....	147
5.2.2 Formylsubstituierte Systeme <i>OPV[n]CHO</i> .....	148
5.2.3 Nitrosubstituierte Systeme <i>OPV[n]NO<sub>2</sub></i> .....	150
5.2.4 Cyanosubstituierte Systeme <i>OPV[n]CN</i> .....	156
5.2.5 Donorsubstituierte Systeme <i>OPV[n]H</i> .....	160
5.3 Synthese der Resorcine .....	163
5.3.1 Synthese der unsubstituierten Systeme .....	163
5.3.2 Synthese der propoxysubstituierten Verbindungen .....	167
5.3.3 Synthese der hexylsubstituierten Verbindungen .....	168
5.3.4 Synthese der Bis-, Tris- und Tetrakisresorcine .....	190
5.4 Synthese der unsymmetrischen Squaraine .....	198
5.4.1 Synthese der Semiquadratsäure .....	198
5.4.2 Synthese der unsymmetrischen Squaraine mit einer Squarylium-Einheit .....	200
5.4.3 Synthese der Bis-, Tris- und Tetrakissquaraine .....	205
5.5 Synthese der symmetrischen Squaraine .....	211
5.6 Nebenprodukte .....	216
<b>6. Anhang .....</b>	<b>218</b>
6.1 Spezifikationen der semiempirischen Molekülberechnungen .....	218
6.2 VB-Modell zur Herleitung des Resonanzparameters $c^2$ .....	218
6.3 Abkürzungen und wichtige physikalische Größen .....	219
<b>7. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>222</b>



# 1. Einleitung

## 1.1 Allgemeines und Historisches

*Squaraine* sind 1,3-Dikondensationsprodukte der *Quadratsäure* mit nucleophilen Verbindungen, die sich durch eine Cyclobutenium-1,3-diolatstruktur auszeichnen. Als Nucleophile können z.B. primäre und sekundäre Amine, elektronenreiche aromatische und heteroaromatische Verbindungen oder auch Heteroaromaten mit einer aktivierten Methylgruppe dienen. Abb. 1.1 zeigt einige Beispiele für derartige Squarainsynthesen:



**Abb. 1.1:** Herstellung von Squarainen aus Quadratsäure und verschiedenen Nucleophilen

Die ersten in der Literatur erwähnten Squaraine wurden 1965 von Treibs und Jacob synthetisiert <sup>[1]</sup>. Diese kondensierten Quadratsäure mit substituierten Pyrrolen und erhielten

tieffarbige Verbindungen mit hoher thermischer Beständigkeit. In der Folgezeit wurde durch Variation des Nucleophils eine Vielzahl weiterer Squaraine hergestellt, in der Literatur sind mehrere Übersichtsartikel <sup>[2-6]</sup> zur Synthese und den Eigenschaften der Squaraine erschienen. Da die Nomenklatur der Squaraine in der Literatur uneinheitlich war, schlug A. H. Schmidt für diese Substanzklasse 1980 den Namen "*Squaraine*" (aus dem Deutschen von: Quadrain) vor, der sich aus dem Namen der *Quadratsäure* und dem zwitterionischen Charakter (*Betain*) der Verbindungen zusammensetzt <sup>[2]</sup>. Diese Nomenklatur hat sich ihrer Einfachheit wegen durchgesetzt.

Die in Abb. 1.1 gezeigten Squaraine werden aufgrund ihres symmetrischen Aufbaus als *symmetrische* Squaraine bezeichnet. Als *unsymmetrische* Squaraine bezeichnet man Quadratsäurederivate, die in der 1- und 3-Position unterschiedliche Substituenten tragen. Die erste gezielte Synthese unsymmetrischer Squaraine gelang 1968 ebenfalls Treibs und Jacob, die aus 2,4-Dimethylpyrrol und Quadratsäurediethylester ein Monokondensationsprodukt erhielten, das sich unter sauren Bedingungen zu einem 3-Hydroxycyclobutendion-Derivat (*Semiquadratsäure*) verseifen ließ <sup>[7]</sup>. Diese pyrrolsubstituierte Semiquadratsäure konnte mit einem weiteren Äquivalent eines anderen Nucleophils zu unsymmetrischen Squarainen umgesetzt werden (siehe Abb. 2.16 in Kap. 2.3.1).

## 1.2 Anwendungspotential der Squaraine

Ursprünglich setzte man Squaraine als Sensibilisatoren für ZnO-Photoleiter ein <sup>[8]</sup>. Während der Energiekrise in den 70er Jahren - auf der Suche nach Materialien für die Konversion von Sonnenenergie in Solarzellen - wurden Squaraine hinsichtlich ihrer Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Solartechnik untersucht <sup>[9]</sup>. Champ und Shattuck (IBM) konnten 1974 zeigen, daß sich Squaraine als photoleitende Materialien eignen <sup>[10]</sup>. Dies machte die Squaraine auch für eine Anwendung in der Xerographie interessant <sup>[4]</sup>. Ihre intensive Absorption im nahen Infrarotbereich ermöglicht darüber hinaus den Einsatz in optischen Speichermedien <sup>[11]</sup> bzw. als Laserfarbstoffe <sup>[12]</sup>. Weitere Anwendungsgebiete besitzen Squaraine als Fluoreszenzfarbstoffe in der DNA-Sequenzanalyse <sup>[13]</sup> sowie als Materialien für die Nichtlineare Optik (NLO) <sup>[14]</sup>. Neueste Untersuchungen auf dem Gebiet der Squarainforschung stellen eine Anwendung von Squarainen in optischen Schaltelementen in Aussicht, die für eine schnelle Datenübertragung in der Photonik benötigt werden <sup>[15]</sup>. Im Folgenden sollen zwei wichtige Anwendungsbereiche näher vorgestellt werden:

### ◆ Squaraine in der Xerographie

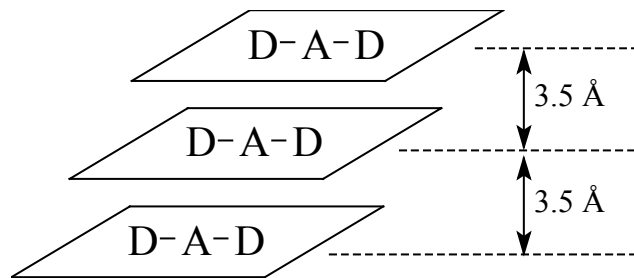
Der Begriff Xerographie stammt aus dem Griechischen und bedeutet wörtlich übersetzt "trockenes Schreiben". Der xerographische Prozeß, welcher in jedem gewöhnlichen Photokopierapparat zur Anwendung kommt, besteht im wesentlichen aus vier Schritten:

- 1.) Ein photoleitendes Material, welches auf ein metallisches Substrat aufgebracht ist, wird im Dunkeln aufgeladen.
- 2.) Das Original wird mit einer Lichtquelle belichtet und dessen Abbild auf die Oberfläche des photoleitenden Materials projiziert. Lichtdurchlässige Bereiche auf dem Original erzeugen durch die Projektion eine Photoentladung auf dem Photoleiter, dementsprechend lassen die lichtundurchlässigen Bereiche den Photoleiter unverändert.
- 3.) Das auf diese Weise photogenerierte elektrostatische Bild wird mit einem Toner entwickelt.
- 4.) Das mit Toner entwickelte Bild wird auf Papier übertragen und der Toner durch Erhitzen auf dem Papier fixiert.

Der Erfinder der Xerographie, Chester Carlson, nannte seine Entdeckung "Elektrophotographie". Er benutzte als photoleitende Materialien dünne Schichten aus Schwefel und Anthracen, die auf Zinkplatten als Substrat aufgebracht waren. Später verwendete man als Photoleiter 10-50 µm dicke Schichten von Selen auf einem Aluminium-Substrat, da Selen eine wesentlich bessere Quantenausbeute aufweist. Selen besitzt jedoch nur bis ca. 550 nm eine ausreichende Photosensitivität, so daß die Anwendung auf den sichtbaren Bereich des Spektrums beschränkt ist. Im digitalen Zeitalter der Xerographie benötigt man auch photoleitende Materialien, die im nahen IR-Bereich absorbieren, damit als Lichtquellen die einfach und billig herzustellenden GaAs-Diodenlaser eingesetzt werden können. Dadurch wurde in den letzten Jahren die Suche nach IR-sensitiven photoleitenden organischen Materialien stark intensiviert. Als Anforderungen für die technische Anwendung sollten entsprechende Substanzen über eine hohe Photosensibilität im nahen Infrarot (750-850 nm) sowie einen geringen Ladungsverlust im Dunkeln verfügen. Darüber hinaus muß das Material eine ausreichende Photostabilität besitzen, so daß mehrere 10000 Zyklen durchlaufen werden können.

Während gewöhnliche symmetrische und unsymmetrische Bis(aryl)squaraine in Lösung zwischen 550 und 650 nm absorbieren, besitzen sie im Festkörper aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten und der zentralen C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Einheit ein

breites und panchromatisches Absorptionsspektrum, welches sich bis ins nahe Infrarot erstreckt. Intermolekulare Wechselwirkungen konnten durch die Kristallstrukturen symmetrischer Bis(dialkylanilino)squaraine nachgewiesen werden <sup>[16]</sup>. Die Moleküle sind aufgrund ihres Donor-Acceptor-Donor-Charakters in Schichten so gegeneinander versetzt angeordnet, daß jeweils die Donor-Einheit eines Moleküls mit der Acceptor-Einheit eines zweiten Moleküls wechselwirkt. Der intermolekulare Abstand beträgt ca. 3.5 Å:



**Abb. 1.2:** Intermolekulare Wechselwirkung im Kristallverband von Squarainen

Das Absorptionsverhalten der Squaraine im Festkörper eignet sich daher hervorragend für den in der Xerographie erforderlichen Spektralbereich, wovon die Squarainforschung in den 80er Jahren beträchtlich profitierte. Loutfy et al. konnten zeigen, daß symmetrische Bis(dialkylanilino)squaraine (vgl. Abb. 1.1 rechts oben) als photoleitende Materialien in der Xerographie und in Laserdruckern eingesetzt werden können <sup>[17]</sup>. Intensive Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit von Squarainen führten auch Law et al. durch, wobei sich herausstellte, daß unsymmetrische Squaraine ebenfalls hervorragend als Photoleiter geeignet sind und zum Teil sogar verbesserte Photosensitivitäten aufweisen <sup>[4]</sup>.

#### ◆ Squaraine in der nichtlinearen Optik (NLO)

Die nichtlineare Optik hat grundlegende Bedeutung beim Übergang von der Mikroelektronik zur Photonik, der gegenwärtig stattfindet und sich in den nächsten Jahren fortsetzen wird. Im Gegensatz zur linearen (oder klassischen) Optik, sind die optischen Eigenschaften eines Materials, z.B. der Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge des verwendeten Lichts nicht reine Materialkonstanten. Bei großen Feldstärken sind sie zusätzlich von der Intensität des einfallenden Lichts abhängig. Erst mit der Entwicklung des Lasers wurden die dazu notwendigen Feldstärken realisiert, so daß die Untersuchung der nichtlinear-optischen Eigenschaften geeigneter Materialien ermöglicht wurde und deren Potential für zahlreiche neue Anwendungen in der optischen Signalverarbeitung genutzt werden konnte <sup>[18]</sup>.

Bei der Ausbreitung von Licht durch ein transparentes Dielektrikum findet eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen des Materials und dem elektrischen Feld  $E$  des Lichts statt, die zu einer nahezu momentanen Verschiebung der Elektronendichte in den Molekülen führt. Diese Polarisierung induziert ein molekulares Dipolmoment  $\mu_i$ , dessen Betrag bei geringen Feldstärken dem Betrag des Feldes proportional ist. Aus dieser Proportionalität ergibt sich eine (Material-)Kenngröße, die lineare molekulare Polarisierbarkeit  $\alpha$ :

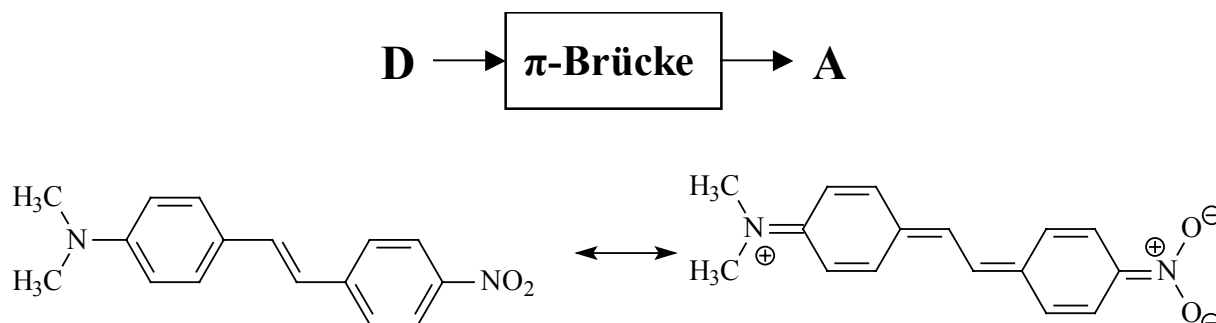
$$\mu_i = \alpha \cdot E \quad (1)$$

Wird zur Anregung intensives Laserlicht verwendet, folgt die Auslenkung der Elektronen jedoch nicht mehr linear zu  $E$ ; der induzierte Dipol kann durch eine Taylor-Entwicklung veranschaulicht werden. Für das Molekül gilt dann:

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

Die Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$  werden als Hyperpolarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung bezeichnet. Sie sind, verglichen mit  $\alpha$ , um ca. 10 bzw. 17 Größenordnungen kleiner und werden erst bei Feldstärken  $> 10^3$  V/cm relevant.

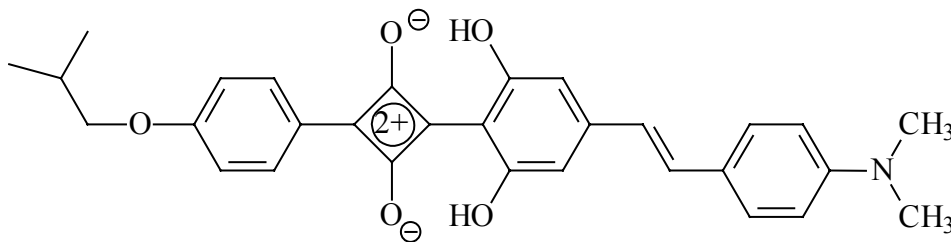
Prototyp eines nichtlinear-optischen Chromophors ist z.B. 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (**DANS**)<sup>[19]</sup>, das in Abb. 1.3 gezeigt ist. Es besteht aus einem Elektronendonator (D) und einem Elektronenacceptor (A), die über ein konjugiertes  $\pi$ -System miteinander verknüpft sind:



**Abb. 1.3:** Aufbau eines typischen NLO-Chromophors

Durch Variation der "Stärke der Substituenten", in der Praxis vor allem die des Elektronenacceptors, und Variation der  $\pi$ -Brücke hinsichtlich Länge des Systems und der Polarisierbarkeit, lassen sich neue, effiziente Chromophore mit großen Werten der Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta$  und  $\gamma$  entwickeln. Dazu sind in jüngster Zeit einige Ansätze entwickelt worden, die das Phänomen der Hyperpolarisierbarkeit organischer Verbindungen mit molekularen Parametern oder Strukturelementen verknüpfen. Ein Beispiel hierfür ist das Konzept der Bindungslängen-Alternanz (BLA), das von Marder entwickelt wurde <sup>[20]</sup>.

Da aus Symmetriebetrachtungen hervorgeht, daß die Hyperpolarisierbarkeiten ungerader Ordnung für zentrosymmetrische Moleküle Null sind, wurden speziell für diesen Zweck einige unsymmetrische Squaraine entwickelt und auf ihre NLO-Aktivität untersucht. Marder et al. konnten ein unsymmetrisches Squarain synthetisieren, welches einen Wert für  $\beta$  einnimmt, der 8 mal so groß wie der für **DANS** ist und ein positives Vorzeichen besitzt <sup>[21]</sup>:

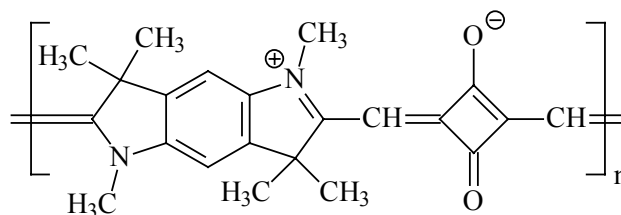
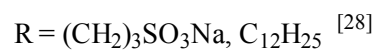
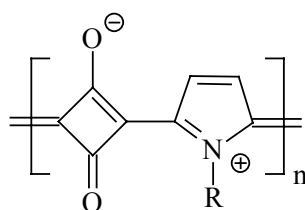
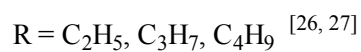
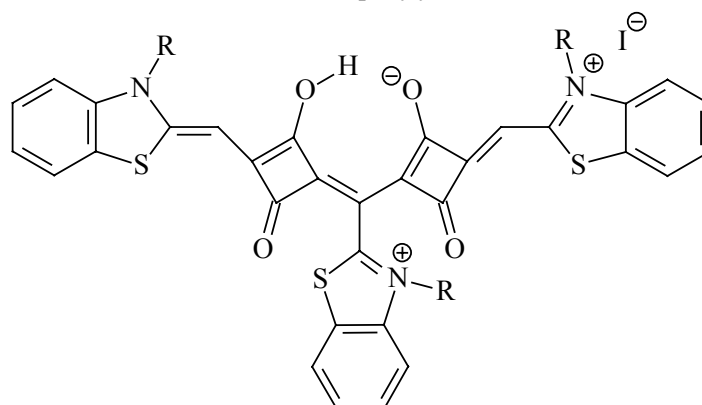
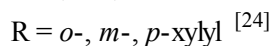
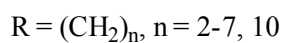
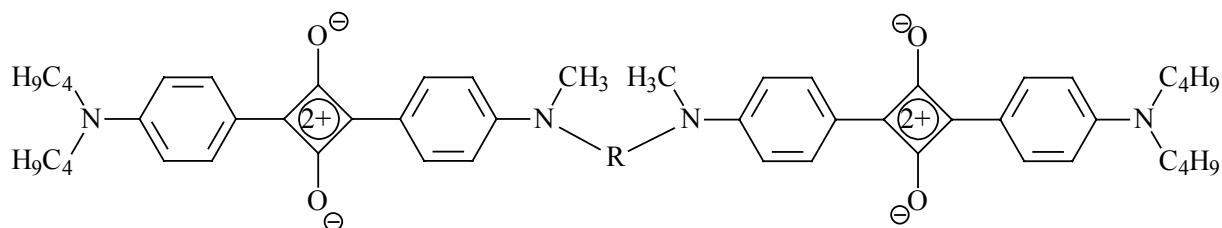


**Abb. 1.4:** Unsymmetrisches Squarain mit hoher NLO-Aktivität

Es zeigte sich jedoch, daß auch zentrosymmetrische Squaraine große Werte für  $\beta$  besitzen können, wenn die Symmetrie des Materials durch Ausrichtung der Moleküle z.B. in Langmuir-Blodgett-Filmen (LB) oder durch intermolekulare Wechselwirkung im Festkörper aufgehoben wird <sup>[22]</sup>. NLO-Messungen an Squarainen haben darüber hinaus gezeigt, daß diese beträchtliche Werte für die Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung  $\gamma$  aufweisen <sup>[23]</sup>, womit sich die Squaraine als ideale Kandidaten für die Anwendung in der nichtlinearen Optik anbieten. Sie verfügen über eine langwellige, intensive Absorption mit ausgeprägtem charge-transfer-Charakter, d.h. einer großen Differenz der Dipolmomente von Grundzustand und angeregtem Zustand. Über die Variation der Elektronendonoren und des dem Chromophor zugrunde liegenden  $\pi$ -Gerüsts sollten sich unter Beachtung der etablierten BLA-Theorie maßgeschneiderte Verbindungen für die technische Verwendung darstellen lassen.

### 1.3 Oligo- und Polysquaraine

In der Literatur sind in den letzten Jahren verschiedentlich Synthesen und Eigenschaftsuntersuchungen von Oligo- und Polysquarainen erschienen. Abb. 1.5 zeigt eine Übersicht über solche Oligo- und Polysquaraine:



[29]

Abb. 1.5: Literaturbekannte Bis-, Oligo- und Polysquaraine

Law und Whitten <sup>[24]</sup> synthetisierten eine Reihe nichtkonjugierter Bissquaraine, die über Oligomethylenbrücken bzw. Xylylspacer miteinander verknüpft sind (Abb. 1.5 oben). Die Verbindungen zeigten, verglichen mit dem analogen Monosquarain, ein Absorptionsspektrum, das in zwei Maxima aufgespaltet ist, wobei der Abstand der beiden Maxima mit zunehmender Länge des Spacers geringer wird. Bei der Verbindung mit 10 Methylengruppen als Spacer, dem längsten Glied in der Reihe, verschwindet die Aufspaltung und das Absorptionsspektrum entspricht wieder dem monomeren Squarain. Die Autoren vermuteten daher, daß die Verbindungen mit kurzem Alkylspacer in einer gestreckten Form vorliegen und J-Aggregate <sup>[25]</sup> ausbilden (intermolekulare Wechselwirkung, die eine langwellige Verschiebung der Absorption hervorruft), während sich die Bissquaraine bei Verlängerung der Alkylkette in eine gefaltete Form begeben, so daß eine intramolekulare Wechselwirkung der beiden Chromophoreinheiten stattfinden kann. Monte-Carlo-Simulationen, mit denen die Energien der Grundzustandsgeometrien berechnet wurden, bestätigten diese Vermutung.

Ein kationisches Bissquarain mit Benzothiazoliumeinheiten wurde von Nakazumi et al. <sup>[26]</sup> beschrieben (Abb. 1.5, zweite Struktur von oben). Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß dieses eine nahezu planare Polymethinstruktur besitzt, was dessen extrem langwellige Absorption erklärt. Der mittlere Benzothiazoliumring ist aus der Ebene herausgedreht und beteiligt sich nicht an der Konjugation. Die Arbeitsgruppe um Das <sup>[27]</sup> fand, daß dieses Chromophor eine starke pH-Abhängigkeit seines Absorptionsspektrums aufweist und zur Komplexierung von Schwermetall-Kationen geeignet ist.

Oligosquaraine mit Molekülmassen  $\geq 2000$  <sup>[28]</sup> sowie Polysquaraine <sup>[29]</sup> (Abb. 1.5 unten) wurden von anderen Arbeitsgruppen untersucht. Polysquaraine sollten durch ihre alternierende Donor-Acceptor-Struktur eine verringerte Bandlücke aufweisen, wodurch sich die Leitfähigkeit dieser Verbindungen im Vergleich zu anderen konjugierten Polymeren verbessern müßte. In diesem Zusammenhang wurden auch einige ab initio- sowie semiempirische quantenmechanische Rechnungen an verschiedenen Polysquarainen durchgeführt <sup>[30]</sup>. Tatsächlich zeigten die von Ajayaghosh et al. <sup>[28]</sup> synthetisierten Copolymere aus Quadratsäure und N-Alkylpyrrolen gute Leitfähigkeiten, die sich durch Dotierung mit Iod oder LiCl noch beträchtlich steigern ließen. Das macht diese Verbindungsklasse auch für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen interessant.



## 1.4 Stilbenoide Verbindungen

Aus Stilbeneinheiten aufgebaute Systeme nennt man *stilbenoide* Verbindungen. Zu diesen zählen z.B. Oligo(phenylenvinyl)en (*OPV*), Poly(phenylenvinyl)en (*PPV*) oder auch Oligostyrylarene:

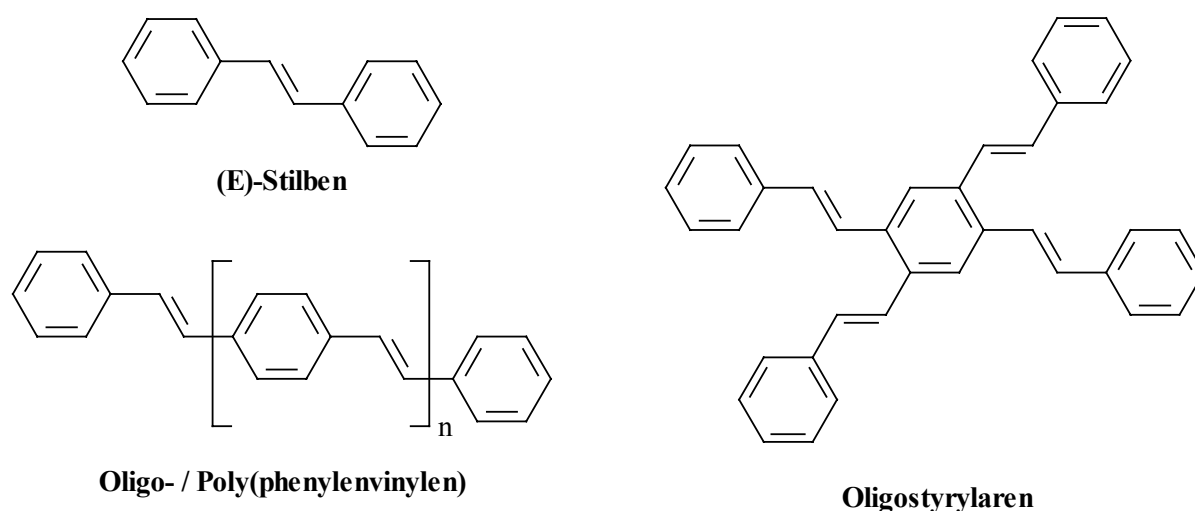


Abb. 1.6: Verschiedene Klassen stilbenoider Verbindungen

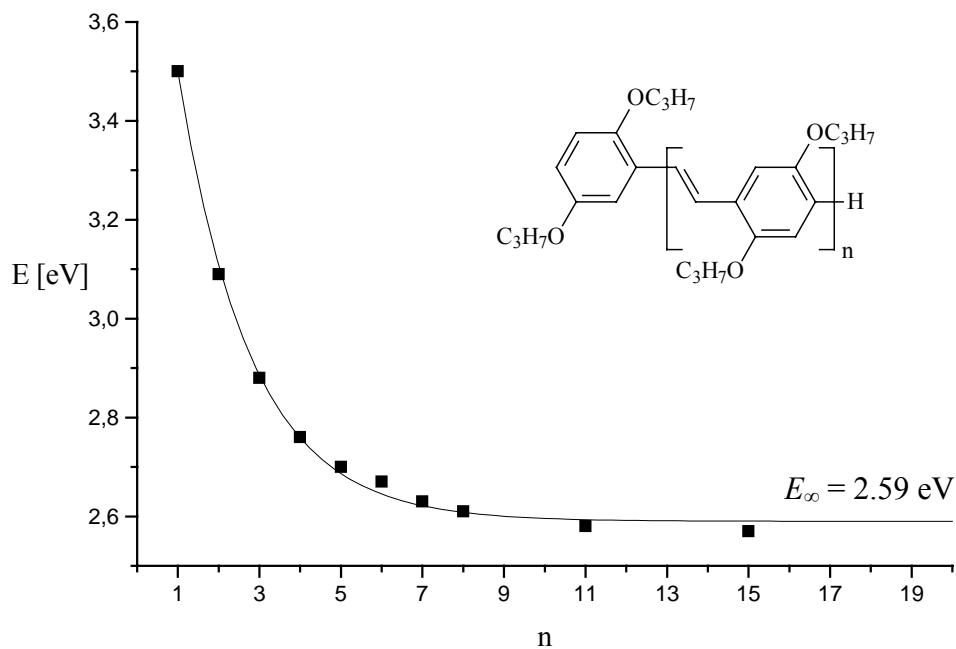
Die Substanzklasse der Stilbene besitzt interessante photochemische und photophysikalische Eigenschaften<sup>[31]</sup>. Stilbenoide Verbindungen werden als optische Aufheller, Laserfarbstoffe, Photoleiter, Photoresists und zur optischen Datenspeicherung eingesetzt.

Konjugierte, stilbenoide Verbindungen wie die Oligo(phenylenvinyl)en haben in den letzten Jahren ein zunehmendes materialwissenschaftliches Interesse hervorgerufen. Sie dienen nicht nur als Modellsubstanzen für entsprechende Polymere, sondern haben als optische und elektrooptische Materialien selbst an Bedeutung gewonnen<sup>[32]</sup>. Organische LED's sind ihr bevorzugtes Anwendungsgebiet. Eine häufig untersuchte Struktur-Eigenschaftsbeziehung  $\pi$ -konjugierter Oligomere und Polymere ist die effektive Konjugationslänge (EKL)<sup>[33]</sup>. Diese beschreibt die Anzahl an Wiederholungseinheiten, bei der sich die langwellige Absorption (oder Fluoreszenz) eines konjugierten Systems nicht mehr ändert. Kennt man die EKL eines konjugierten Oligomers, lassen sich Rückschlüsse auf ein entsprechendes konjugiertes Polymer ziehen, um z.B. die Eigenschaften noch nicht synthetisierter Polymere vorherzusagen, oder um in bekannten Polymeren die Häufigkeit von Strukturfehlern zu bestimmen.

Durch einen Algorithmus auf der Basis exponentieller Funktionen konnte in unserem Arbeitskreis eine Reihe 2,5-dipropoxysubstituierter Oligo(phenylenvinylene) von U. Stalmach angepaßt werden<sup>[32, 34]</sup>.

$$E(n) = E_{\infty} + (E_1 - E_{\infty}) \cdot e^{-a \cdot (n-1)} \quad (3)$$

In Gleichung (3) gibt  $E(n)$  die Energie des Elektronenübergangs des Oligomers mit  $n$  Wiederholungseinheiten an.  $E_1$  ist die Energie des Elektronenübergangs des Anfangsgliedes in der Reihe ( $n = 1$ ),  $E_{\infty}$  entspricht der Energie des Elektronenübergangs mit unendlich vielen Repetiereinheiten. Da man die Energien  $E(n)$  in einer Reihe von Oligomeren experimentell bestimmen kann, liefert  $\lim_{n \rightarrow \infty} E(n)$  für  $n \rightarrow \infty$  den extrapolierten Wert  $E_{\infty}$ , woraus sich dann auch die EKL berechnen läßt. Die Variable  $a$  ist dabei ein Maß dafür, wie schnell der Konvergenzwert erreicht wird. Für die propoxysubstituierten OPVs ergibt sich damit eine EKL von 11 Repetiereinheiten:

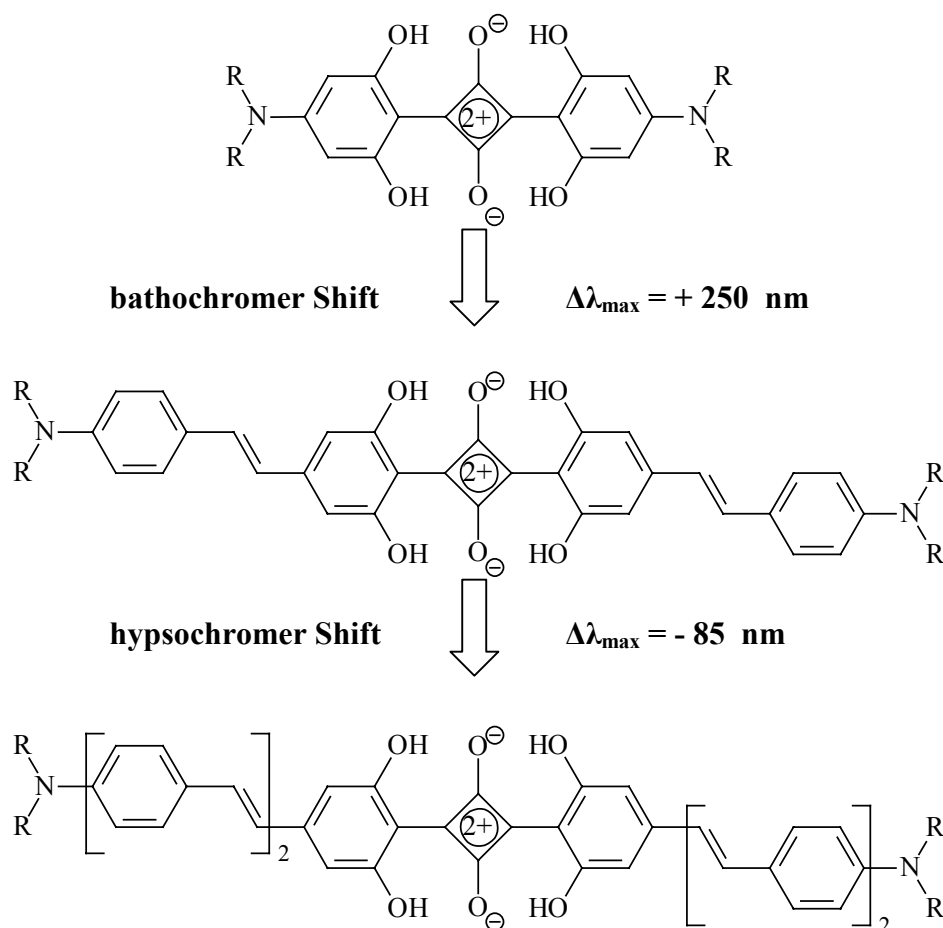


**Abb. 1.7:** Bestimmung der EKL an einer Oligomerenreihe von U. Stalmach

Inzwischen konnte der Algorithmus aus Gleichung (3) auf viele sehr unterschiedliche  $\pi$ -konjugierte Oligomere und Polymere angewandt werden. In den meisten Fällen lassen sich die experimentellen Werte sehr gut auf vergleichbare Polymersysteme extrapolieren.

## 1.5 Zielsetzung und Problemstellung

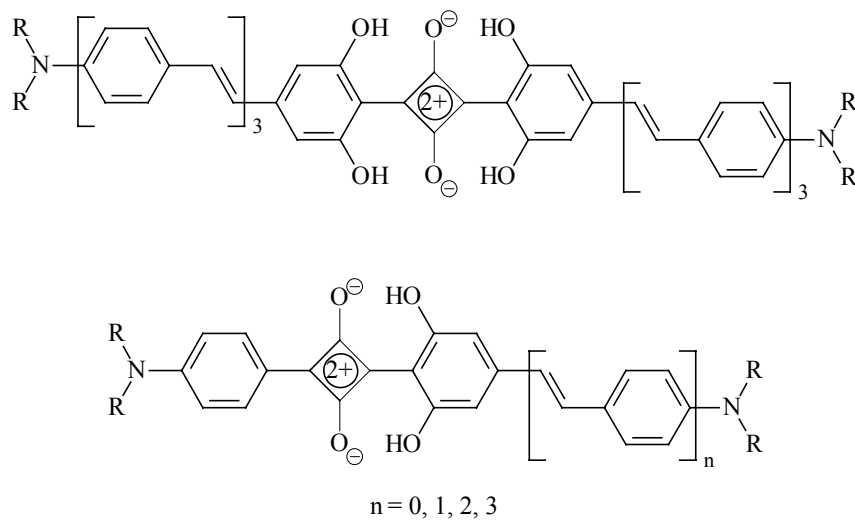
Vorangehende Arbeiten in unserem Arbeitskreis von U. Dullweber<sup>[35]</sup> und R. Petermann<sup>[36]</sup> sowie die Ergebnisse meiner Diplomarbeit hatten gezeigt, daß sich durch die Verknüpfung stilbenoider Gerüste mit dem Squarain-Chromophor neuartige Materialien mit interessanten Eigenschaften gewinnen lassen. So konnte beim Übergang von symmetrischen Bis(aryl)squarainen zu analogen Bis(stilbenyl)squarainen eine extrem langwellige Verschiebung (bathochromer Shift) des Absorptionsmaximums um bis zu 250 nm beobachtet werden. Eine Verlängerung der  $\pi$ -Konjugation um eine weitere Styryleinheit führte dann jedoch überraschenderweise zu einer kurzwelligen Verschiebung (hypsochromer Shift) des Absorptionsmaximums:



**Abb. 1.8:** Verlängerung der Konjugation in symmetrischen Bis(dialkylanilino)squarainen

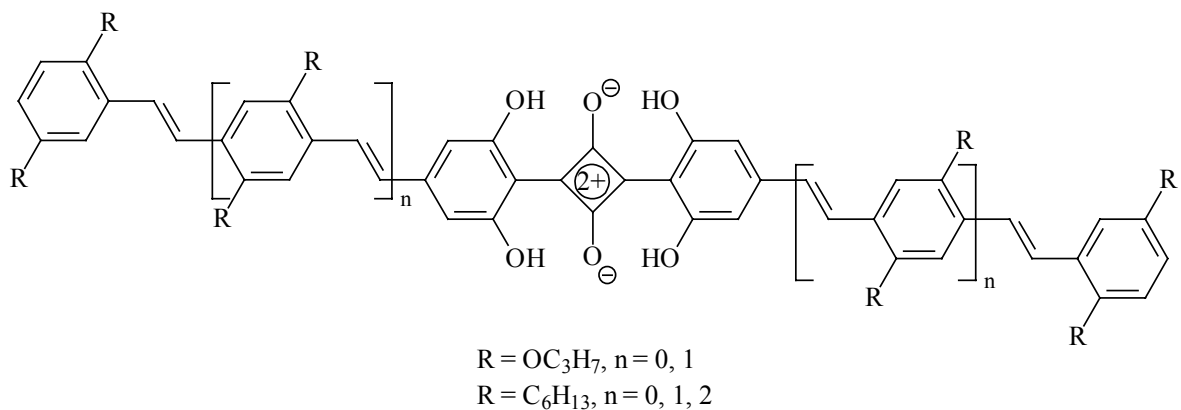
Beide Effekte waren unerwartet. Zum einen hatten semiempirische Rechnungen an Bis(dialkylanilino)squarainen<sup>[37]</sup> vorhergesagt, daß der langwellige Elektronenübergang weitestgehend auf den zentralen Vierring beschränkt ist und eine Verlängerung der

Konjugation in den Substituenten somit keine große Rolle spielen sollte. Zum anderen hätte man bei weiterer Verlängerung des stilbenoiden Systems analog zu den OPVs mit einem zusätzlichen bathochromen Shift und nicht mit einer kurzwelligen Verschiebung gerechnet. Um diesen Effekt zu bestätigen, soll in vorliegender Arbeit zunächst das um eine weitere Phenylvinyleneinheit verlängerte Squarain hergestellt und hinsichtlich seines Absorptionsverhaltens untersucht werden. Des Weiteren soll eine Reihe analoger, unsymmetrischer Squaraine synthetisiert werden, um zu überprüfen, ob und auf welche Weise sich die gefundenen Effekte bei unsymmetrischer Substitution wiederfinden:



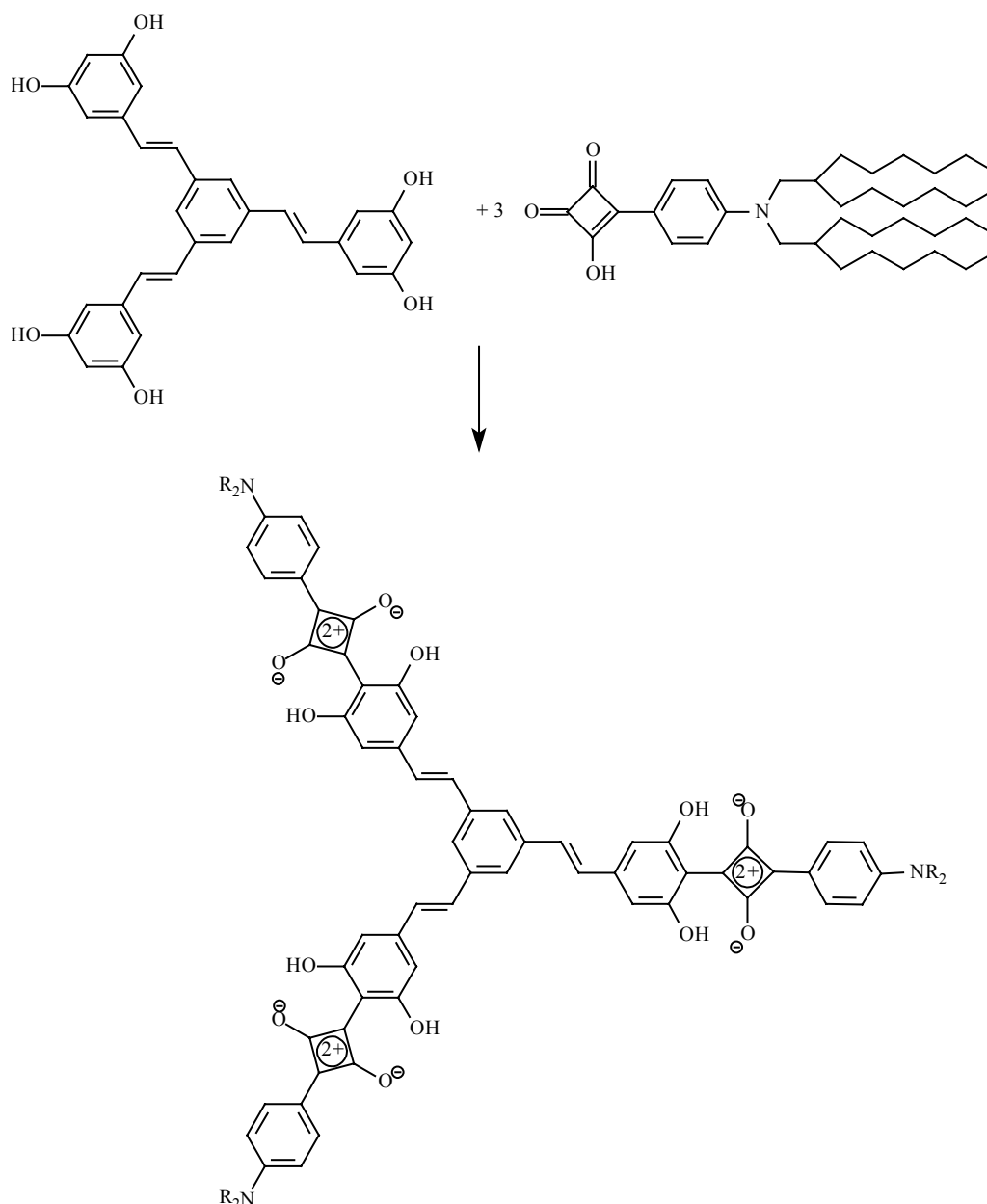
**Abb. 1.9:** Symmetrische und unsymmetrische Zielstrukturen

Da untersucht werden soll, in wie weit die terminale Dialkylaminosubstitution das Absorptionsverhalten der Squaraine beeinflusst, wird eine Reihe symmetrischer Squaraine hergestellt, deren stilbenoides Gerüst lediglich mit 2,5-Dipropoxy- bzw. 2,5-Dihexylsubstituenten versehen ist:



**Abb. 1.10:** Symmetrische stilbenoide Squaraine mit 2,5-Disubstitutionsmuster

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist die Synthese stilbenoider Oligosquaraine. Als nucleophile Reaktionspartner werden dabei verschiedene, von U. Dullweber beschriebene, Oligoresorcine <sup>[35]</sup> eingesetzt, die über ein Oligostyrylarengerüst verfügen. Um eine ausreichende Löslichkeit der Zielstrukturen zu gewährleisten, sollen diese mit flexiblen, verzweigten Alkylresten ausgestattet sein:



**Abb. 1.11:** Beispiel für eine Oligosquarainsynthese

Diese Verbindungen sollten aufgrund ihrer multiplen Chromophore intensive Absorptionen aufweisen, die sich aufgrund der Konjugation über das stilbenoide Gerüst, bis ins nahe IR erstrecken sollten. Das Absorptionsverhalten wird dabei in Abhängigkeit von der Art der vorhandenen Konjugation und hinsichtlich der Möglichkeit zur Ausbildung intramolekularer

Wechselwirkungen untersucht werden.

Da es sich bei den oben gezeigten Squarainen um Donor-Acceptor-Donor-Verbindungen (DAD) handelt, die über ein konjugiertes  $\pi$ -System verfügen (vgl. Abb. 1.3), sollen als einfachere D-A-Modellverbindungen eine Reihe von Oligo(phenylenvinyl)en mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution synthetisiert und untersucht werden:

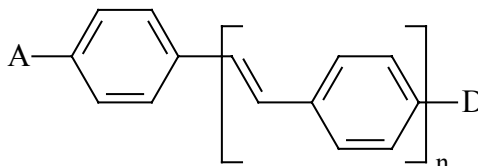


Abb. 1.12: Donor-Acceptor-substituierte OPVs

Als starke Acceptorfunktionen A sollen dabei Nitro-, Cyano- und Formylgruppen eingeführt werden, als Donorfunktion D wird - auch aufgrund ihrer löslichkeitsvermittelnden Wirkung - die Bis(2-hexyloctyl)aminogruppe eingesetzt. Die elektronischen Eigenschaften dieser Donor-Acceptor-Verbindungen sollen systematisch untersucht und mit dem Verhalten der Squaraine verglichen werden. Es soll festgestellt werden, ob eine Konjugationserweiterung bei push-pull-substituierten Verbindungen generell zu einer bathochromen und danach hypsochromen Verschiebung führt.

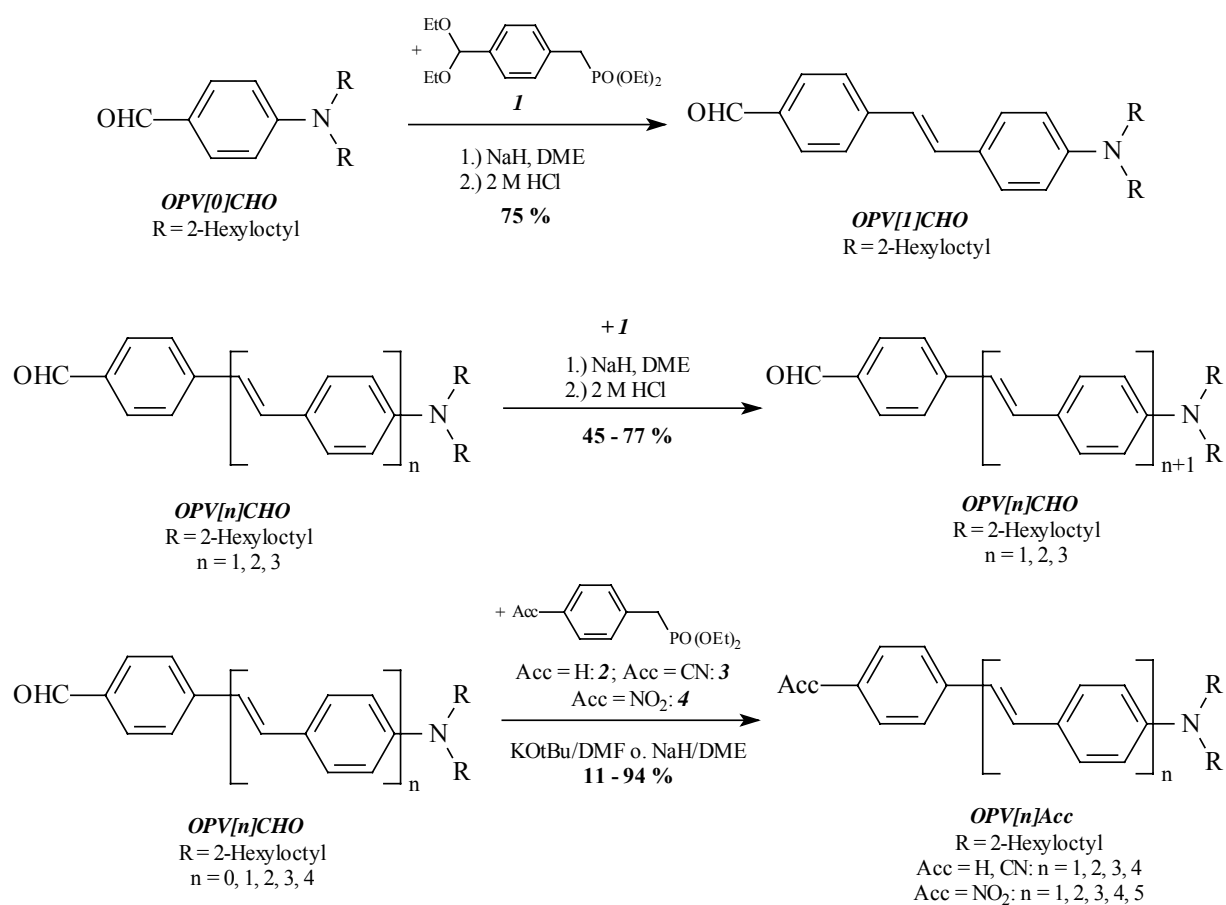
An die Synthesen aller in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen werden folgende Ansprüche gestellt:

- ◆ die Herstellung der Reihen soll - so weit möglich - auf konvergenten Syntheserouten erfolgen
- ◆ beim Aufbau der stilbenoiden Gerüste soll Konfigurationsreinheit gewährleistet sein: die Doppelbindungsknüpfung erfolgt über Wittig-Horner-Olefinierung <sup>[38]</sup> oder Heck-Reaktion <sup>[39]</sup>
- ◆ zur besseren Löslichkeit der Zielstrukturen sollen Alkylreste, insbesondere voluminöse 2-Hexyloctylreste eingeführt werden
- ◆ für die Kondensationsreaktionen mit Quadratsäure oder Semiquadratsäuren sollen stilbenoide Verbindungen mit ausreichender Nucleophilie eingesetzt werden: die Nucleophilie wird durch Hydroxygruppen in *o*-Position zur Verknüpfungsposition erhöht (Resorcinstruktur) <sup>[35,36]</sup>

## 2. Synthesen

### 2.1 Synthese Donor-Acceptor-substituierter Oligo(phenylenvinylene) (OPV) mit unterschiedlichen Acceptorgruppen

Die Herstellung der Oligo(phenylenvinylene) (OPV) erfolgt in einer konvergenten, stereoselektiven Synthesestrategie ausgehend von wenigen Synthesebausteinen. Das Synthesekonzept ist in Abb. 2.1 dargestellt:



**Abb. 2.1:** Herstellung der donorsubstituierten OPVs mit verschiedenem Acceptor Acc

Als Schlüsselbaustein dient der in *para*-Stellung bis(2-hexyloctyl)aminosubstituierte Benzaldehyd **OPV[0]CHO** (Herstellung siehe Abb.2.2). Dieser wird mit dem als Verlängerungsbaustein dienenden Phosphonat **1** <sup>[40]</sup>, dessen *p*-Formylgruppe mit einer einfachen Schutzgruppentechnik geschützt ist, in einer Wittig-Horner-Reaktion mit anschließender saurer Aufarbeitung zu dem um eine Phenylenvinylene-Einheit verlängerten Aldehyd **OPV[1]CHO** umgesetzt. Aus diesem kann in analoger Weise der um eine weitere

Repetiereinheit verlängerte Aldehyd **OPV[2]CHO** hergestellt werden. Auf gleichem Wege gelangt man schließlich zu den Aldehyden **OPV[3]CHO** und **OPV[4]CHO**. Aus den so erhaltenen Aldehyden lassen sich, ebenfalls mit Hilfe der Wittig-Horner-Reaktion und den entsprechenden Phosphonaten **2**, **3** und **4**<sup>1</sup>, die gewünschten Donor- bzw. Donor-Acceptor-substituierten Oligo(phenylenvinyl)en in mäßigen bis guten Ausbeuten synthetisieren. Alle in dieser Arbeit hergestellten OPVs tragen an der Aminofunktion 2-Hexyloctyl-Gruppen, um eine bessere Löslichkeit der Verbindungen zu gewährleisten.

In Tabelle 2.1 sind die Ausbeuten und Schmelzpunkte aller OPVs zusammengefaßt:

Verbindung	Anzahl der Repetiereinheiten <i>n</i>	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [° C]
<b>OPV[<i>n</i>]CHO</b>	1	75	viskoses Öl
	2	77	95-98
	3	45	160-165
	4	62	190-195
<b>OPV[<i>n</i>]H</b>	1	57	Öl
	2	36	viskoses Wachs
	3	38	156-158
	4	24	viskoses Wachs
<b>OPV[<i>n</i>]CN</b>	1	70	59-60
	2	57	101-103
	3	55	158-162
	4	24	> 240
<b>OPV[<i>n</i>]NO<sub>2</sub></b>	1	65	60-62
	2	94	92-94
	3	24	viskoses Wachs
	4	52	viskoses Wachs
	5	11	viskoses Wachs

**Tab. 2.1:** Ausbeuten und Schmelzpunkte der **OPV[*n*]Acc**

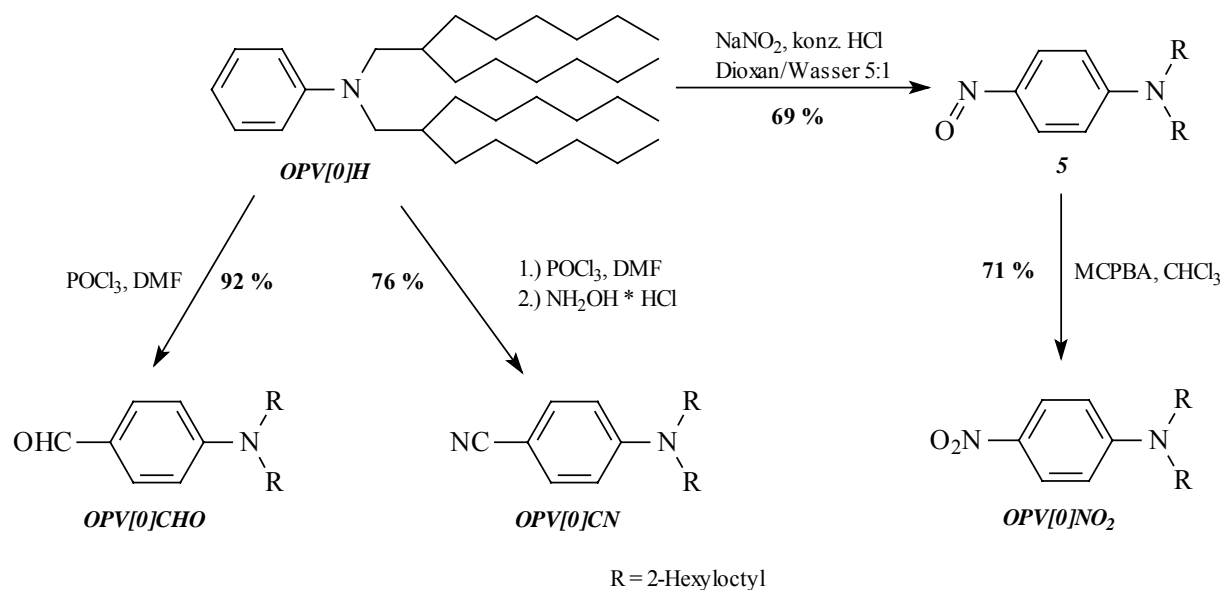
Wie anhand der Daten aus Tabelle 2.1 ersichtlich ist, sind die Ausbeuten für die längeren OPVs wesentlich schlechter als für die kürzeren Systeme. Dies läßt sich einerseits mit der z.T.

<sup>1</sup> Die Phosphonate werden in einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion aus den Benzylbromiden und Triethylphosphit erhalten<sup>[41]</sup>



geringeren Löslichkeit der höheren Verbindungen und der damit verbundenen langsameren Umsetzung (längere Reaktionszeiten, erhöhte Temperaturen) erklären, andererseits gestaltet sich die Reinigung der Rohprodukte bei den längeren OPVs schwieriger. Aufgrund der verzweigten Alkylketten an der Aminofunktion ist die Tendenz der hergestellten Verbindungen zur Kristallisation - mit Ausnahme der cyanosubstituierten Reihe - sehr gering, daher erhält man die Verbindungen oftmals nur noch als viskose Wachse. Die Löslichkeit ist für die Verbindungen mit  $n \leq 3$  ausreichend, um diese  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch zu charakterisieren. Die Verbindungen mit  $n = 4$  sind jedoch in chlorierten Lösungsmitteln nur noch mäßig löslich, so daß von diesen lediglich  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten werden können. Das nitrosobstituierte **OPV[5]NO<sub>2</sub>** läßt sich aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nur noch mittels FD-Massenspektrometrie, UV/Vis-Spektroskopie und IR-Spektroskopie charakterisieren. Anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller OPVs läßt sich erkennen, daß die Horner-Reaktion unter den gewählten Bedingungen nicht mehr als 5 % cis-Isomere liefert. Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie sind in Kapitel 3.3.1 zusammengefaßt.

Um die stilbenoiden Verbindungen mit ihren Benzol-Analoga vergleichen zu können, wurden, ausgehend von N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin **OPV[0]H**, die in *para*-Position cyano- bzw. nitrosobstituierten Dialkylaniline **OPV[0]CN** und **OPV[0]NO<sub>2</sub>** hergestellt. Ihre Synthese ist in Abbildung 2.2 veranschaulicht:



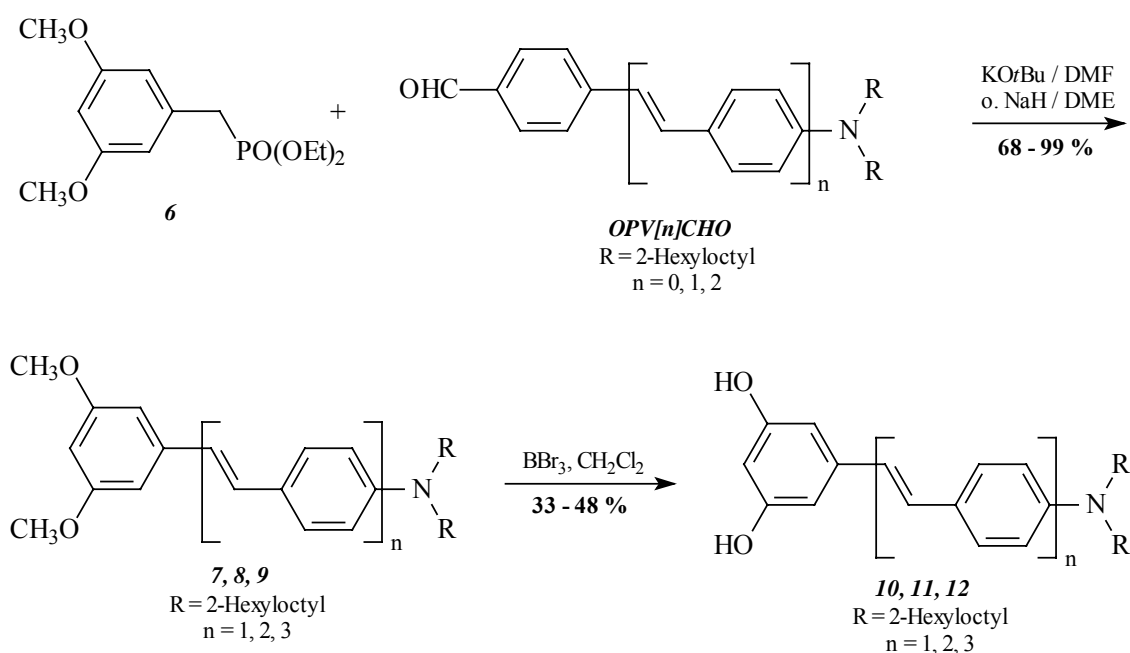
**Abb. 2.2:** N,N-Dialkylaniline mit Acceptorsubstitution in *para*-Position

Während sich in einer Vilsmeier-Reaktion <sup>[42]</sup> mit wässriger Aufarbeitung aus N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin **OPV[0]H** mit 92 % Ausbeute das als Synthesebaustein benötigte **OPV[0]CHO** <sup>[43]</sup> darstellen läßt, kann man in einer der Vilsmeier-Reaktion analogen Eintopfvariante nach Liebscher <sup>[44]</sup> mit guten Ausbeuten das cyano-substituierte **OPV[0]CN** herstellen. Bei dieser Variante wird die in situ gebildete Formylgruppe durch Hydroxylaminhydrochlorid zum entsprechenden Oxim umgesetzt, aus welchem sich durch Erhitzen unter Dehydratisierung das Nitril bildet. Für die Synthese des Nitroanilins stellt man zunächst, gemäß einer Organikumsvorschrift <sup>[45]</sup> mittels Natriumnitrit und konz. HCl, das *p*-Nitrosoanilin **5** her, welches sich dann mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum **OPV[0]NO<sub>2</sub>** oxidieren läßt. Eine direkte Nitrierung von **OPV[0]H** würde zur Bildung des *o*-Produkts bzw. der mehrfach nitrierten Verbindung führen.

## 2.2 Herstellung der Resorcine

### 2.2.1 Resorcine mit N,N-Dialkylaminosubstitution

In Anlehnung an das von R. Petermann <sup>[36b]</sup> synthetisierte stilbenoide Resorcin **10** mit N,N-Dialkylaminosubstitution wurden, ausgehend von den Aldehyden **OPV[1]CHO** und **OPV[2]CHO**, die um eine bzw. zwei Styryleinheiten verlängerten Resorcine **11** und **12** hergestellt. Ihre Synthese ist in Abbildung 2.3 zusammengefaßt:



**Abb. 2.3:** Synthese der Resorcine mit N,N-Dialkylaminosubstitution

Durch P-O-aktivierte Olefinierung werden die Aldehyde **OPV[n]CHO** mit dem Phosphonat **6**<sup>2</sup> in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den stilbenoiden Verbindungen **7-9** umgesetzt. Als Base verwendet man dabei KO<sup>t</sup>Bu oder NaH. Bei Verwendung von KO<sup>t</sup>Bu arbeitet man in DMF bei Raumtemperatur, bei Verwendung von NaH arbeitet man in DME unter Rückfluß. Die Abspaltung der Methylschutzgruppen erfolgt bei -20 °C mit BBr<sub>3</sub> in Dichlormethan als Lösungsmittel. Die Ausbeuten der Methyletherspaltungen sind, aufgrund der Bildung von Nebenprodukten, im allgemeinen niedrig. So konnte schon in meiner Diplomarbeit gezeigt werden, daß als Nebenprodukt bei der Synthese von Verbindung **II** ein Resorcin erhalten wird, bei dem neben den Methoxyfunktionen auch eine Alkylkette am Aminosubstituenten abgespalten wurde. Als weitere Nebenprodukte fallen außerdem die einfach entschützten Verbindungen an, die in einigen Fällen, trotz erneuter Zugabe von BBr<sub>3</sub> oder erhöhter Temperaturen, nicht zu den gewünschten Resorcinen weiterreagieren. Des weiteren sei erwähnt, daß die hergestellten Resorcine oxidationsempfindlich sind, was man schon anhand ihrer rötlich-braunen Farbe erkennen kann. Dies führt bei der meist notwendigen chromatographischen Aufarbeitung zu erheblichen Ausbeuteverlusten. Die Verunreinigungen spielen für die weitere Umsetzung der Resorcine in der Kondensationsreaktion mit der Quadratsäure bzw. der Semiquadratsäure jedoch keine Rolle und bewirken höchstens leichte Ausbeuteverluste.

Die Resorcine **II** und **12** konnten mittels IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR- Spektroskopie sowie FD-Massenspektrometrie charakterisiert werden, die Elementaranalyse liefert jedoch wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen keine zuverlässigen Werte. Charakteristisch für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Resorcine sind die Lagen der Signale der Protonen des 3,5-dihydroxysubstituierten Benzolrings bei höchstem Feld im aromatischen Bereich:  $\delta \approx 6.3$  (t, 1 H);  $\delta \approx 6.6$  (d, 2 H). Die Protonen des aminosubstituierten Benzolrings absorbieren bei  $\delta \approx 6.6$  und  $\delta \approx 7.4$  und zeigen das typische AA'BB'-Kopplungsmuster.

Abbildung 2.4 zeigt die Herstellung des Resorcins **14**, welches gemäß einer Vorschrift von R. Petermann<sup>[36b]</sup>, ausgehend vom kommerziell erhältlichen 3,5-Dimethoxyanilin synthetisiert wurde. Dazu wird das Anilin zusammen mit einem 5%igen Überschuß an 2-Hexyloctylbromid und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base sowie katalytischen Mengen KI für drei Tage bei 140 °C unter einer Argonatmosphäre erhitzt. Die Ausbeute an Dialkylierungsprodukt beträgt

---

<sup>2</sup> Das Phosphonat wird in einer literaturbekannten, dreistufigen Synthese ausgehend von 3,5-Dimethoxybenzoesäure hergestellt<sup>[46]</sup>

47 %, jedoch erhält man auch ca. 30 % an einfach alkyliertem Produkt, welches isoliert und wiederum mit 2-Hexyloctylbromid auf gleiche Weise alkyliert werden kann. Daher ist die tatsächliche Ausbeute der Alkylierungsreaktion ungefähr 60 %. Das auf diese Weise erhaltene 3,5-Dimethoxyanilin **13** kann unter den üblichen Bedingungen mit  $\text{BBr}_3$  entschützt werden, womit man schließlich zum gewünschten Resorcin **14** gelangt.

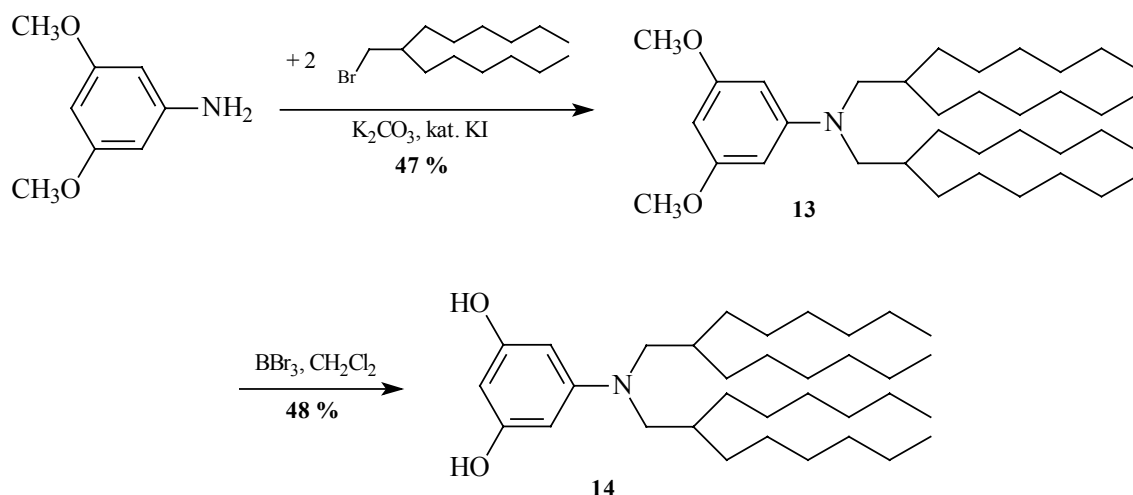


Abb. 2.4: Herstellung des Resorcins **14**

## 2.2.2 Herstellung eines Resorcins mit Propoxysubstitution

Um das Absorptionsverhalten eines in meiner Diplomarbeit <sup>[43]</sup> hergestellten Squarains mit tetrapropoxysubstituiertem Distyrylbenzylgerüst vergleichen zu können, wurde ein vergleichbares, um eine Phenylenvinyleneinheit verkürztes Squarain hergestellt. Die Synthese des dazu benötigten Resorcins ist in Abbildung 2.5 gezeigt:

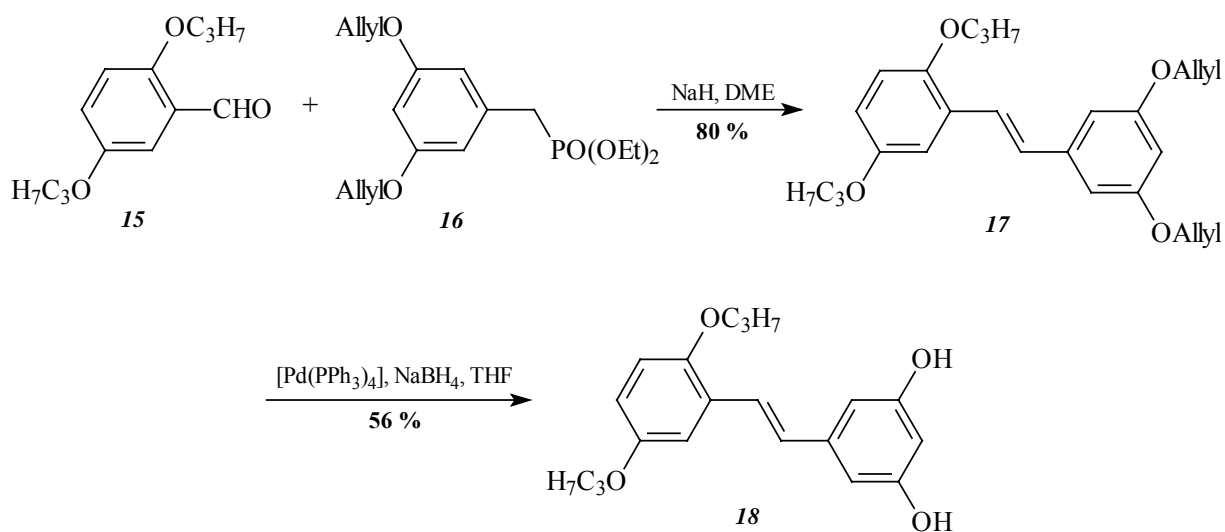


Abb. 2.5: Synthese des Resorcins **18** mit zweifacher Propoxysubstitution

Da sich bereits in der Diplomarbeit das Problem gestellt hatte, daß die Entschützung der Methoxygruppen mit  $\text{BBr}_3$  <sup>[47]</sup> bei gleichzeitiger Anwesenheit höherer Alkoxyketten nicht durchführbar ist und die selektive Methyletherspaltung mit Lithiumdiphenylphosphid <sup>[48]</sup> meist nur in schlechten Ausbeuten möglich sowie mit einem erheblichen chromatographischen Aufwand verbunden ist, wurde eine andere Schutzgruppentechnik angewandt. Allyloxygruppen lassen sich unter Verwendung von Palladiumkatalysatoren selektiv abspalten <sup>[49]</sup>. Dazu wurde gemäß einer Arbeitsvorschrift von R. Petermann in einer vierstufigen Synthese zunächst das Phosponat **16** hergestellt <sup>[36b]</sup>. Dieses läßt sich mit 2,5-Dipropoxybenzaldehyd **15** <sup>3</sup> in einer Wittig-Horner-Reaktion mit NaH in DME in guter Ausbeute zum Stilben **17** umsetzen.  $\text{KO}t\text{Bu}$  als Base ist in diesem Falle ungeeignet, da sich dann Umlagerungsprodukte bilden, bei denen sich die Allyldoppelbindung direkt am Sauerstoffatom befindet. Verbindung **17** kann nun mit  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  als Katalysator und  $\text{NaBH}_4$  als Base durch mehrstündiges Rühren bei Raumtemperatur in das zweifach propoxysubstituierte Resorcin **18** übergeführt werden. Auf diese Schutzgruppentechnik wird auch bei einigen anderen Synthesen in dieser Arbeit zurückgegriffen, da sie vor allem für die Umsetzung sehr kleiner Substanzmengen geeignet ist und oftmals bessere Ausbeuten liefert als die Arylmethyletherspaltung mit Bortribromid.

### 2.2.3 Herstellung der Resorcine mit Hexylsubstitution

#### 2.2.3.1 Herstellung der hexylsubstituierten Synthesebausteine

In Abbildung 2.6 ist die Herstellung der zur Synthese der hexylsubstituierten Resorcine benötigten Synthesebausteine gezeigt. Ausgehend von 1,4-Dibrombenzol wird zunächst gemäß einer Literaturvorschrift <sup>[50]</sup> mit dem aus Magnesium und Hexylbromid erzeugten Grignard-Reagenz unter Ni-Katalyse zweifach alkyliert, so daß man zum 1,4-Dihexylbenzol **19** gelangt. Kernbromierung mit einem bzw. zwei Äquivalenten Brom liefert die Bromide **20** und **21** <sup>[50]</sup>. Diese lassen sich in einer Bouveault-Reaktion <sup>[51]</sup> mit sehr guten Ausbeuten in die hexylsubstituierten Benzaldehyde **22** und **23** überführen. Die Formylgruppe von Verbindung **23** wird durch Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden Benzylalkohol **24** reduziert, der dann im nächsten Reaktionsschritt über Bromierung mit Phosphortribromid und Michaelis-Arbuzov-Reaktion mit Triethylphosphit das gewünschte Phosponat **25** liefert.

---

<sup>3</sup> 2,5-Dipropoxybenzaldehyd wurde analog einer Vorschrift von U. Stalmach <sup>[34]</sup> synthetisiert

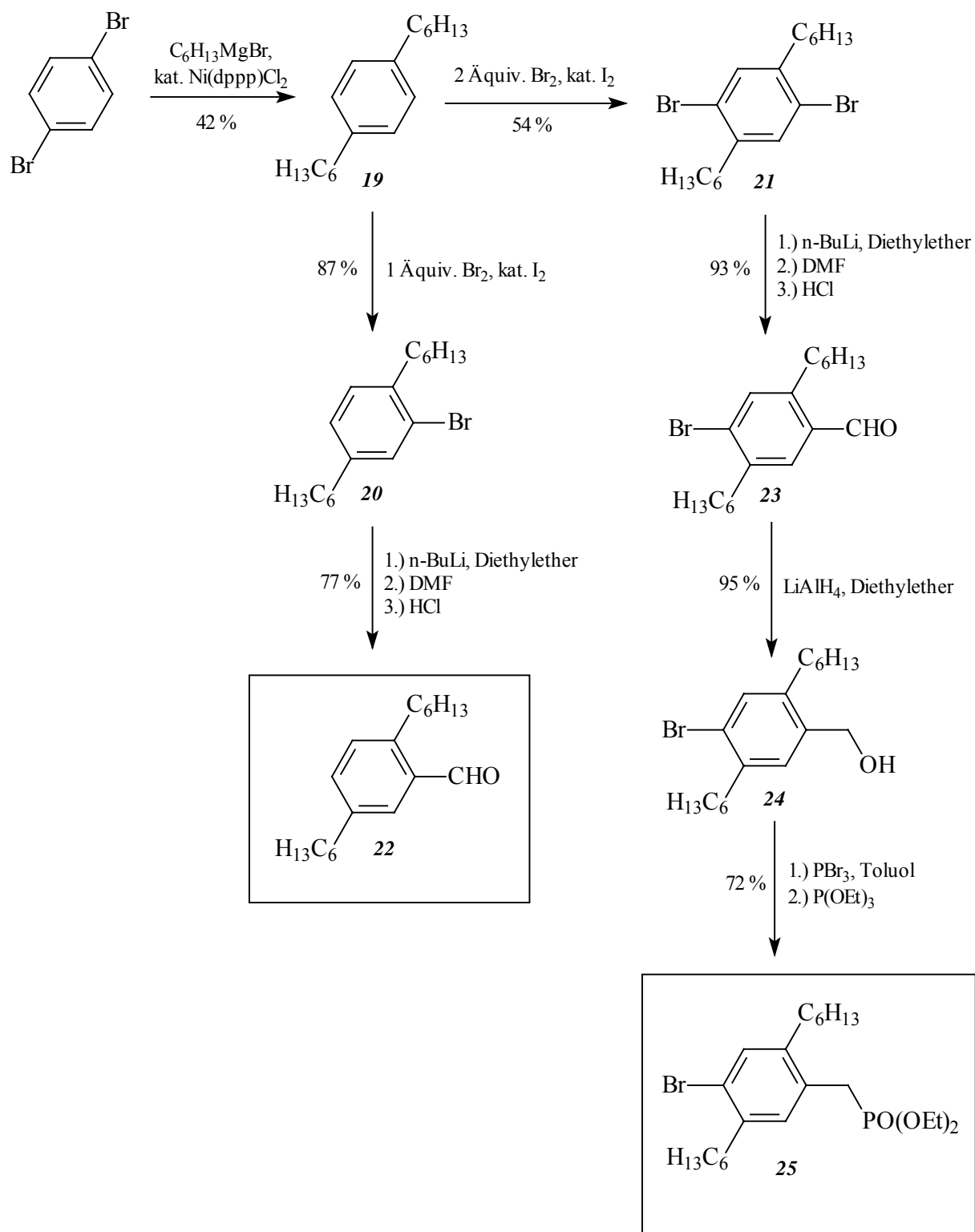


Abb. 2.6: Synthese der Schl\u00fcsselbausteine **22** und **25**

Die Verbindungen **20** und **22-25** sind nicht literaturbekannt und wurden vollst\u00e4ndig charakterisiert. Mit Hilfe der Bausteine **22** und **25** war es nun m\u00f6glich, eine Reihe hexylsubstituierter, stilbenoider Resorcine mit verl\u00e4ngerter Konjugation zu synthetisieren.

### 2.2.3.2 Synthese einer Reihe stilbenoider Resorcine mit 2,5-Dihexylsubstitution

Aldehyd **22** dient bei der Synthese der Reihe mit Hexylsubstitution (siehe Abb. 2.7) als Ausgangsmaterial. In einer Wittig-Horner-Reaktion mit KO $t$ Bu als Base in DMF reagiert dieser mit dem als Verlängerungsreagens dienenden Phosphonester **25** zum vierfach hexylsubstituierten Bromstilben **26**, welches dann mit *n*-Butyllithium und DMF in einer Bouveault-Reaktion in den um eine Phenylvinylen-Einheit verlängerten Aldehyd **27** übergeführt wird. Wiederholt man diese beiden Reaktionsschritte, gelangt man auf diese Weise zu Aldehyd **29**, der um eine weitere Styryleinheit verlängert ist:

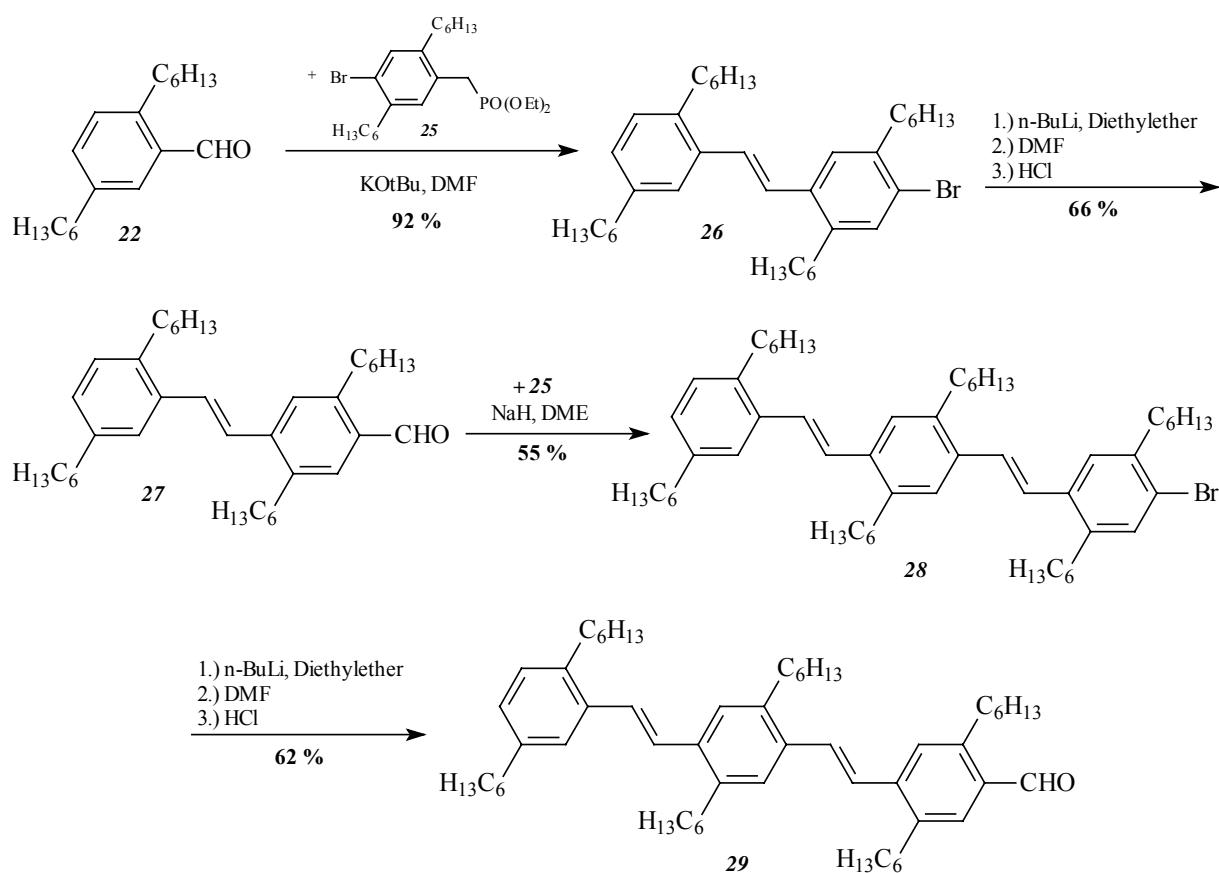


Abb. 2.7: Herstellung der Aldehyde **27** und **29**

Die Synthesen gelingen in guten bis sehr guten Ausbeuten, jedoch beobachtet man bei den Verbindungen **26-29** eine verstärkte Bildung *cis*-konfigurierter Nebenprodukte. Offensichtlich begünstigen die Hexylgruppen, die sich jeweils in *o*-Position bezüglich einer Styryleinheit befinden, die Bildung der *cis*-Produkte. Die *cis*-Isomere lassen sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an der charakteristischen Kopplungskonstanten von 10-11 Hz erkennen. Im Vergleich dazu betragen die Kopplungen der vinylicischen Protonen der *trans*-Isomere ca. 16 Hz. Im allgemeinen sind die Signale der *cis*-konfigurierten Produkte zu höherem Feld verschoben. Da

ausnahmslos alle Verbindungen chromatographisch über Kieselgel gereinigt wurden, kann nicht festgestellt werden, ob die cis-trans-Isomerisierung bereits während der Reaktion stattfindet oder bei der Chromatographie durch das Kieselgel katalysiert wird. Rohspektren der Verbindungen wurden nicht aufgenommen.

Abb. 2.8 zeigt das Syntheschema der hexylsubstituierten Resorcine **33-35**:

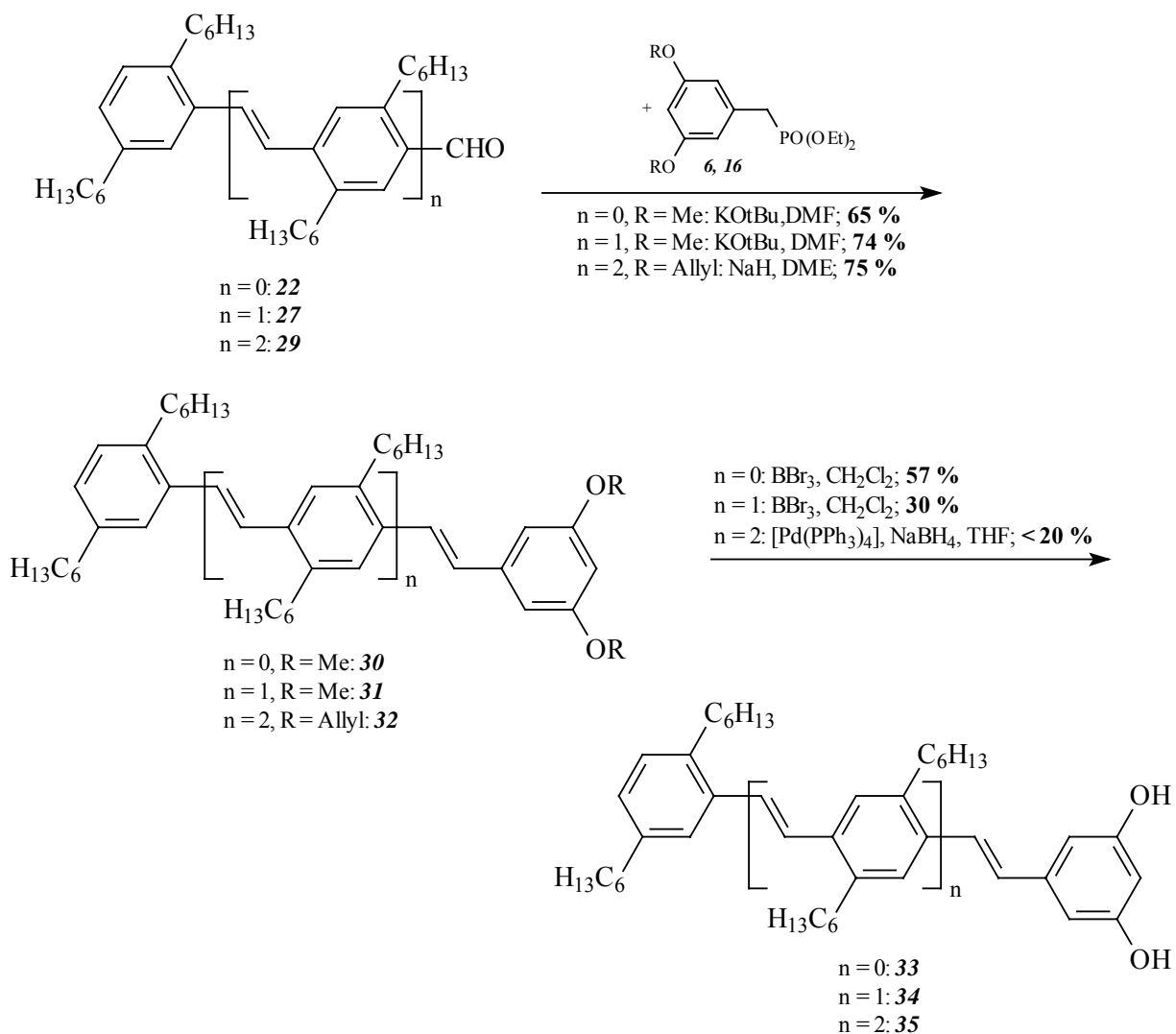


Abb. 2.8: Synthese der Verbindungen **33-35**

Die Aldehyde **22**, **27** und **29** werden in einer Wittig-Horner-Reaktion mit den Phosphonaten **6** und **16**, deren Hydroxyfunktionen unterschiedlich geschützt sind, zu den Verbindungen **30-32** umgesetzt. Im nachfolgenden Reaktionsschritt gelangt man durch Spaltung der Schutzgruppen mit BBr<sub>3</sub> bzw. unter Palladium-Katalyse zu den stilbenoiden Resorcinen **33-35**. Die Herstellung von Resorcin **35** über die methylethergeschützte Verbindung schlug fehl,



da die Spaltung mit  $\text{BBr}_3$  in diesem Fall keine erkennbaren Ausbeuten mehr lieferte. Wie schon im Kapitel 2.2.2 erwähnt, besitzt die Variante der Allyletherspaltung mittels Palladium-Katalyse vor allem bei kleinen Ansätzen gegenüber der Methyletherspaltung erhebliche Vorteile. Dennoch konnte Verbindung **35** nicht analysenrein erhalten werden und nur massenspektrometrisch charakterisiert werden. Im FD-Massenspektrum sind neben dem Molekülionen-Peak ( $m/z$  (%) = 923 (15), 922 (50)  $[(M+H)^+]$ ) noch andere intensitätsstarke Peaks zu erkennen, die jedoch nicht zugeordnet werden können. Das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Resorcins zeigt zwar im Aromatenbereich bei höchstem Feld die typischen Signale der Protonen des dihydroxysubstituierten Benzolrings, bei tiefem Feld können die Signale aber aufgrund der starken Überlagerung nicht eindeutig zugeordnet werden. Den eindeutigen Beweis für die Bildung des Diols erhält man durch die Derivatisierung mit Quadratsäure unter Bildung des Squarains.

Die Resorcine **33** und **34** können mittels  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch vollständig charakterisiert werden. Lediglich die Elementaranalyse stimmt, wie auch schon bei den Resorcinen **11** und **12** der Fall (siehe Kap. 2.2.1), nicht mit den theoretischen Werten überein, was auf Verunreinigungen aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Substanzen zurückgeführt werden kann.

### 2.2.3.3 Herstellung eines hexylsubstituierten Resorcins mit Dialkylaminosubstitution

In der Abbildung 2.9 ist die Synthese des dialkylaminosubstituierten Resorcins **40** wiedergegeben, welches im Vergleich zu Resorcin **11** (siehe Kap. 2.2.1) am mittleren Benzolkern zweifach hexylsubstituiert ist. Die Verbindung wurde auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen synthetisiert. Als Ausgangsmaterial dient in beiden Fällen der dialkylaminosubstituierte Benzaldehyd **OPV[0]CHO**. Dieser kann zum einen mit dem als Verlängerungsreagens dienenden Phosphonat **25** in einer Wittig-Horner-Reaktion in hohen Ausbeuten zum Bromstilben **36** umgesetzt werden, welches dann mittels Bouveault-Formylierung in den Aldehyd **37** übergeführt wird. Als Alternative dazu kann man **OPV[0]CHO** zunächst durch Wittig-Olefinierung mit Methyltriphenylphosphoniumbromid zum Styrol **95** umsetzen, welches in einer Heck-Reaktion mit Verbindung **23** zur gewünschten Verbindung **37** weiterreagiert. Die letztgenannte Variante besitzt eine größere Gesamtausbeute, da bei der Heck-Reaktion keine cis-Produkte gebildet werden, womit eine vereinfachte chromatographische Reinigung einhergeht. Außerdem tritt bei der Bouveault-

Formylierung von Bromstilben **36** als Nebenreaktion eine Dehalogenierung auf, welche auf Protonierung der als Zwischenprodukt entstehenden lithiierten Verbindung zurückzuführen ist.

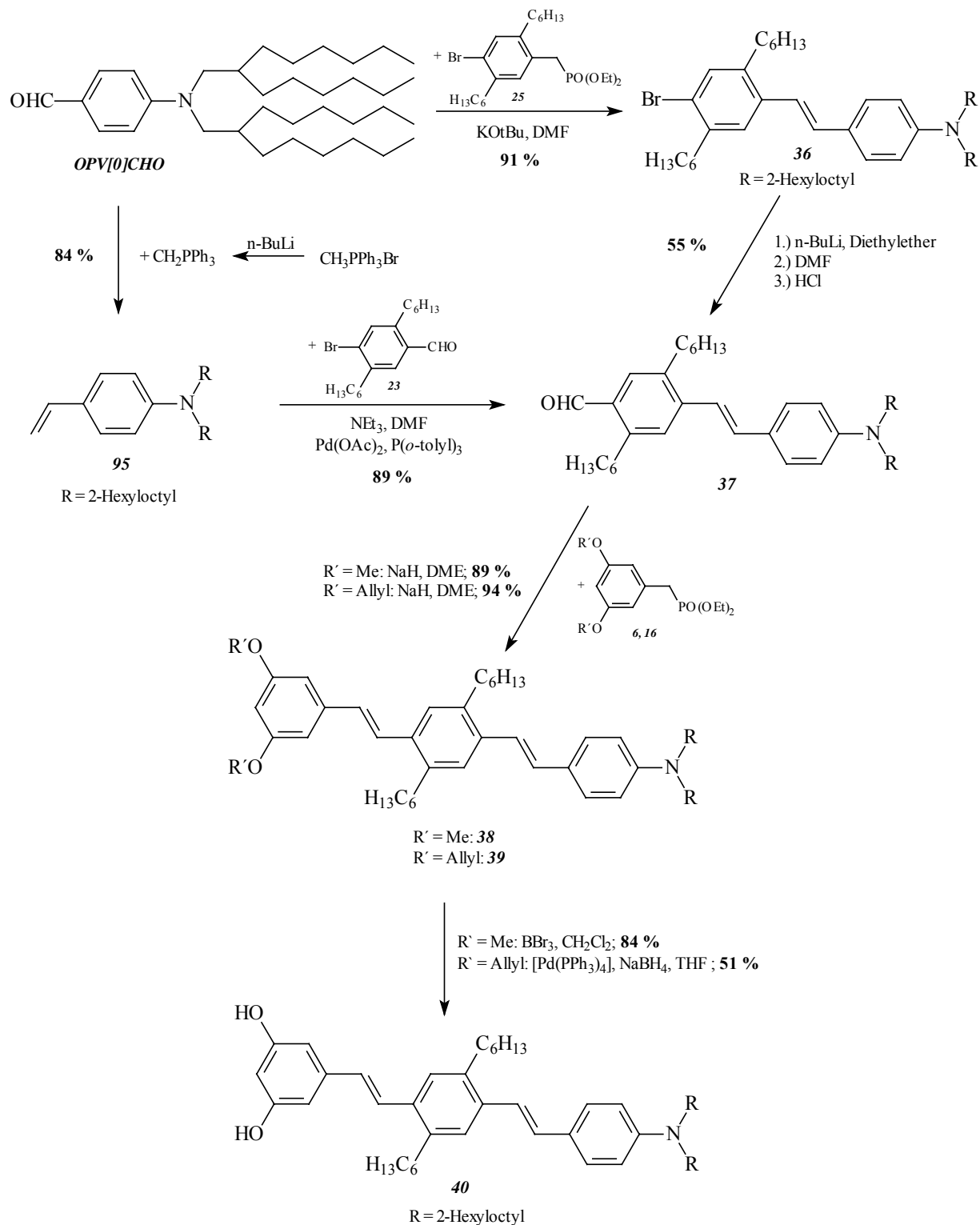


Abb. 2.9: Synthese des Diols **40**

Ausgehend von Aldehyd **37** wird nun entweder mit Phosphonat **6** die methylethergeschützte Verbindung **38** oder mit Phosphonat **16** die allylethergeschützte Verbindung **39** synthetisiert. Die Wittig-Horner-Olefinierung liefert für beide Umsetzungen exzellente Ausbeuten. Abschließend entfernt man die verschiedenen Schutzgruppen in bekannter Weise und erhält als Produkt das Resorcin **40**, welches im weiteren Verlauf dieser Arbeit sowohl mit Quadratsäure als auch mit einer Semiquadratsäure zu symmetrischen bzw. unsymmetrischen Squarainen umgesetzt wird (siehe Kap. 2.3.3 und 2.4.3).

## 2.2.4 Herstellung stilbenoider Bisresorcine

### 2.2.4.1 Synthese von Tetrahydroxystilben und Tetrahydroxydistyrylbenzol

Abbildung 2.10 zeigt die Synthese der beiden Tetrahydroxyverbindungen **43** <sup>[52]</sup> und **45**:

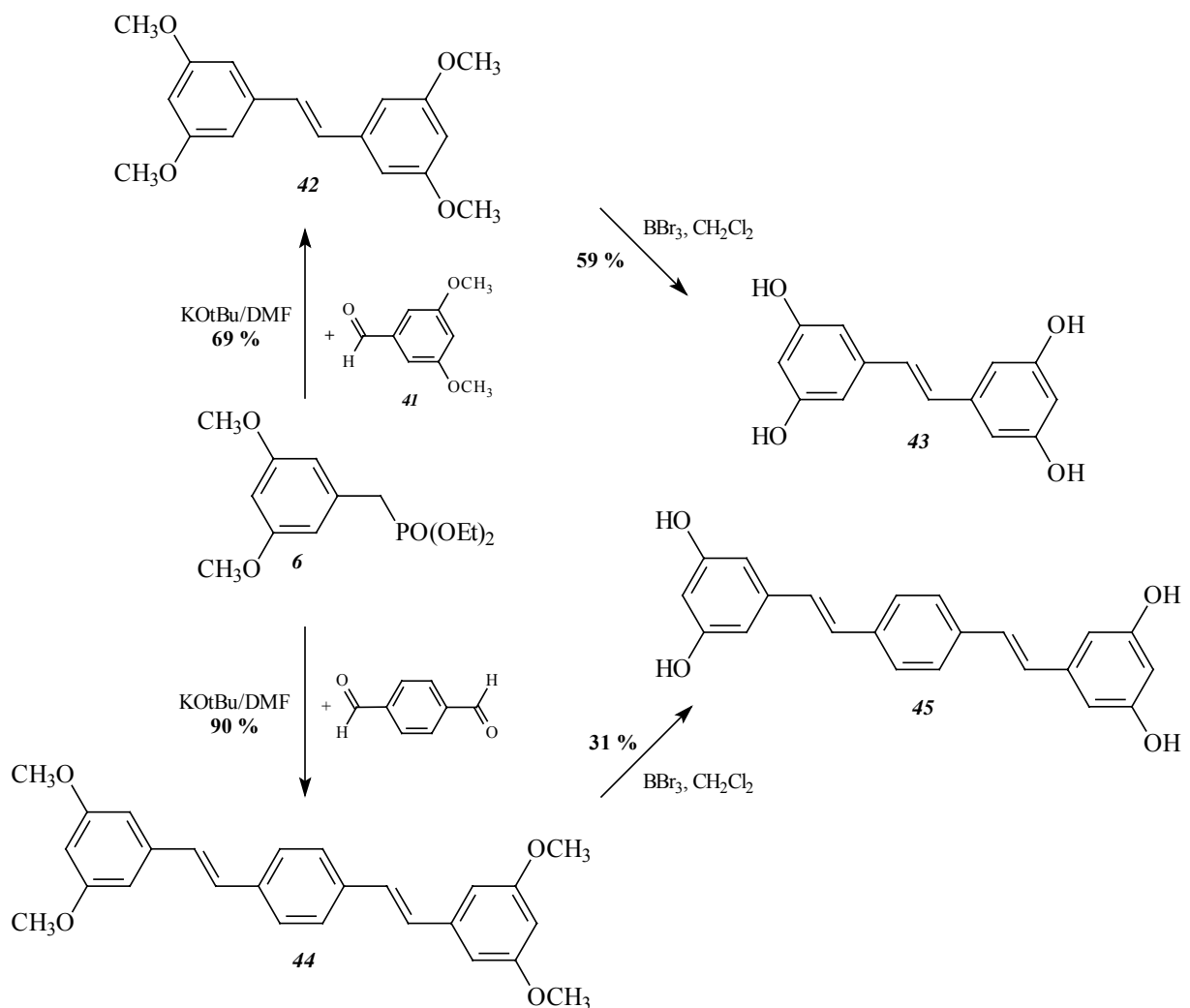


Abb. 2.10: Herstellung der stilbenoiden Bisresorcine **43** und **45**

Zum Aufbau der stilbenoiden Gerüste wird als Ausgangsmaterial wieder das Phosphonat **6** benötigt, welches in einer Wittig-Horner-Reaktion mit 3,5-Dimethoxybenzaldehyd **41**<sup>4</sup> zum literaturbekannten Tetramethoxystilben **42**<sup>[54]</sup> oder aber mit Terephthalaldehyd zu Verbindung **44** reagiert. Methyletherspaltung mit Bortribromid führt zu den beiden Bisresorcinen **43**<sup>[52]</sup> und **45**. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um kristalline Substanzen mit Schmelzpunkten > 300 °C, die sich nur in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Aceton oder DMSO lösen. Aufgrund ihrer hohen Symmetrie besitzen sie einfach zuzuordnende NMR-Spektren mit wenigen Signalen. Die in der Literatur noch nicht erwähnte Verbindung **45** wurde vollständig charakterisiert.

#### 2.2.4.2 Herstellung eines Bisresorcins mit zweifacher Hexylsubstitution

In Analogie zum Bisresorcin **45** wurde das Bisresorcin **49** synthetisiert (siehe Abb. 2.11), welches, um die Löslichkeit des Systems zu erhöhen, am mittleren Benzolkern zweifach hexylsubstituiert ist. Da der 2,5-Dihexylterephthalaldehyd ausgehend von Verbindung **21** (siehe Abb. 2.6 in Kapitel 2.2.3.1) mittels zweifacher Bouveault-Formylierung nicht hergestellt werden konnte, wurde ein längerer Syntheseweg gewählt, um mit dem Phosphonat **6** zur Tetrahydroxyverbindung **48** zu gelangen. Dazu wurde zunächst durch eine Wittig-Horner-Reaktion mit Verbindung **23** das Bromstilben **46** hergestellt, welches durch Bouveault-Formylierung in mäßiger Ausbeute in den Aldehyd **47** übergeführt wird. Erneute Wittig-Horner-Reaktion mit dem Phosphonat **6** ergibt schließlich die gewünschte Tetramethoxyverbindung **48**, aus welcher in gewohnter Weise durch Methyletherspaltung mit Bortribromid das Bisresorcin **49** synthetisiert werden kann.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **49** in DMSO-d<sub>6</sub> lassen sich die typischen Signale der Protonen des dihydroxysubstituierten Benzolrings bei  $\delta = 6.16$  (t, 2 H) und 6.44 (d, 4 H) erkennen. Die olefinischen Protonen bilden ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 16.1 Hz und liegen bei  $\delta = 6.94$  und 7.19. Das Signal der beiden Protonen am mittleren Benzolkern ist aufgrund der Symmetrie ein Singulett und liegt im Tieffeldbereich bei  $\delta = 7.46$ . Die phenolischen Protonen absorbieren bei tiefstem Feld, nämlich bei  $\delta = 9.28$ .

---

<sup>4</sup> 3,5-Dimethoxybenzaldehyd wird in einer dreistufigen Synthese ausgehend von 3,5-Dimethoxybenzoesäure hergestellt<sup>[53]</sup>

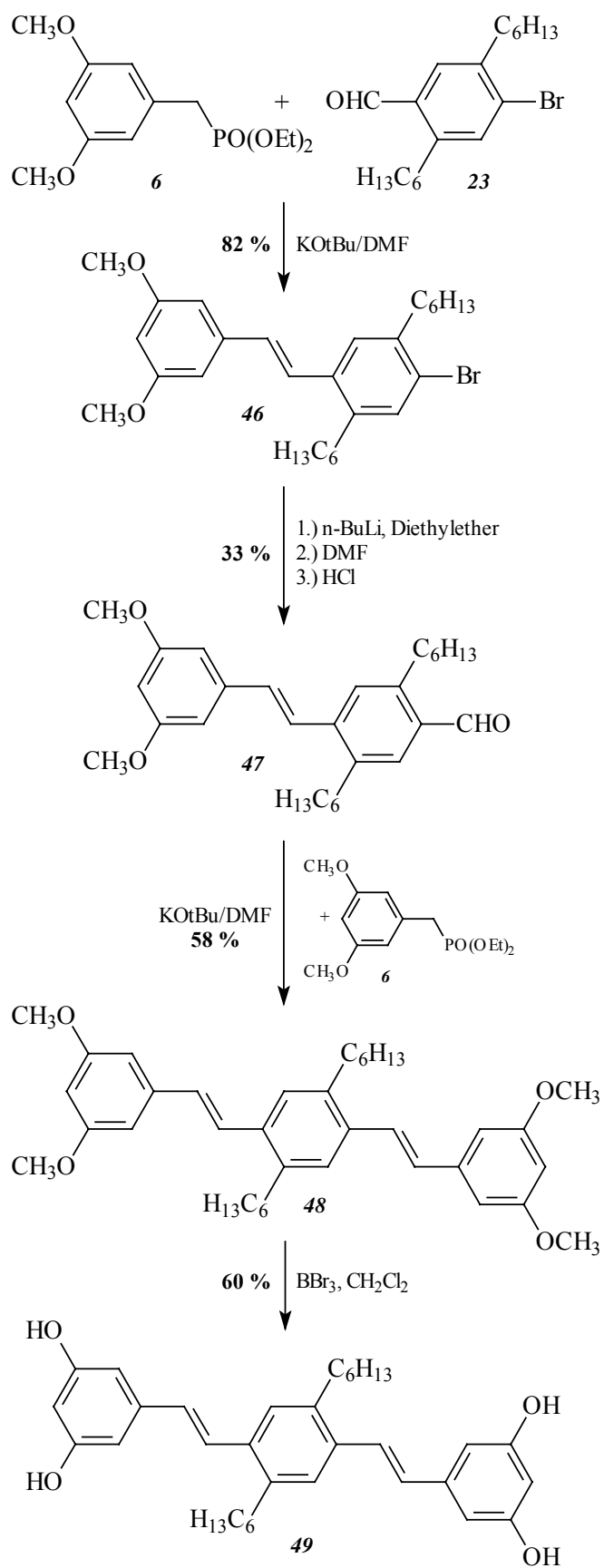


Abb. 2.11: Synthese eines zweifach hexylsubstituierten Bisresorcins

## 2.2.5 Herstellung stilbenoider Tris- und Tetrakisresorcine

Gemäß einer Vorschrift von U. Dullweber<sup>[35]</sup> wurden in dieser Arbeit verschiedene Tris- und Tetrakisresorcine synthetisiert. Ihre Synthese ist in den beiden folgenden Abbildungen 2.12 und 2.13 dargestellt:

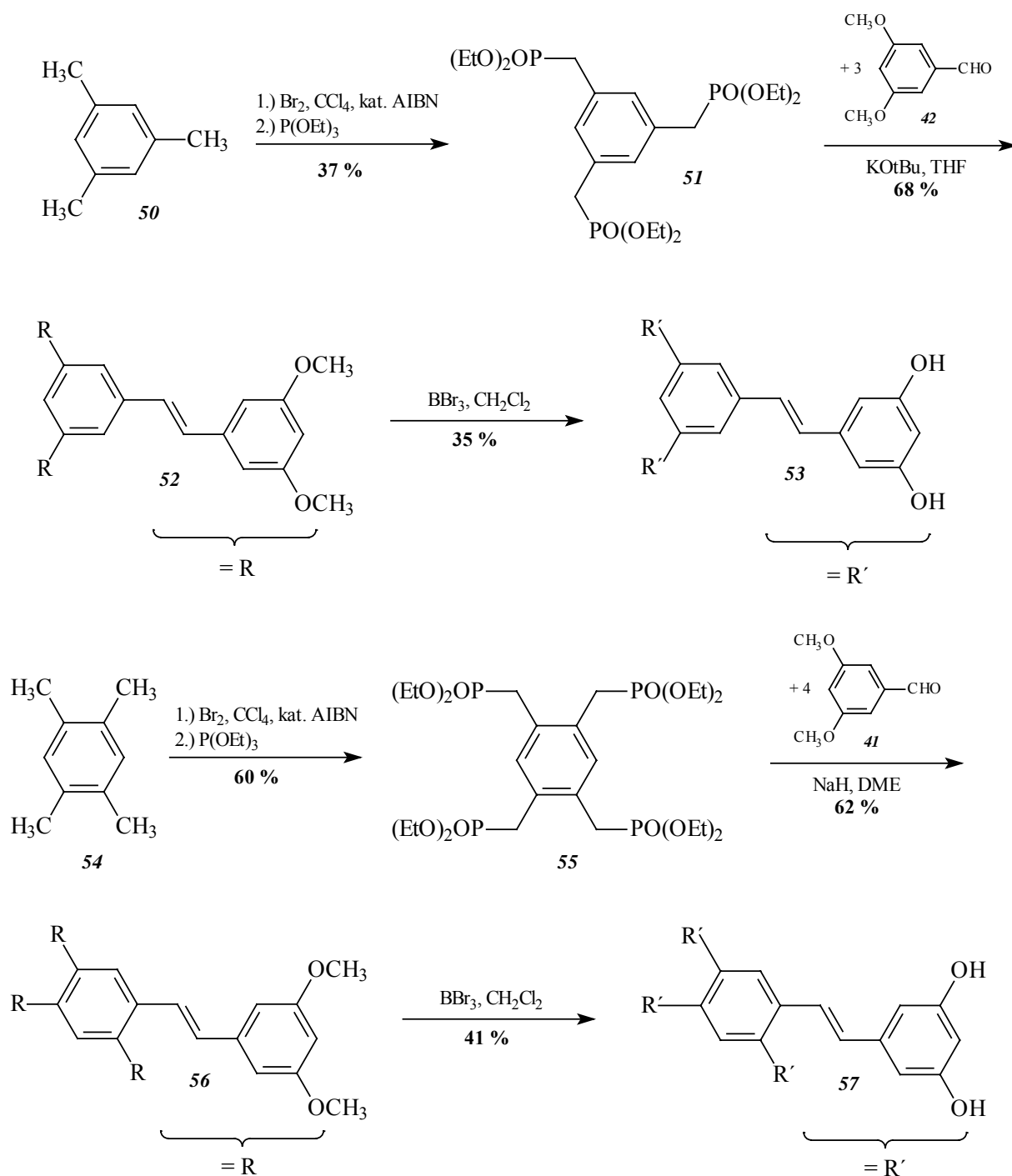


Abb. 2.12: Synthese von Trisresorcin **53** und Tetrakisresorcin **57**



Benzaldehyd reagiert mit Phosphonat **6** in sehr guten Ausbeuten zum 3,5-Dimethoxystilben **62**, welches sich in der üblichen Weise durch Methyletherspaltung mit Bortribromid in das Resorcin **63** überführen läßt. Das Resorcin dient als Vergleichssubstanz zu den Bis-, Tris- und Tetrakisresorcinen bezüglich der Reaktion mit Semiquadratsäuren und den daraus resultierenden unsymmetrischen Squarainen, worauf im Kapitel 2.3.4 noch ausführlich eingegangen wird.

## 2.3 Herstellung unsymmetrischer Squaraine

### 2.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen zur Synthese unsymmetrischer Squaraine

Treibs und Jacob berichteten bereits 1968 <sup>[7]</sup>, daß bei der Umsetzung von 2,4-Dimethylpyrrol mit Quadratsäure im Molverhältnis 3:2 in absolutem Alkohol ein Molekülkomplex aus 3-Hydroxy-4-[3,5-dimethylpyrrolyl]cyclobutendion und dem entsprechenden symmetrischen Squarain gebildet wird:

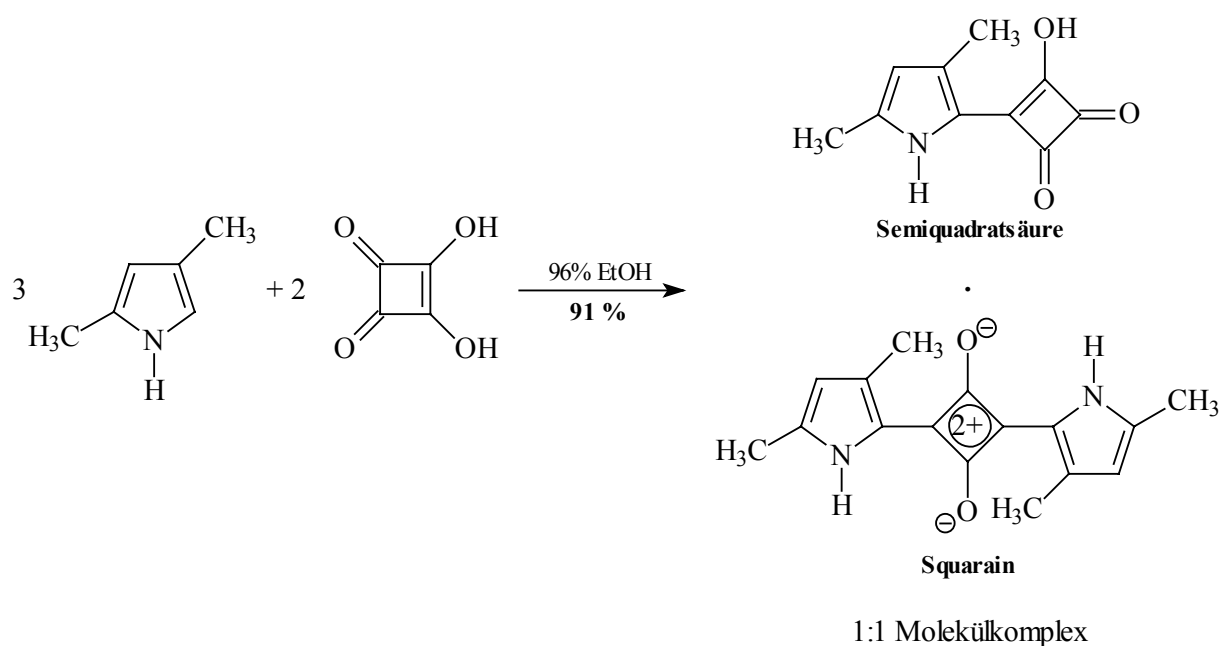
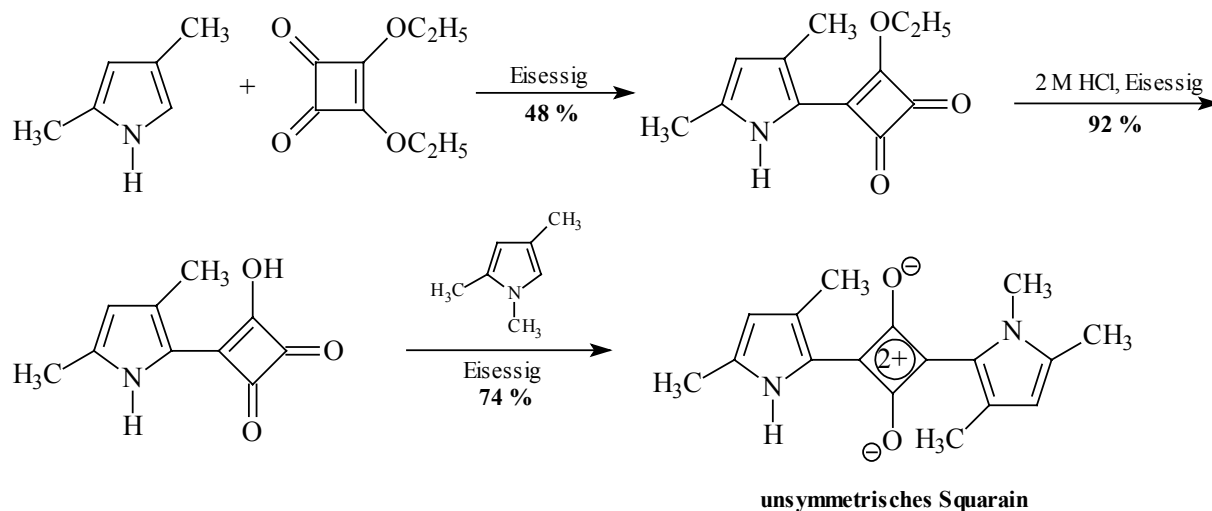


Abb. 2.15: Kondensationsreaktion von 2,4-Dimethylpyrrol mit Quadratsäure

Aus dem Molekülkomplex ließ sich die Semiquadratsäure nicht isolieren. Setzten sie aber das 2,4-Dimethylpyrrol mit einer äquimolaren Menge an Quadratsäurediethylester in Eisessig als Lösungsmittel um, beobachteten sie eine Monokondensationsreaktion zum entsprechenden Ethoxycyclobutendionderivat, welches sich mit 2 M HCl zur Semiquadratsäure verseifen ließ.

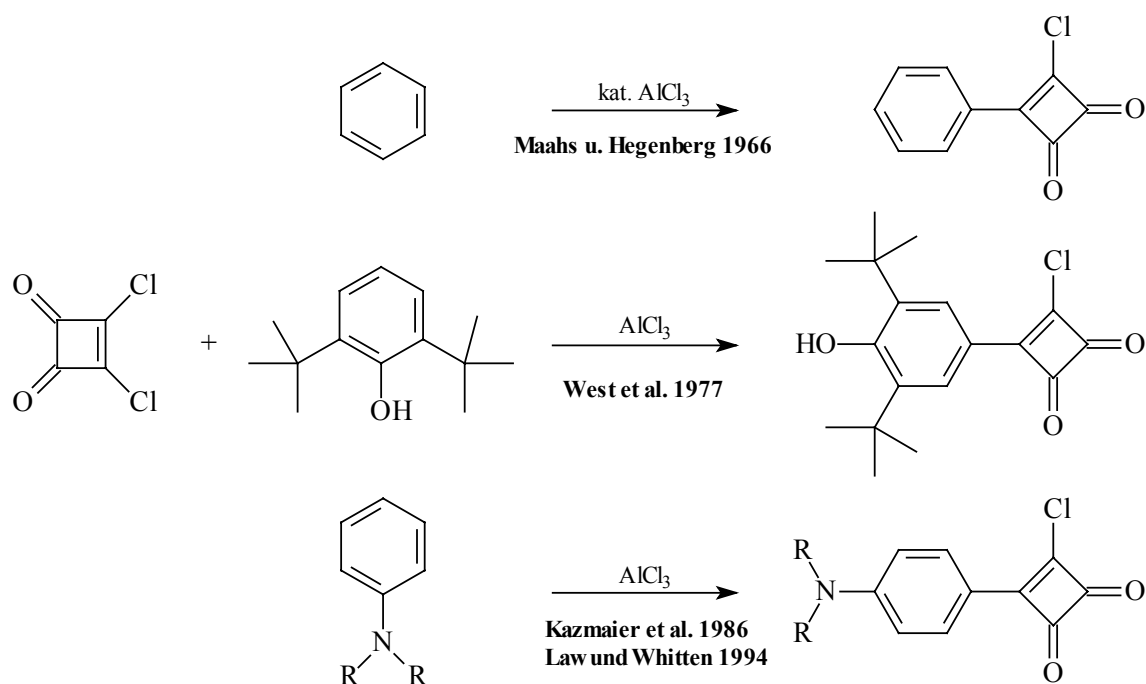


Diese konnte durch weitere Reaktion mit verschiedenen Pyrrolen zur gezielten Herstellung unsymmetrischer Squaraine verwendet werden. Abb. 2.16 zeigt ein Beispiel für eine solche Reaktionssequenz:



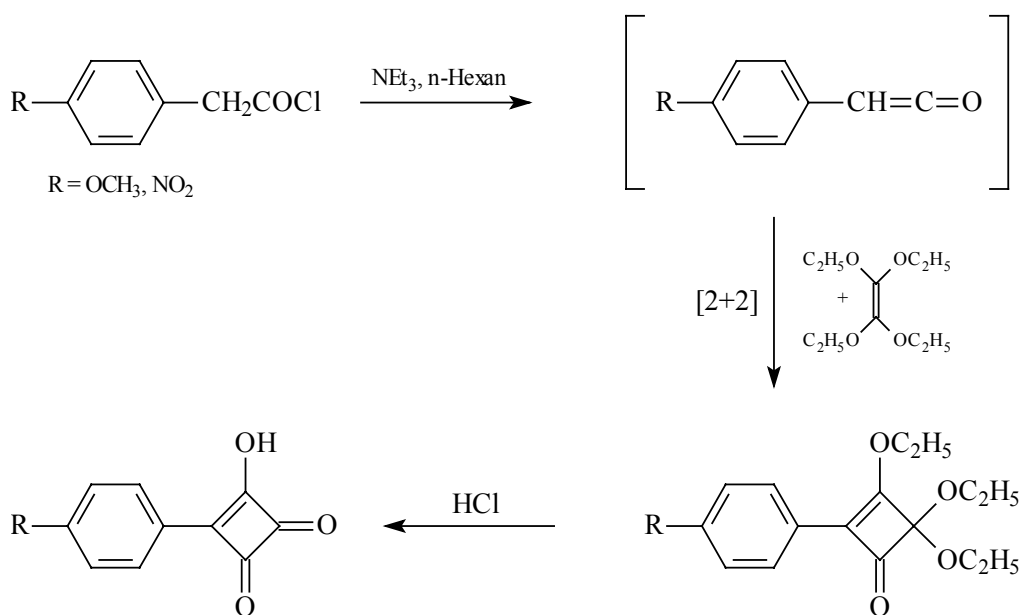
**Abb. 2.16:** Beispiel einer gezielten Squarainsynthese nach Treibs und Jacob

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung unsymmetrischer Squaraine ergibt sich, wenn Quadratsäuredichlorid, welches auf einfache Weise aus Quadratsäure durch Chlorierung mit Thionylchlorid synthetisiert wird <sup>[2]</sup>, mit aromatischen Verbindungen in einer Friedel-Crafts-Alkylierung zu den entsprechenden 3-Chlor-4-aryl-cyclobutendionen (Semiquadratsäurechloriden) umgesetzt wird. Diese Reaktion wurde bereits 1966 von Maahs und Hegenberg beobachtet, die aus Quadratsäuredichlorid und Benzol mit katalytischen Mengen  $\text{AlCl}_3$  3-Chlor-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion erhalten hatten <sup>[57]</sup>. 1977 stellten West et al. fest, daß auch 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit stöchiometrischen Mengen  $\text{AlCl}_3$  zu einem Semiquadratsäurechlorid reagiert <sup>[58]</sup>. Kazmeier et al. <sup>[59]</sup> sowie Law und Whitten <sup>[60]</sup> übertrugen dieses Reaktionsprinzip später auch auf Dialkylaniline (siehe Abb. 2.17). Da sich die Semiquadratsäurechloride leicht unter Säurekatalyse in die entsprechenden Semiquadratsäuren überführen lassen, erhält man auf diese Weise einen neuen synthetischen Zugang zur Herstellung unsymmetrischer Squaraine.



**Abb. 2.17:** Herstellung von literaturbekannten Semiquadratsäurechloriden

Da Quadratsäure ein relativ teures Ausgangsprodukt ist und die Synthese von Quadratsäuredichlorid sowie dessen Umsetzung in der Friedel-Crafts-Alkylierung sehr verlustreich sind, suchten Law et al. nach anderen Methoden zur Herstellung unsymmetrischer Squaraine. Sie modifizierten eine Methode von Bellus<sup>[61]</sup>, nach der in 4-Position substituierte 3-Hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dione durch [2+2]-Cycloaddition von Tetraalkoxyethenen mit Ketenen hergestellt werden können<sup>[62]</sup>:



**Abb. 2.18:** Cycloadditionsreaktion zur Herstellung von Semiquadratsäuren

Bei dieser Methode geht man von einem Phenylacetylchlorid aus, das in situ in das entsprechende Phenylketen übergeführt wird, welches dann in einer thermischen [2+2]-Cycloadditionsreaktion mit Tetraethoxyethylen zu einem Cyclobutenon-Zwischenprodukt weiterreagiert. Dieses läßt sich mit halbkonz. HCl zur Semiquadratsäure verseifen. Die nitrophenylsubstituierte Semiquadratsäure aus Abb. 2.18 kann durch Reduktion und Alkylierung zur dimethylanilinosubstituierten Semiquadratsäure umgesetzt werden, so daß diese Methodik zahlreiche neue unsymmetrische Squaraine zugänglich macht. Die Gesamtausbeuten liegen höher als bei den anderen Synthesen, die zudem noch von den teuren Derivaten der Quadratsäure ausgehen. Nachteil der Methode ist, daß nur wenige Phenacylchloride zur [2+2]-Cycloaddition befähigt sind, da reaktionsfähige Ketene zur Polymerisation neigen. Der chromatographische Reinigungsaufwand bei dieser Methode ist ebenfalls sehr groß, da bei der [2+2]-Cycloaddition zahlreiche Nebenprodukte entstehen, die vor der Weiterreaktion zunächst abgetrennt werden müssen. Außerdem hatten Untersuchungen von U. Dullweber gezeigt, daß sich das Syntheseprinzip nicht auf stilbenoide Verbindungen übertragen läßt <sup>[35]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Semiquadratsäuren besteht in der Reaktion von Quadratsäuredialkylestern mit Organometallverbindungen. So synthetisierten Treibs und Jacob <sup>[63]</sup> aus Quadratsäurediethylester und Phenylmagnesiumbromid einen Halbesther, der sich durch Hydrolyse zu 3-Hydroxy-4-phenylcyclobutendion umsetzen ließ. Moore et al. stellten diese Semiquadratsäure durch 1,2-Addition von Phenyllithium an Quadratsäuredimethylester und anschließende saure Hydrolyse her <sup>[64]</sup>:

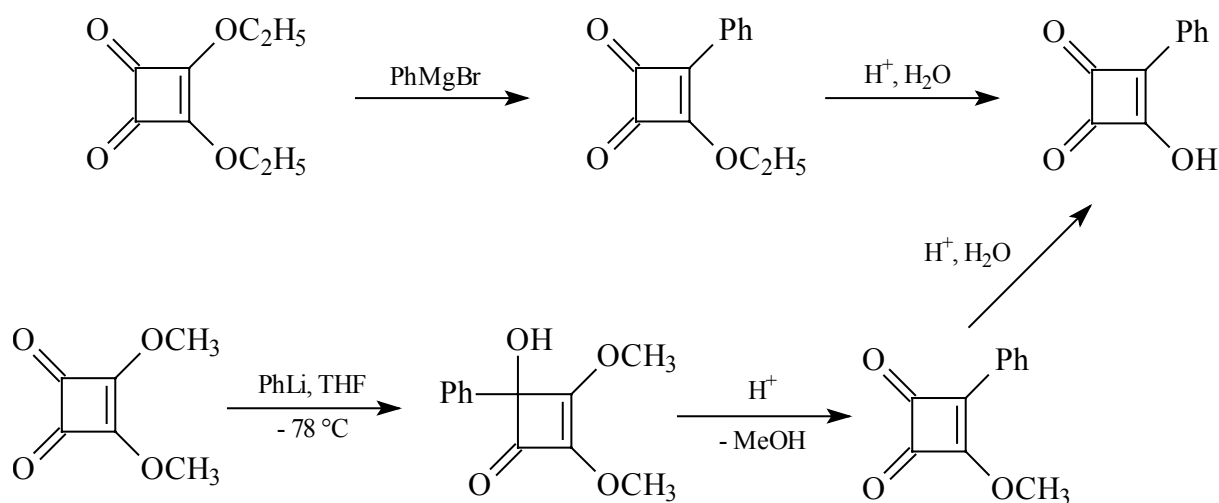
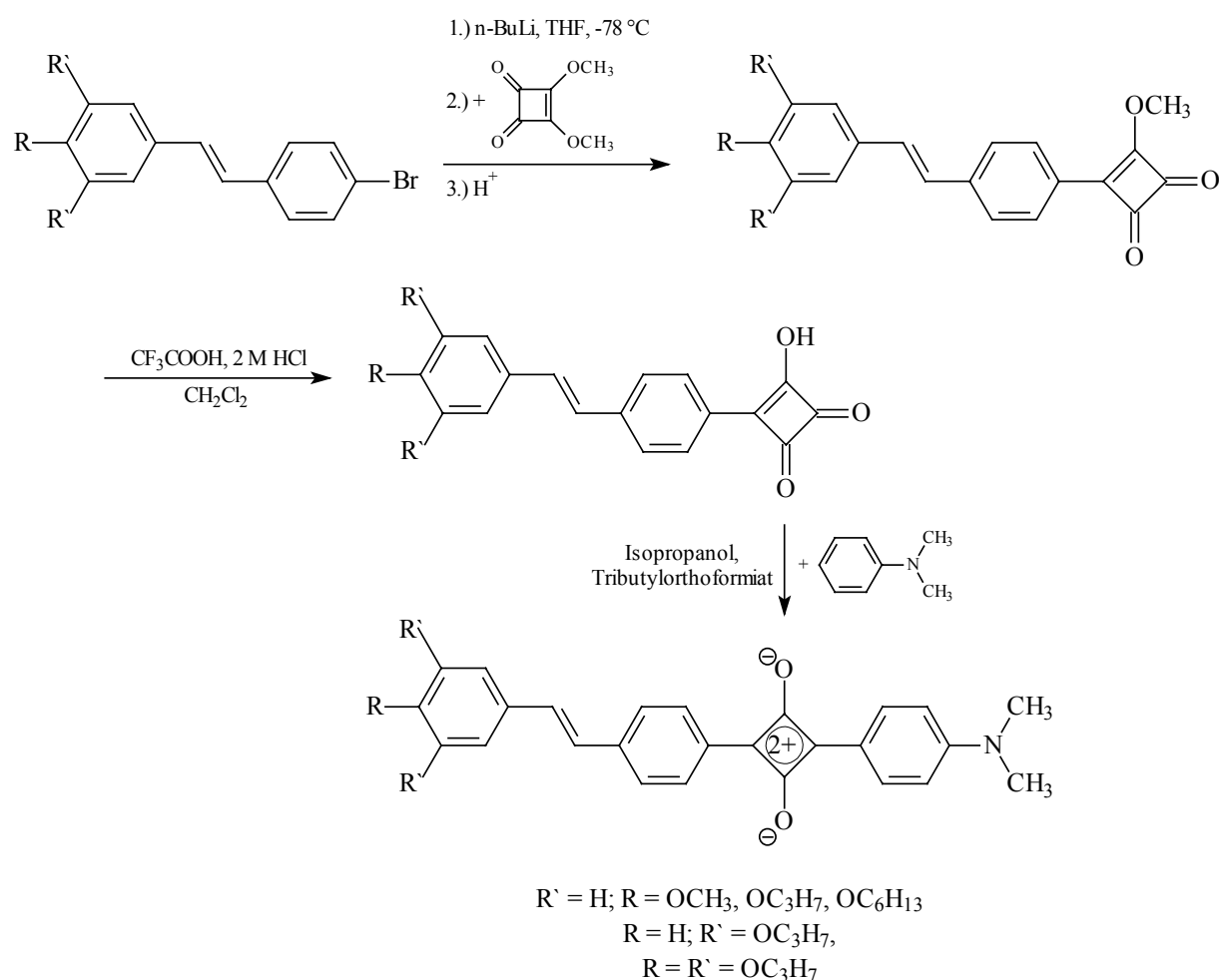


Abb. 2.19: Herstellung von Semiquadratsäuren über Organometallverbindungen

Die Addition von Organolithiumverbindungen an Quadratsäuredimethylester wurde in unserer Arbeitsgruppe von U. Dullweber <sup>[35, 65, 66]</sup> und später von R. Petermann <sup>[36a, 66]</sup> ausgenutzt, um zahlreiche, z.B. durch Alkoxygruppen substituierte, stilbenoide Semiquadratsäuren herzustellen, die als Edukte zur Herstellung unsymmetrischer Squaraine mit ausgedehnter Konjugation dienen:



**Abb. 2.20:** Unsymmetrische Squaraine nach U. Dullweber und R. Petermann

Nachteilig bei dieser Variante ist die geringe Ausbeute der Lithierungsreaktion, so daß die Gesamtausbeuten der Semiquadratsäuresynthesen selten größer als 20 % sind. Die Löslichkeit der auf diese Weise hergestellten Verbindungen läßt sich durch die Einführung von Alkoxy substituenten wesentlich verbessern.

In dieser Arbeit wird zur Herstellung einer Semiquadratsäure mit Dialkylanilinosubstitution die von Law und Bailey modifizierte Route (vgl. Abb. 2.17) gewählt. Zur Löslichkeitsverbesserung werden 2-Hexyloctylreste an der Aminogruppe eingeführt. Die Synthese wird im nachfolgenden Kapitel vorgestellt.

### 2.3.2 Herstellung einer Semiquadratsäure

Gemäß einer Vorschrift von A.H. Schmidt <sup>[2]</sup> wurde durch Chlorierung von Quadratsäure mit Thionylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen DMF das Quadratsäuredichlorid **64** hergestellt:

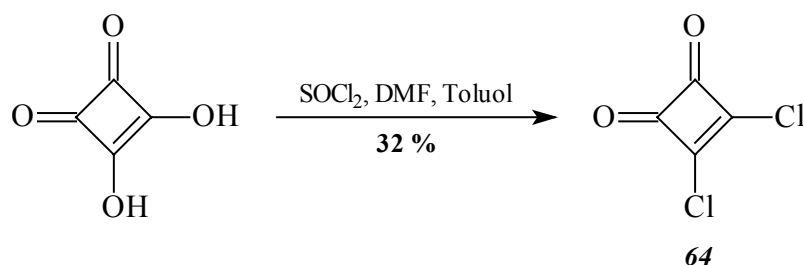


Abb. 2.21: Synthese von Quadratsäuredichlorid nach A.H. Schmidt

Das Quadratsäuredichlorid wird dann nach der von Law und Whitten <sup>[60]</sup> modifizierten Methode von West <sup>[58]</sup> et al. (siehe Abb. 2.22) in einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin *OPV[0]H* in das Semiquadratsäurechlorid **65** übergeführt. Dieses wird in hervorragender Ausbeute mit einem Gemisch aus 2 M HCl und Trifluoressigsäure zur Semiquadratsäure **66** hydrolysiert. Die Reaktionssequenz ist in Abbildung 2.22 abgebildet:

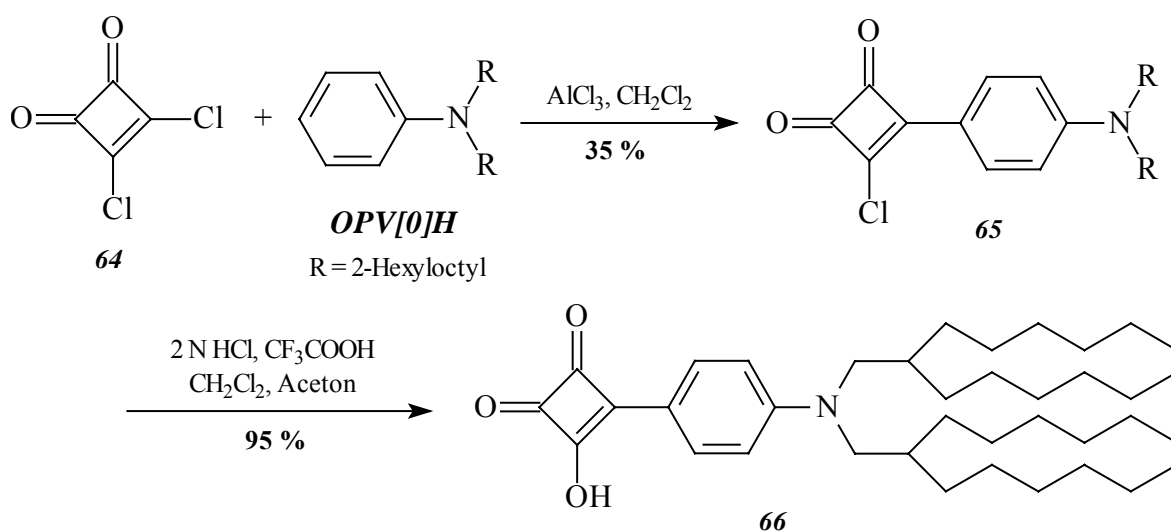
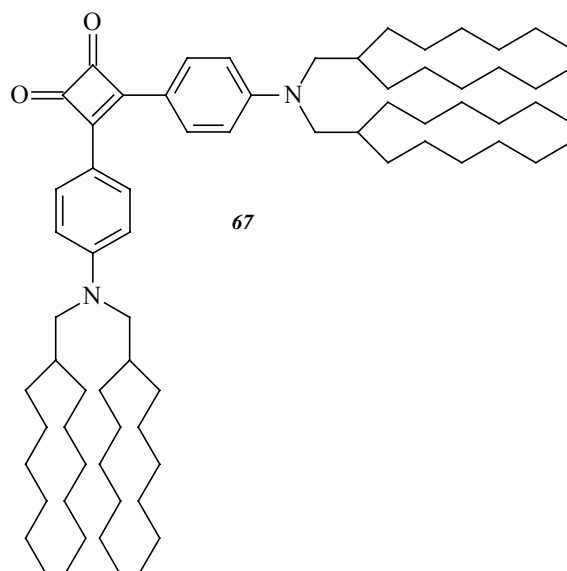


Abb. 2.22: Herstellung der Semiquadratsäure **66**

Die Friedel-Crafts-Alkylierung des Anilins *OPV[0]H* mit Quadratsäuredichlorid **64** liefert außerdem das Dialkylierungsprodukt **67** als Nebenprodukt (siehe Abb. 2.23), dessen Anteil im Reaktionsgemisch mit der Zeit ansteigt. Bei zu kurzen Reaktionszeiten verbleiben jedoch

große Anteile an noch nicht umgesetzter Ausgangsverbindung **OPV[0]H**. Als optimale Reaktionsdauer wurde daher eine Zeit von 30 Minuten ermittelt. Der chromatographische Reinigungsaufwand ist bedingt durch das Dialkylierungsprodukt ebenfalls erhöht, zumal das Semiquadratsäurechlorid **65** und Verbindung **67** ein sehr ähnliches Laufverhalten aufweisen.



**Abb. 2.23:** Dialkylierungsprodukt **67** der Friedel-Crafts-Alkylierung mit Quadratsäuredichlorid

Das zweifach arylierte Cyclobutendion **67** konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet sich neben den Signalen für die Protonen der verzweigten Alkylketten nur das AA'BB'-System der aromatischen Protonen bei  $\delta = 6.69$  und  $8.06$ . Die Kohlenstoffatome des zentralen Vierrings absorbieren im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei  $\delta = 181.0$  und  $196.7$ , wobei letzteres Signal dem Carbonyl-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Im FD-Massenspektrum treten neben dem intensivsten Molekülionen-Peak bei  $m/z (\%) = 1050 (100)$  noch der des zweifach geladenen Molekül-Ions bei  $m/z (\%) = 525 (9)$  und der des Dimers bei  $m/z (\%) = 2099 (1)$  auf. Das IR-Spektrum von Verbindung **67** wird in Kapitel 3.1 besprochen und beweist die 1,2-Substitution am Vierring.

Die Signale des AA'BB'-Systems im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Semiquadratsäurechlorids **65** sind im Vergleich zu denen der Verbindung **67** leicht zu tieferem Feld verschoben und liegen bei  $\delta = 6.71$  und  $8.08$ . Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum treten für die Vierring-Kohlenstoffatome nun vier Signale auf, die bei  $\delta = 171.4, 185.9, 189.9$  und  $196.0$  zu finden sind.

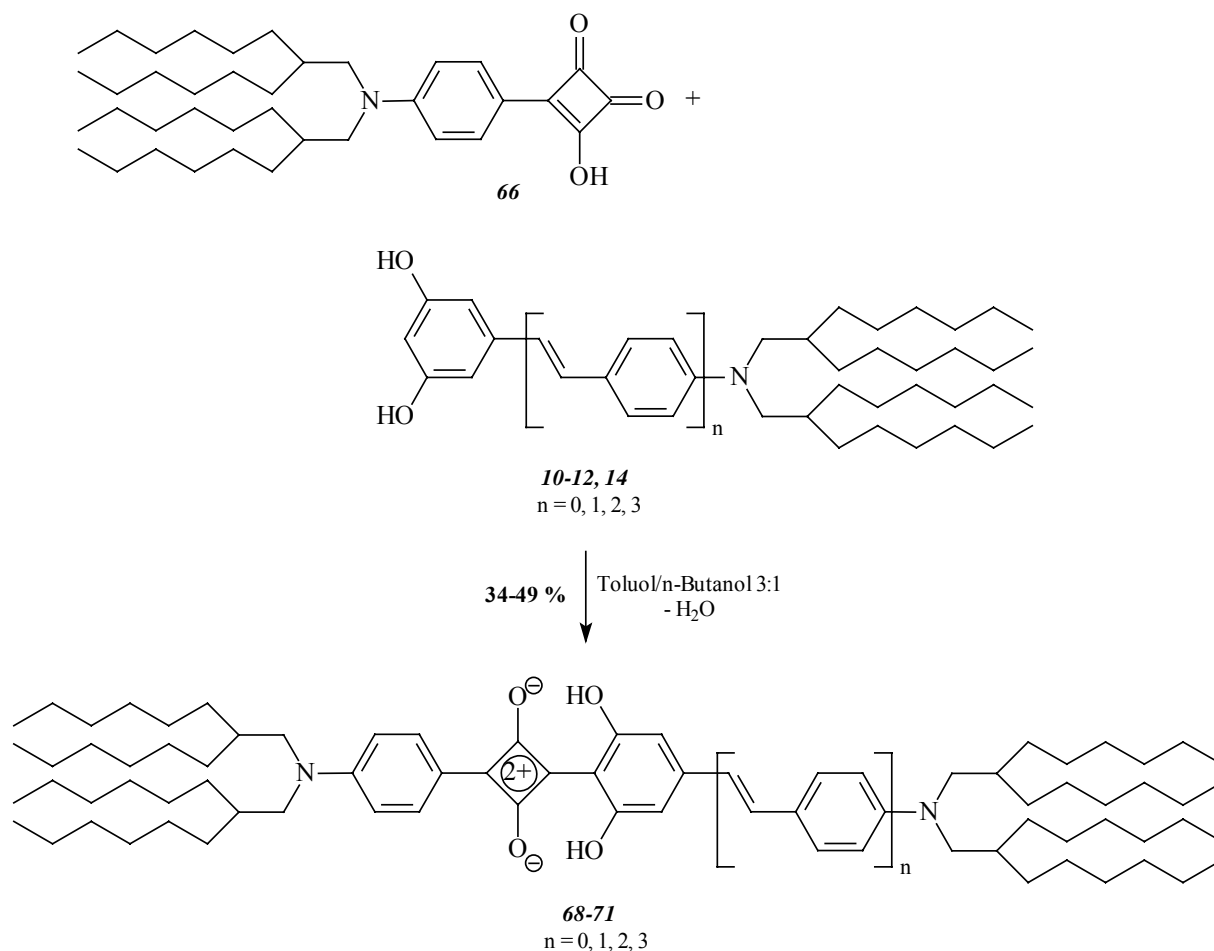
Zur Überführung des Semiquadratsäurechlorids **65** in die Semiquadratsäure **66** durch sauer katalysierte Hydrolyse mußte die Vorschrift von Law <sup>[60]</sup> leicht modifiziert werden. Erst unter

der Löslichkeitsvermittelnden Wirkung eines Aceton/Dichlormethan-Gemisches konnte eine Umsetzung von Verbindung **65** beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Chlorid aufgrund seiner unpolaren Seitenkette im Gemisch aus 2 M HCl und Trifluoressigsäure nur in emulgierter Form vorliegt und deshalb nicht abreagiert, was auch die relativ lange Reaktionsdauer von zwei Tagen erklärt.

Die Semiquadratsäure **66** ist nur in stark polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Aceton oder DMSO vernünftig löslich. Die gelbliche, kristalline Substanz schmilzt bei 192-195 °C. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das aufgrund der mäßigen Löslichkeit in einem  $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$ -Gemisch aufgenommen werden mußte, findet sich das AA'BB'-System der aromatischen Protonen bei  $\delta = 6.72$  und  $7.78$ . Das Kohlenstoffatom des Vierrings, an dem sich der aromatische Rest befindet, absorbiert im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum im Vergleich zum Chlorid **65** bei tieferem Feld ( $\delta = 173.4$ ), die übrigen drei Vierring-Kohlenstoffatome zeigen ein überlagertes Signal bei  $\delta = 194.3$ . Im IR-Spektrum von Verbindung **66** tritt bei ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$  die breite Bande der O-H-Valenzschwingung auf, bei  $1765$  und  $1715\text{ cm}^{-1}$  liegen als charakteristisches Merkmal die intensiven und breiten Carbonylabsorptionen.

### 2.3.3 Unsymmetrische, dialkylaminosubstituierte Squaraine mit ausgedehnter Konjugation

Mit der im vorhergehenden Abschnitt synthetisierten Semi-quadratsäure **66** und den im Kapitel 2.2.1 hergestellten Resorcinen **10-12** und **14** ist man nun in der Lage, eine Reihe unsymmetrischer Squaraine darzustellen, die sich durch die Länge der Konjugation bezüglich einer Untereinheit des Moleküls unterscheiden. Abbildung 2.24 zeigt den synthetischen Zugang zu diesen Farbstoffen:



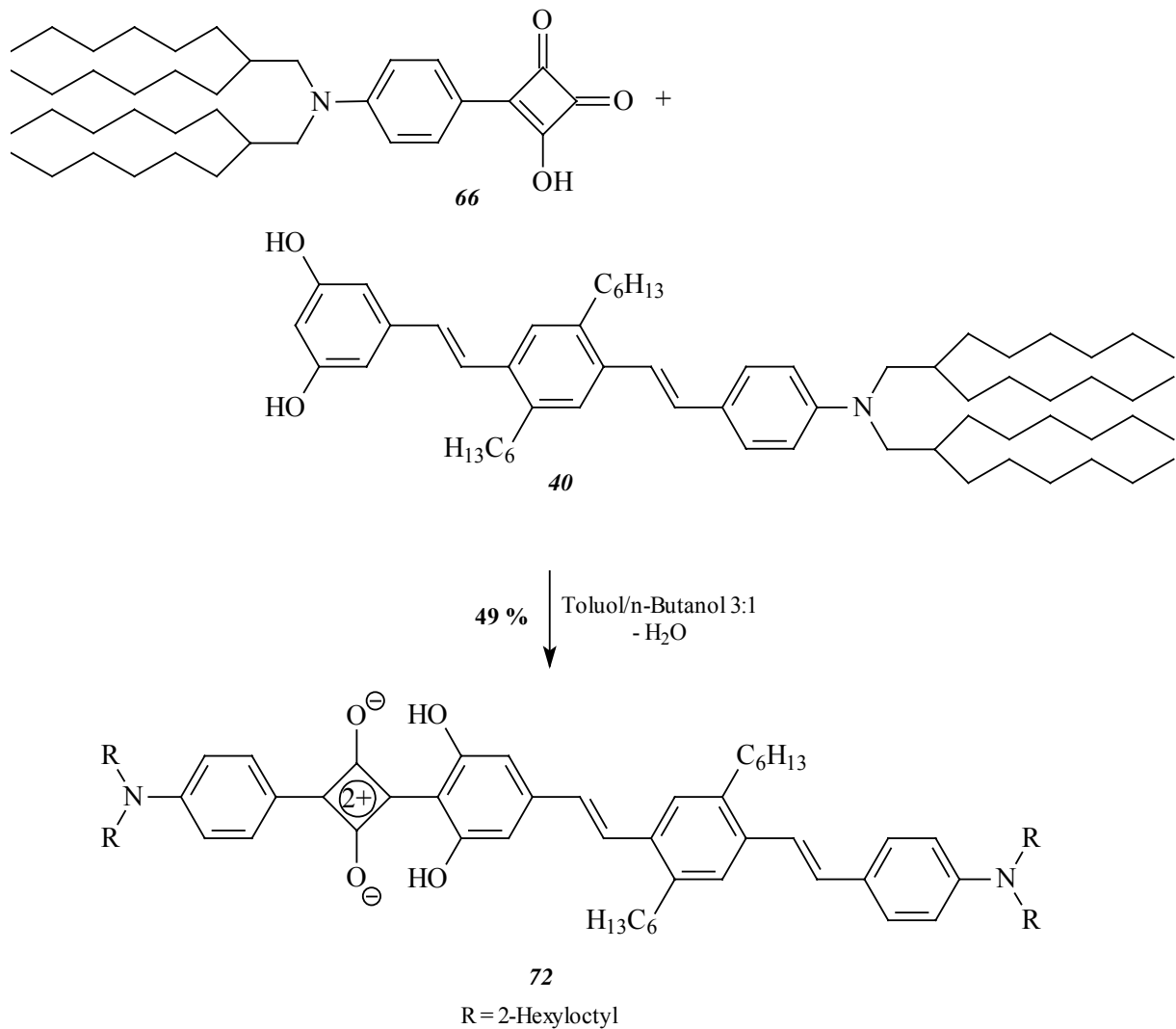
**Abb. 2.24:** Herstellung der unsymmetrischen Squaraine **68-71**

Die Kondensationsreaktion wird nach der Methode von Ziegenbein und Sprenger<sup>[67]</sup> in einem Toluol/n-Butanol-Gemisch vom Verhältnis 3:1 durchgeführt. Man kocht das Reaktionsgemisch unter Rückfluß und zieht bei der Reaktion entstehendes Wasser in einem mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Trocknungsmittel beschicktem Heißextraktor aus dem Reaktionsgemisch. Der



Reaktionsverlauf wird alle 30 Minuten durch eine UV/Vis-Messung kontrolliert und die Reaktion dann abgebrochen, wenn sich das Produkt/Edukt-Verhältnis nicht mehr verändert.

Zu Vergleichszwecken wurde nach derselben Methode das unsymmetrische Squarain **72** hergestellt, das im Gegensatz zu Squarain **70** zusätzlich mit zwei Hexylgruppen substituiert ist. Die Herstellung ist in Abb. 2.25 wiedergegeben:



**Abb. 2.25:** Synthese des zweifach hexylsubstituierten Squarains **72**

Alle hergestellten unsymmetrischen Squaraine **68-72** besitzen eine ausreichende Löslichkeit, um chromatographisch gereinigt werden zu können. Die zweifache Hexylsubstitution in Verbindung **72** erhöht die Löslichkeit der Verbindung im Vergleich zu Squarain **70** drastisch, so daß für Squarain **72** sogar ein Petrolether/Diethylether-Gemisch für die Chromatographie verwendet werden kann, während für Squarain **70** nur Chloroform als genügend gutes

Lösungsmittel geeignet ist. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die Ausbeuten der Synthesen:

Verbindung	Anzahl der Repetiereinheiten $n$	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [° C]
<b>68</b>	0	48	viskoses Wachs
<b>69</b>	1	49	86-88 °C
<b>70</b>	2	34	109-115 °C
<b>71</b>	3	35	viskoses Wachs
<b>72</b>	-	49	viskoses Wachs

**Tab. 2.2:** Ausbeuten und Schmelzpunkte der Squaraine **68-72**

Die Ausbeuten sind für Squarainsynthesen ausgezeichnet und liegen für die Squaraine **68**, **69** und **72** bei annähernd 50 %. Führt man die Reaktionen nach der Law-Variante <sup>[62c]</sup> mit Tributylorthoformiat als Wasserfänger in Isopropanol als Lösungsmittel durch, erhält man geringere Ausbeuten und komplexe Produktgemische, die sich nur schwierig trennen lassen.

Alle hergestellten unsymmetrischen Squaraine können mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Löslichkeit für die Verbindungen **68**, **69** und **72** ist sogar so gut, daß von ihnen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erhalten werden können. Auf die NMR-Spektren der Squaraine wird im Kapitel 3.3.2 ausführlicher eingegangen. Die FD-Massenspektren der Verbindungen zeigen als intensivitätsstärkstes Signal zumeist das der Ionen [(M+H)<sup>+</sup>] bzw. [(M + 2H)<sup>+</sup>]. Daneben erhält man in einigen Fällen auch intensivitätsstarke Signale, die auf Molekülfragmente bzw. die Anlagerung von Molekülfragmenten zurückzuführen sind. Dieses Phänomen soll in Kap. 3.2.1 näher diskutiert werden.

### 2.3.4 Synthese der Bis-, Tris- und Tetrakisquaraine

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Semiquadratsäure **66** hervorragend zur Kondensation mit unterschiedlichen Resorcinen geeignet ist, wurde das Synthesekonzept auch auf Bis-, Tris- und Tetrakisresorcine übertragen, so daß durch Reaktion dieser multiplen Resorcine mit zwei, drei bzw. vier Äquivalenten Semiquadratsäure **66** die entsprechenden Bis-, Tris- und

Tetrakisquaraine erhalten werden. Wie schon bei der Synthese der unsymmetrischen Squaraine in Kapitel 2.3.3 wurde auch hier die Methode nach Ziegenbein und Sprenger angewandt, bei welcher die Resorcine zusammen mit der jeweiligen Menge an Semi-quadratsäure in einem Toluol/n-Butanol-Gemisch unter Rückfluß gekocht werden. Abb. 2.26 zeigt die aus den Bisresorcinen **43**, **45** und **49** (siehe Kapitel 2.2.4) auf diese Weise erhaltenen Bissquaraine **73**, **74** und **75**:

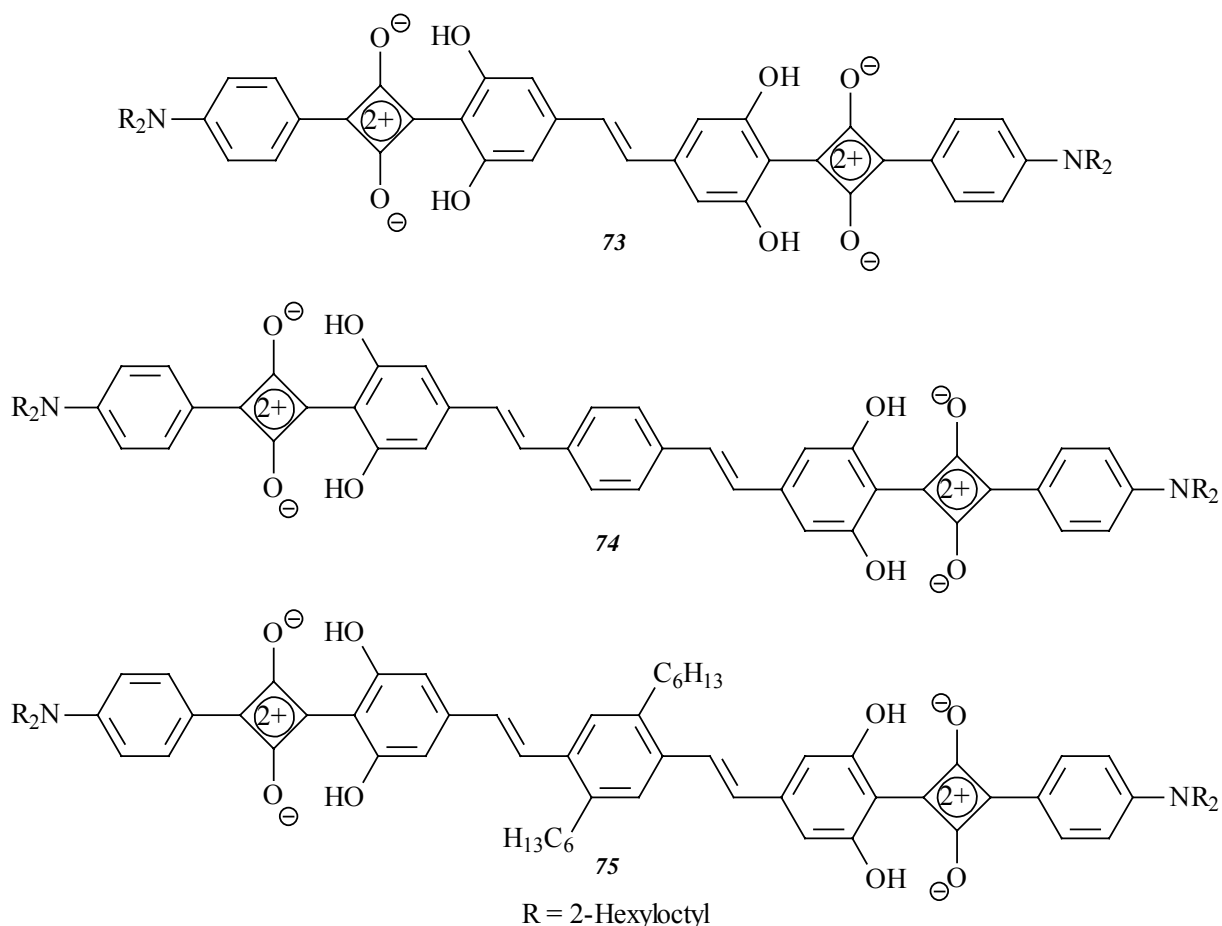
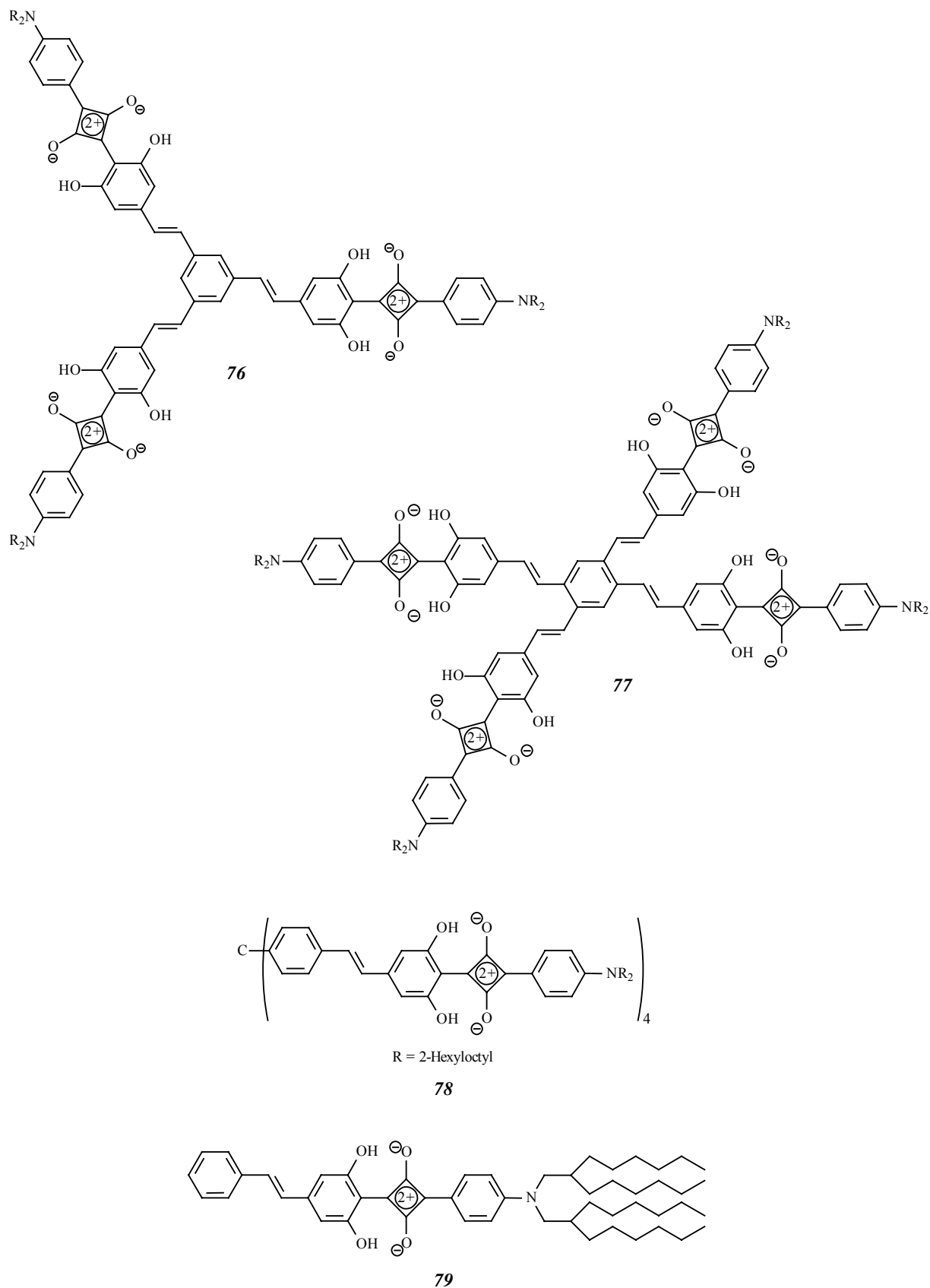


Abb. 2.26: Nach Ziegenbein und Sprenger hergestellte Bissquaraine

Setzt man analog das Trisresorcin **53** oder die Tetrakisresorcine **57** und **61** (siehe Kap. 2.2.5) ein, gelangt man zu den Tris- und Tetrakisresorcinen **76-78**. Ihre Struktur ist in der Abb. 2.27 auf der nächsten Seite dargestellt.

Um die so erhaltenen multiplen Squarylium-Farbstoffe hinsichtlich ihres UV/Vis-Absorptionsverhaltens vergleichen zu können, wurde als Modellverbindung das Squarain **79** synthetisiert, dessen Strukturelement jeweils in den Squarainen **73-78** enthalten ist. Die Struktur von Squarain **79** ist ebenfalls in Abb. 2.27 veranschaulicht:



**Abb. 2.27:** Tris- und Tetrakisresorcine **76-78** sowie Modellverbindung **79**

Die Reaktionszeiten der Oligosquarain-Synthesen erhöhen sich auf bis zu fünf Stunden aufgrund der mehrfachen Kondensationsreaktion. Dennoch sind die Ausbeuten der

Reaktionen sehr hoch, z.B. 49 % für Squarain **76**, bei dem immerhin eine dreifache Kondensationsreaktion stattfinden muß. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 80% pro Squarylium-Einheit. Die schlechteren Ausbeuten der übrigen Oligosquaraine lassen sich auf die schlechtere Löslichkeit der gebildeten Zwischenprodukte zurückführen. So konnten bei den Synthesen der linearen Bissquaraine **73** und **74** Nebenprodukte erhalten und massenspektrometrisch detektiert werden, bei denen nur eine Resorcin-Einheit abreagiert hat. Durch die lineare Struktur ist deren Löslichkeit vermutlich so weit herabgesetzt, daß sie während der Reaktion ausfallen und dadurch nicht mehr mit einem weiteren Äquivalent Semiquadratsäure reagieren können. Bei Squarain **76** ist aufgrund seines sternförmigen Gerüsts die Neigung der Squaraine zur Aggregation deutlich vermindert, was sich auch daran zeigt, daß das Squarain im Vergleich zu den anderen Oligosquarainen den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt. Offensichtlich spielt also die Löslichkeit der Squaraine bzw. ihrer Zwischenprodukte für die Ausbeuten in der Synthese eine entscheidende Rolle und nimmt im Falle des Trissquarains **76** einen maximalen Wert an. Die linearen Squaraine **73** und **74** haben die mit Abstand höchsten Schmelzpunkte und niedrigsten Ausbeuten bezogen auf die Anzahl der Kondensationsreaktionen. Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Oligosquaraine **73-78** sowie der Modellverbindung **79** sind in Tabelle 2.3 zusammengefaßt:

Verbindung	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [° C]
<b>73</b>	22	220 (Zers.)
<b>74</b>	29	> 300
<b>75</b>	55	155-157
<b>76</b>	49	130
<b>77</b>	20	143-145
<b>78</b>	35	175
<b>79</b>	43	173

**Tabelle 2.3:** Ausbeuten und Schmelzpunkte der Oligosquaraine **73-79**

Die Löslichkeit der synthetisierten Oligosquaraine hängt ebenfalls sehr stark von deren Struktur und dem damit verbundenen Aggregationsverhalten ab. Die linearen Bissquaraine **73** und **74** besitzen eine nur mäßige Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln, wobei die

Löslichkeit von Verbindung **74** noch weiter erniedrigt ist. Durch die Einführung zweier Hexylgruppen am mittleren Benzolkern konnte die Löslichkeit beim Bissquarain **75** stark erhöht werden. Von allen linearen Bissquarainen konnten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Das Trissquarain **76** besitzt von allen Oligosquarainen die beste Löslichkeit und läßt sich auch in nichtchlorierten Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, lösen. Bedingt durch seine gute Löslichkeit kann es chromatographisch an Kieselgel gereinigt werden. Während das "planare" Tetrakissquarain **77** ebenfalls säulenchromatographisch gereinigt werden kann und in Lösungsmitteln wie Chloroform oder Aceton ausreichend löslich ist, besitzt das Tetrakissquarain **78** mit tetraedrischem Grundgerüst eine wesentlich schlechtere Löslichkeit. Von den Squarainen **76-78** können  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten werden,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gelingen jedoch nur von den Squarainen **76** und **77**, wobei die Signale der Kohlenstoffatome des zentralen Benzolrings im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Squarain **77** nicht detektierbar waren. Dies ist wohl weniger auf die Löslichkeit der Verbindung als vielmehr auf Relaxationseffekte zurückzuführen. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vom Tetrakissquarain **78** konnte nicht aufgenommen werden.

Die Oligosquaraine **73-78** wurden des weiteren massenspektroskopisch charakterisiert. Die Molekülmassen der linearen Bissquaraine **73-75** konnten mittels der FD-Methode zugeordnet werden. Für die nichtlinearen Squaraine **76-78** erwies sich die FD-Methode als ungeeignet, so daß von diesen Verbindungen MALDI-TOF-Massenspektren aufgenommen wurden. Beide Methoden liefern als intensivitätsstärkstes Signal das der Molekülonen  $[(M + n\cdot\text{H})^+]$  mit einem Maximum für  $n = 2$ . In Kap. 3.2.2 wird dieses Phänomen näher untersucht.

Die IR-Spektren der Squaraine sind sich sehr ähnlich und zeigen als charakteristische Absorption die für Squaraine typische Bande der C-O-Streckschwingungen am Vierring bei  $1590\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ . Die breite OH-Absorption bei ca.  $3400\text{ cm}^{-1}$ , die bei Squarainen üblicherweise vorhanden ist, ist bei diesen unsymmetrischen Oligosquarainen - wenn überhaupt - nur schwach ausgeprägt.

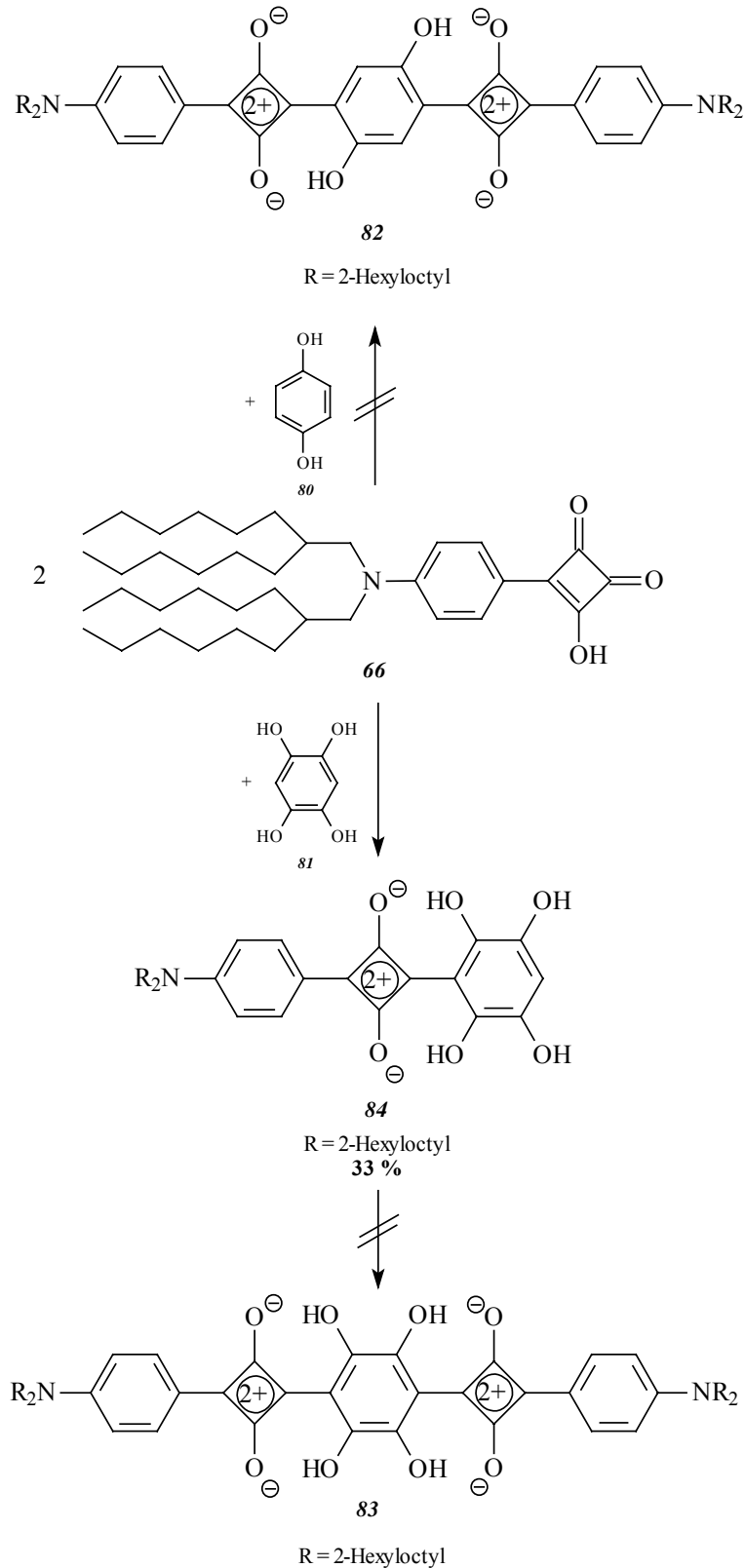
### **2.3.5 Versuch der Synthese linearer Bissquaraine aus Hydrochinon und Tetrahydroxybenzol**

Setzt man zwei Äquivalente der Semiquadratsäure **66** mit Hydrochinon **80** oder 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol <sup>5</sup> **81** nach der Methode von Ziegenbein und Sprenger <sup>[67]</sup> um, beobachtet

---

<sup>5</sup> 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol **81** wird in einer zweistufigen Synthese aus Hydrochinon durch Oxidation zu 2,5-Dihydroxybenzochinon <sup>[68]</sup> und anschließender Reduktion <sup>[69]</sup> hergestellt.

man in beiden Fällen eine starke Blaufärbung der Reaktionsgemische und bei der UV/Vis-Kontrolle des Reaktionsverlaufes Absorptionsbanden bei 650-700 nm, die auf die Bildung der gewünschten Squaraine hinweisen:



**Abb. 2.28:** Umsetzung von Hydrochinon und Tetrahydroxybenzol mit Semiquadratsäure **66**

Die Reinigung der nach Abbruch der Reaktionen erhaltenen Gemische ist jedoch schwierig und bei keiner der beiden Reaktionen kann das gewünschte zweifache Kondensationsprodukt **82** bzw. **83** isoliert werden. Bei der Umsetzung mit Tetrahydroxybenzol kann man das Monosubstitutionsprodukt **84** vom komplexen Produktgemisch abtrennen und mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie charakterisieren. Der Versuch, aus dem so erhaltenen Squarain **84** in einer erneuten Kondensationsreaktion mit Semiquadratsäure **66** das Squarain **83** zu synthetisieren, schlug fehl. Vermutlich ist die Nucleophilie in Verbindung **84** durch die eingeführte Squaryliumgruppe, deren zweifach positiv geladener Vierring eine sehr starke Acceptorwirkung besitzt, so weit herabgesetzt, daß eine weitere Reaktion nicht mehr stattfinden kann. Bei der Umsetzung von Hydrochinon kommt erschwerend hinzu, daß bei erfolgter Kondensationsreaktion jeweils nur eine Wasserstoffbrückenbindung, die einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung der gebildeten Squaraine leistet, ausgebildet werden kann.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **84** absorbiert das Proton am vierfach hydroxysubstituierten Benzolring bei  $\delta = 6.73$ . Die Protonen am aminosubstituierten Benzolring bilden ein AA'BB'-System und liegen bei  $\delta = 6.83$  und  $8.24$ . Die Protonen der Hydroxygruppen, die an der Wasserstoffbrückenbindung zu den Sauerstoffatomen am Vierring beteiligt sind, zeigen ein scharfes Singulett bei  $\delta = 11.83$ . Die beiden anderen Hydroxy-Protonen absorbieren bei  $\delta = 5.34$ , wobei das Signal stark verbreitert ist. Das FD-Massenspektrum von Verbindung **84** zeigt den  $[(\text{M}+\text{H})^+]$ -Molekülionenpeak bei  $m/z$  (%) = 706.4 (100) als intensivitätsstärkstes Signal.

## 2.4 Herstellung symmetrischer Squaraine

### 2.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen zur Synthese symmetrischer Squaraine

Die erste in der Literatur erwähnte Synthese symmetrischer Squaraine stammt aus dem Jahre 1965 von Treibs und Jacob, die Quadratsäure mit hochreaktiven Pyrrolen und Resorcin sowie Phloroglucin kondensierten <sup>[1]</sup>. Beinahe zeitgleich und unabhängig fanden Sprenger und Ziegenbein, daß Quadratsäure auch mit Azulenderivaten und tertiären aromatischen Aminen zu tiefelfarbigem Verbindungen kondensiert werden kann <sup>[67a]</sup>. Sprenger und Ziegenbein führten die Reaktion in einem Butanol/Benzol-Gemisch unter azeotroper Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Kondensationswassers durch. Diese Vorgehensweise hat sich im Laufe



der Jahre bei der Synthese verschiedenster neuartiger Squaraine durchgesetzt. Inzwischen sind eine Vielzahl von Übersichtsartikeln zur Synthese symmetrischer und unsymmetrischer Squaraine in der Literatur erschienen <sup>[2-6]</sup>.

Bei der Synthese symmetrischer Squaraine kann man von Quadratsäure (Säure-Route) oder einem Quadratsäuredialkylester (Ester-Route) ausgehen. Untersuchungen von Law an Kondensationsreaktionen tertiärer aromatischer Amine <sup>[70]</sup> zeigten, daß Quadratsäure in Butanol als Lösungsmittel mit dem Mono- und Dibutylester im Gleichgewicht steht, wobei der Angriff des Nucleophils am Monoester unter Bildung einer Semiquadratsäure erfolgt, die mit einem zweiten Äquivalent des Nucleophils zum gewünschten symmetrischen Squarain reagiert. Abb. 2.29 zeigt den Reaktionsablauf:

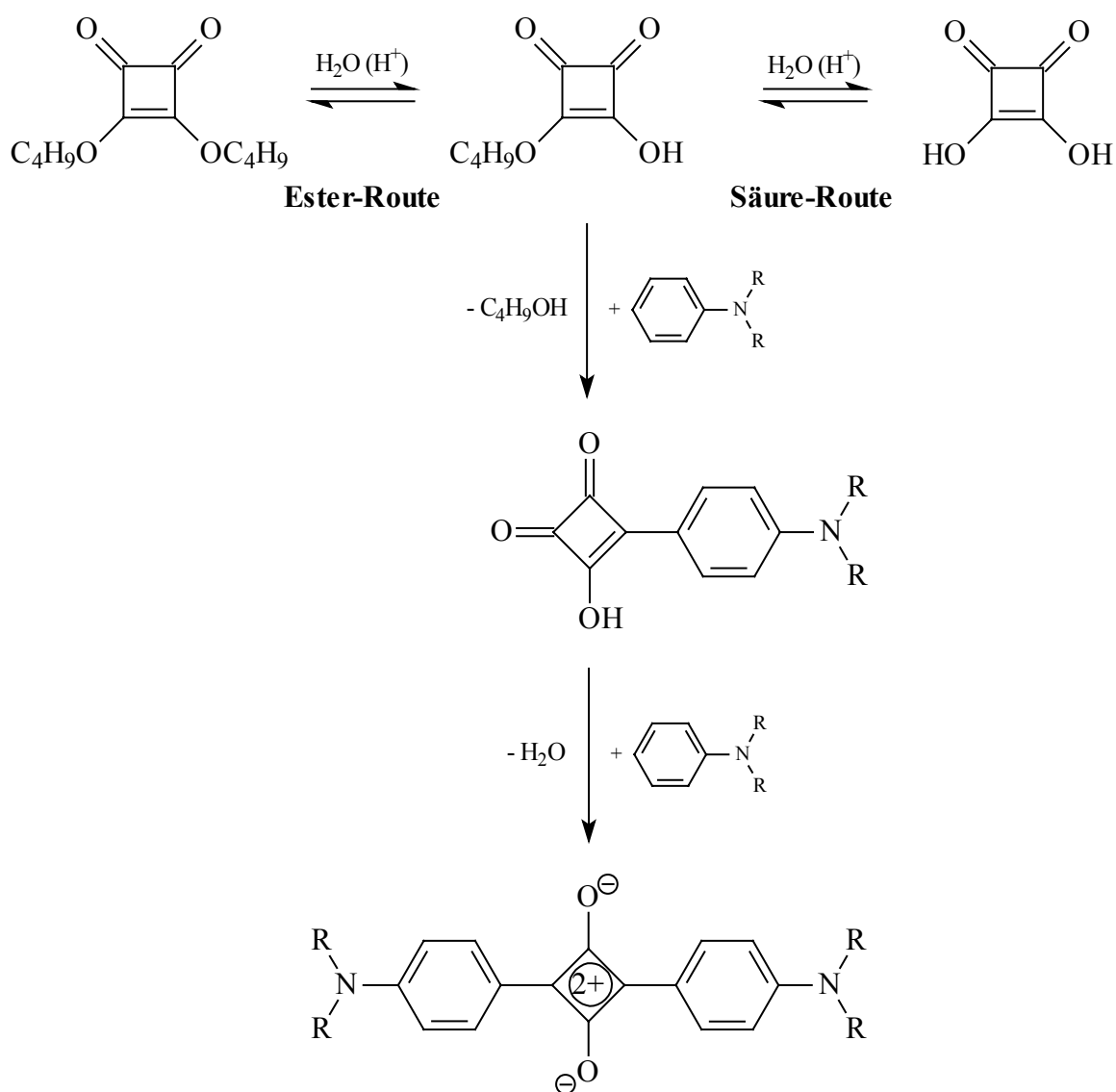
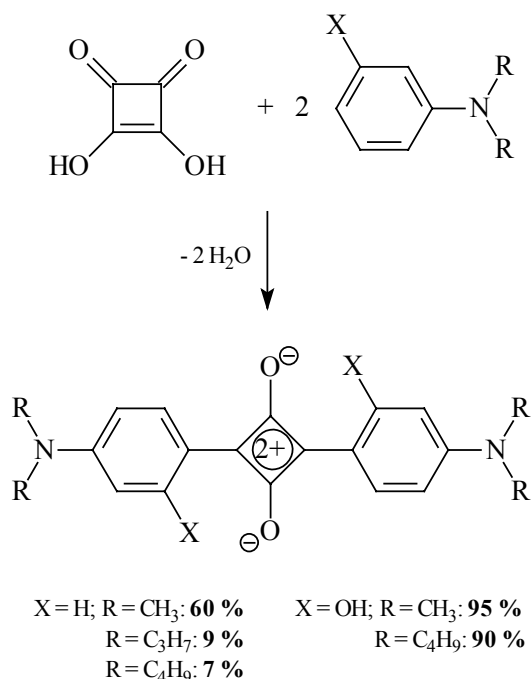


Abb. 2.29: Säure- und Ester-Route der Squarainbildung

Sowohl die Ester-Route als auch die Säure-Route liefern vergleichbare Ausbeuten, Law konnte jedoch feststellen, daß die Ester-Route zu Squarainen mit besseren xerographischen Eigenschaften führt <sup>[4]</sup>. Dies wird darauf zurückgeführt, daß durch das veränderte Reaktionsmedium bei der Ester-Route Kristalle mit einer kleineren Partikelgröße entstehen, woraus unterschiedliche Kristallmorphologien resultieren. Die in vorliegender Arbeit synthetisierten symmetrischen Squaraine wurden alle über die Säure-Route hergestellt.

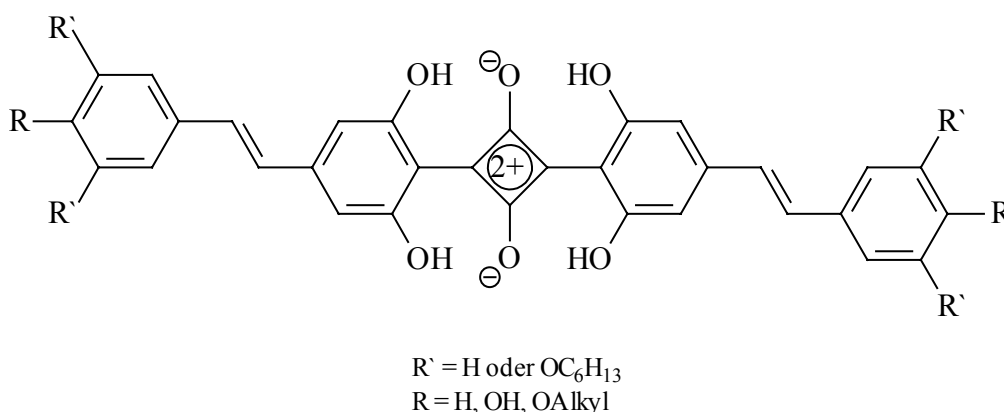
Als geeignete Reaktionspartner in der Kondensationsreaktion mit Quadratsäure oder einem Quadratsäuredialkylester dienen genügend nucleophile Verbindungen. So reagieren sekundäre Amine unter N-Alkylierung zu den entsprechenden Diaminosquarainen <sup>[2, 71]</sup>. Von den aromatischen Verbindungen besitzen nur elektronenreiche Systeme wie z.B. tertiäre aromatische Amine <sup>[67a]</sup>, Phenole <sup>[1]</sup>, Derivate des Azulens <sup>[67a]</sup> aber auch verschiedenartig substituierte heteroaromatische Verbindungen, wie z.B. Pyrrole <sup>[1]</sup>, Thiophene <sup>[72, 74]</sup> oder Thiazole <sup>[73, 74]</sup> eine ausreichende Nucleophilie, damit eine elektrophile Substitution am Aromaten stattfinden kann.

Law et al. konnten anhand einer Reihe unterschiedlich substituierter N,N-Dialkylaniline zeigen, daß sowohl die Art des Substituenten in *o*-Stellung zur Verknüpfungsposition als auch die Art der Alkylkette am Aminosubstituenten einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbeuten der Squarainsynthesen besitzt <sup>[75]</sup>:



**Abb. 2.30:** Symmetrische Bis(dialkylanilino)squaraine nach Law

Auffallend an den von Law durchgeführten Synthesen ist, daß die Ausbeuten schlechter werden, je länger die Alkylkette am Aminosubstituenten ist. Dies erklärten die Autoren damit, daß die Löslichkeitssteigerung bedingt durch eine längere Alkylkette die gebildeten Squaraine für Folgereaktionen zugänglicher macht. Dialkylaniline, die in 3-Position eine Hydroxygruppe besitzen, lassen sich mit Quadratsäure in hohen Ausbeuten kondensieren. Dies kann zum einen darauf zurückgeführt werden, daß die Hydroxygruppe die Nucleophilie an der Verknüpfungsposition erhöht, zum anderen kann es im gebildeten Squarain zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommen, was eine Stabilisierung mit sich bringt, die evtl. auch eine Weiterreaktion des Squarains verhindert. Dies machte sich in unserem Arbeitskreis U. Dullweber zu Nutze, die ein Synthesekonzept entwickelte, um stilbenoide Verbindungen für die Kondensation mit Quadratsäure zu aktivieren. Durch die Einführung zweier Hydroxygruppen in *o*-Stellung zur Verknüpfungsposition (Resorcingerüst) gelang es ihr, erstmalig symmetrische Bis(stilbenyl)squaraine zu synthetisieren <sup>[35, 65, 76]</sup>.



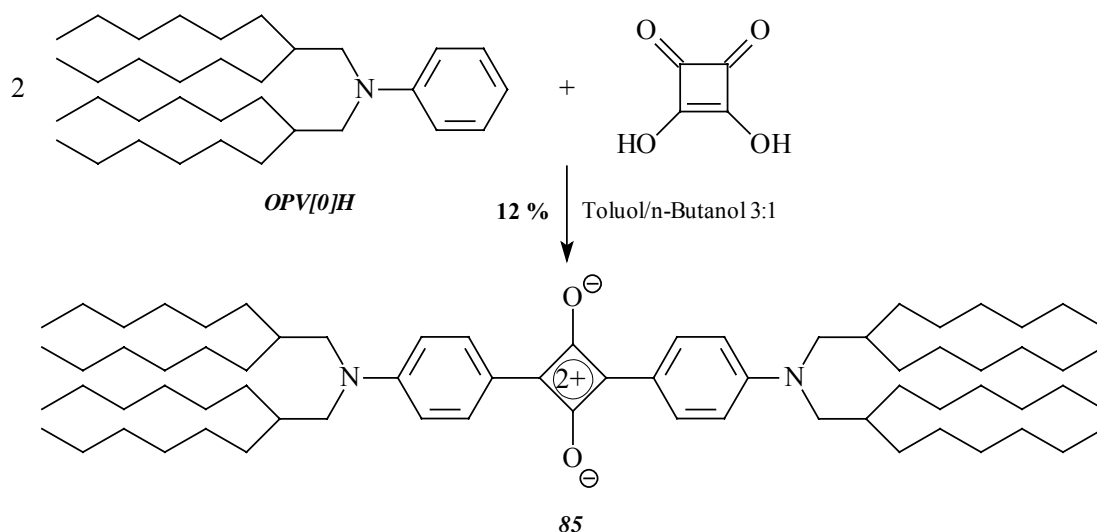
**Abb. 2.31:** Symmetrische Squaraine nach U. Dullweber

Während U. Dullweber ausschließlich alkoxysubstituierte symmetrische Squaraine herstellte, konnte R. Petermann das Syntheseprinzip auch auf dialkylaminosubstituierte stilbenoide Verbindungen ( $R = \text{NAlkyl}_2$ ,  $R' = \text{H}$ ) sowie stilbenanaloge Verbindungen mit Ferrocenyl- <sup>[77]</sup> oder Thiazolylsubstituenten <sup>[36b]</sup> übertragen. In Anlehnung an diese Ergebnisse werden in dieser Arbeit verschiedene stilbenoide, symmetrische Squaraine mit ausgedehnter Konjugation synthetisiert, die als gemeinsames Element jeweils eine Resorcin-Einheit aufweisen. Ihre Herstellung wird in den Kapiteln 2.4.3-2.4.5 geschildert.

## 2.4.2 Herstellung eines symmetrischen Bis(dialkylanilino)squarains

Symmetrische Squaraine, die durch Kondensationsreaktion aus Dialkylanilinen und

Quadratsäure erhalten werden, gehören aufgrund ihres einfachen Zugangs zu den am besten untersuchten und am häufigsten synthetisierten Squarainen [4, 67a]. Sie werden in vielen Bereichen der Technik als Farbstoffe eingesetzt, so z.B. im xerographischen Prozeß (vgl. Kap. 1.2). Ausgehend vom N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin **OPV[0]H** wurde in dieser Arbeit durch Umsetzung mit Quadratsäure in einem Toluol/n-Butanol-Gemisch das symmetrische Squarain **85** synthetisiert (siehe Abb. 2.32). Dieses soll vor allem in seinem Absorptionsverhalten mit dem unsymmetrischen Bis(anilino)squarain **68** (siehe Kap. 2.3.3) verglichen werden, welches im Gegensatz zu Verbindung **85** zwei Hydroxygruppen trägt, und mit dem von R. Petermann synthetisierten analogen symmetrischen Squarain **86** (siehe Abb. 2.33) mit vier Hydroxygruppen [36b]. Welchen Einfluß die Hydroxyfunktionen auf Lage und Form der Absorptionsbanden ausüben, wird in Kap. 3.4.1.2 diskutiert.



**Abb. 2.32:** Synthese des symmetrischen Bis(dialkylanilino)squarains **85**

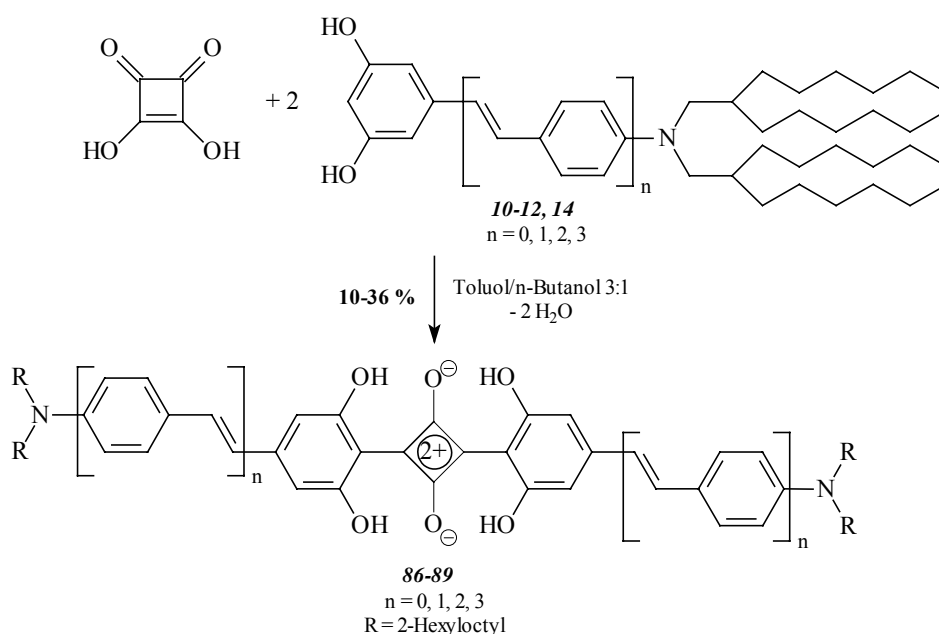
Die Ausbeute der Reaktion ist gering und liegt bei 12 %. Die fehlende stabilisierende Wirkung der Hydroxygruppen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen und die ausgezeichnete Löslichkeit von Verbindung **85** können dafür verantwortlich gemacht werden. Die gute Löslichkeit führt dazu, daß das Squarain im Reaktionsgemisch zur Weiterreaktion zur Verfügung steht. Verbindung **85** ist eine viskose Substanz mit violetterm Glanz an der Oberfläche und ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Durch die langen, verzweigten Alkylketten ist das Squarain selbst in unpolaren Lösungsmitteln löslich, in welchen es eine intensive rote Fluoreszenz aufweist.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Squarain **85**, das in  $\text{CDCl}_3$  gemessen wurde, liegt das AA'BB'-System der aromatischen Protonen bei  $\delta = 6.71$  und  $8.32$ , wobei das letztgenannte der beiden

Teilsysteme im Vergleich zu den Spektren der Semiquadratsäure **66** oder des Dialkylierungsprodukts **67** deutlich zu tieferem Feld verschoben ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **85** absorbieren die sauerstofftragenden Kohlenstoffatome des Vierrings bei  $\delta = 187.6$ , die Kohlenstoffatome, an denen sich der Anilinosubstituent befindet, absorbieren bei  $\delta = 183.5$ . Weitere Vergleiche der Lage der Signale in den NMR-Spektren werden in Kap. 3.3.2.1 gezogen. Das FD-Massenspektrum zeigt als intensivitätsstärkstes Signal das des Moleküls  $[(\text{M}+\text{H})^+]$  bei  $m/z$  (%) = 1050 (100).

### 2.4.3 Symmetrische, dialkylaminosubstituierte Squaraine mit ausgedehnter Konjugation

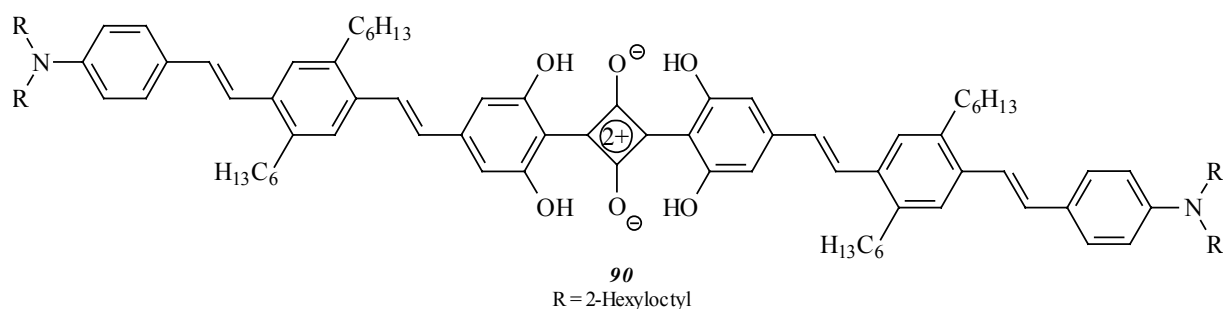
Bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit <sup>[43]</sup> wurde in Anlehnung an Ergebnisse von R. Petermann <sup>[36b]</sup> ein symmetrisches Dialkylaminosquarain mit ausgedehnter Konjugation synthetisiert. Da sich herausgestellt hatte, daß die Verlängerung der Konjugation zu einem unerwarteten hypsochromen Shift der langwelligen Absorption führt, wurde das um eine weitere Phenylvinyl-Einheit verlängerte Squarain **89** hergestellt. Somit steht in Analogie zur Reihe dialkylaminosubstituierter, unsymmetrischer Squaraine **68-71** (siehe Kap. 2.3.3) eine weitere Reihe an Squarainen mit ausgedehnter Konjugation zur Verfügung. Die Synthese dieser symmetrischen Squaraine ist in Abb. 2.33 gezeigt:



**Abb. 2.33:** Syntheschema symmetrischer dialkylaminosubstituierter Squaraine mit ausgedehnter Konjugation.

Außerdem wurde ausgehend von Resorcin **40** (siehe Kap. 2.2.3.3) das symmetrische Squarain **90** hergestellt, das im Vergleich zu Verbindung **88** am mittleren Benzolring jeweils zweifach

hexylsubstituiert ist, um dessen Löslichkeit zu verbessern. Die Struktur von Squarain **90** ist in Abb. 2.34 wiedergegeben:



**Abb. 2.34:** Struktur von Squarain **90**

Die Ausbeuten der Kondensationsreaktionen und die Schmelzpunkte der Squaraine **86-90** sind in Tabelle 2.4 zusammengefaßt:

Verbindung	Anzahl der Repetiereinheiten $n$	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [° C]
<b>86</b> <sup>[36b]</sup>	0	36	92
<b>87</b> <sup>[36b]</sup>	1	13	169
<b>88</b>	2	26	220-225
<b>89</b>	3	10	245 (Zers.)
<b>90</b>	-	48	viskoses Wachs

**Tabelle 2.4:** Ausbeuten und Schmelzpunkte der Squaraine **86-90**

Die Löslichkeit von dem in dieser Arbeit synthetisierten symmetrischen Squarain **89** ist so gering, daß es bereits während der Reaktion ausfällt und nach Beendigung der Reaktion durch sorgfältiges Waschen mit Methanol und Aceton gereinigt werden kann. Dadurch beschränkt sich die Charakterisierung des Squarains zunächst auf die Massenspektrometrie sowie die IR- und UV/Vis-Spektroskopie. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **89** in deuteriertem Tetrachlorethan gelang erst bei einer Temperatur von 80 °C. Ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung war aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht mehr erhältlich.

Das IR-Spektrum von Squarain **89** zeigt als charakteristisches Merkmal die breite Absorption der Hydroxygruppen bei  $3400\text{ cm}^{-1}$ , die bei den unsymmetrischen Analoga **68-71** nur ganz schwach ausgeprägt ist. Die Bande der delokalisierten Vierring-C-O-Bindungen liegt bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ , die CH-Deformationsschwingung der olefinischen trans-Doppelbindung bei  $960\text{ cm}^{-1}$ .

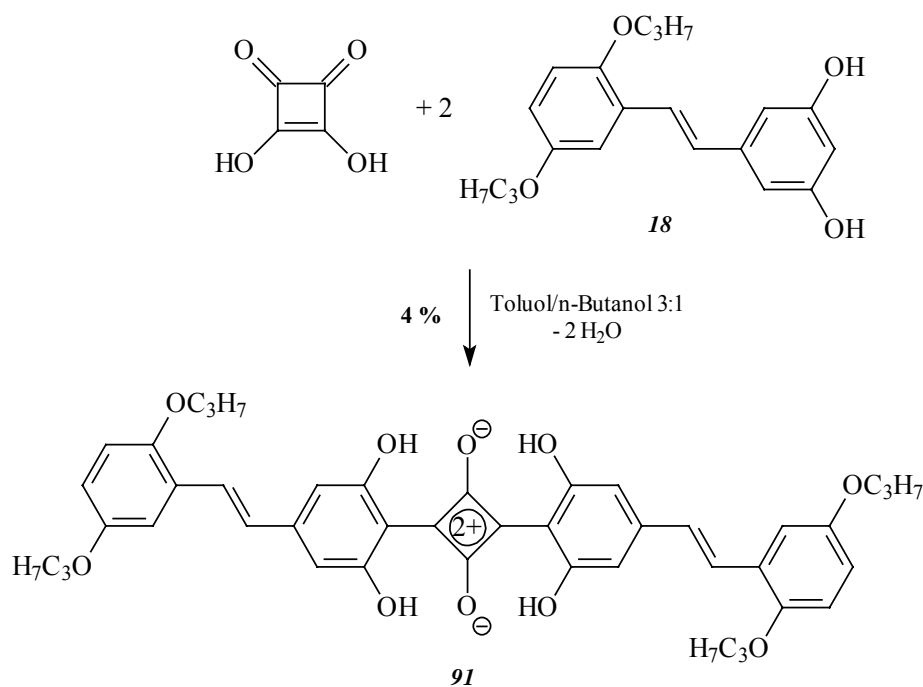
Das FD-Massenspektrum zeigt als intensivitätsstärkstes Signal das des zweifach geladenen Moleküliions bei  $m/z = 864$  und nur untergeordnet das Signal des Molekülionen-Peaks bei  $m/z = 1725$ .

Squarain **90** besitzt aufgrund seiner vierfachen Hexylsubstitution eine stark verbesserte Löslichkeit gegenüber Squarain **88**. So ist es ohne weiteres möglich, von **88** ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen. Wahrscheinlich kommt die Löslichkeitsverbesserung nicht alleine durch die löslichkeitsvermittelnde Wirkung der Hexylketten zustande, sondern auch durch eine verminderte Aggregation durch die sterische Beanspruchung dieser Ketten, die ein "Aufeinanderstapeln" erschweren. Wegen seiner guten Löslichkeit kann das Squarain **90** vollständig charakterisiert werden.

Die Protonen der Hydroxygruppen absorbieren im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **90** als Singulett bei tiefstem Feld bei  $\delta = 10.96$ . Bei höchstem Feld im Aromatenbereich bei  $\delta = 6.33$  liegen die Protonen in *o*-Position zur Hydroxyfunktion. Das AB-System der olefinischen Protonen, die sich in Nachbarschaft zum zentralen Vierring befinden, zeigt eine große Aufspaltung und ist bei  $\delta = 6.70$  und  $7.37$  zu finden, die Kopplungskonstante beträgt  $15.7\text{ Hz}$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennt man als besonders charakteristische Signale die der Kohlenstoffatome des zentralen Vierrings bei tiefstem Feld. Die sauerstofftragenden Kohlenstoffatome absorbieren bei  $\delta = 181.9$ , die phenylsubstituierten bei  $\delta = 169.2$ . Diese Werte stimmen sehr gut mit den von R. Petermann <sup>[36b]</sup> gefundenen Absorptionen der Kohlenstoffatome bei den Verbindungen **86** und **87** überein.

#### 2.4.4 Herstellung eines symmetrischen Squarains mit Propoxysubstitution

Wie schon in Abschnitt 2.2.2 erläutert, konnte in dieser Arbeit über die Palladium-katalysierte Allyletherspaltung ein zweifach propoxysubstituiertes Resorcin **18** hergestellt werden, das sich mit Quadratsäure zum entsprechenden symmetrischen Squarain **91** umsetzen läßt:



**Abb. 2.35:** Synthese des symmetrischen, zweifach propoxysubstituierten Squarains **91**

Die Ausbeute der Kondensationsreaktion war sehr gering, so daß die Charakterisierung des Squarains **91** wegen Substanzmangels nicht vollständig durchgeführt werden konnte. Die Verbindung konnte lediglich mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, FD-Massenspektrometrie und UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden, wobei eine ausreichende Löslichkeit nur in chlorierten Lösungsmitteln gegeben ist.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **91** liegt das OH-Singulett bei  $\delta = 11.11$ . Das AB-System der olefinischen Protonen liegt bei  $\delta = 6.99$  und  $7.74$  mit einer Kopplungskonstanten von  $16.3$  Hz. Bei höchstem Feld im aromatischen Bereich des Spektrums bei  $\delta = 6.56$  absorbieren die Protonen, die sich in *o*-Position zu den Hydroxygruppen befinden. Die Signale der Protonen des propoxysubstituierten Benzolrings finden sich bei  $\delta = 6.81$ ,  $6.85$  und  $7.10$ .

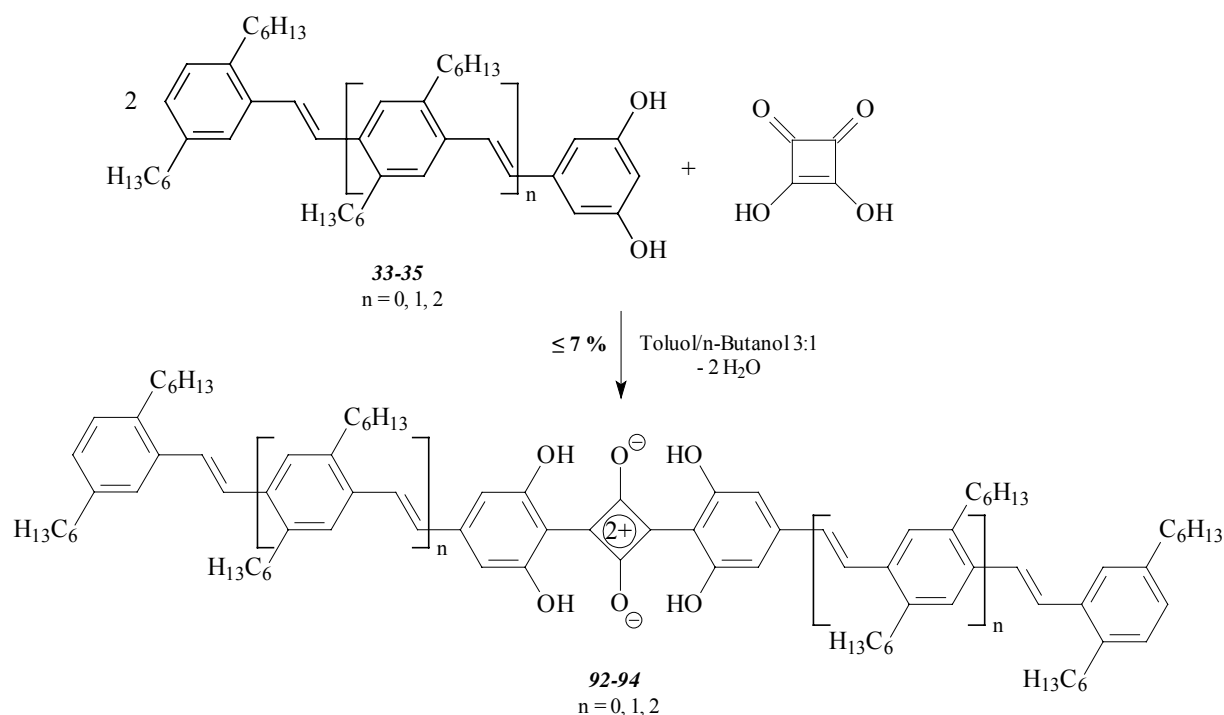
Das FD-Massenspektrum zeigt den  $[(\text{M}+\text{H})^+]$ -Molekülionenpeak als intensivitätsstärkstes Signal bei  $m/z$  (%) =  $735$  (100).

Die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie werden in Kap 3.4.1.4 gesondert abgehandelt.



### 2.4.5 Herstellung einer Reihe hexylsubstituierter, symmetrischer Squaraine

Abbildung 2.36 zeigt das Syntheschema einer Reihe hexylsubstituierter, symmetrischer Squaraine, die durch Kondensationsreaktion der Resorcine **33-35** mit Quadratsäure hergestellt werden können:



**Abb. 2.36:** Synthese der hexylsubstituierten Squaraine **92-94**

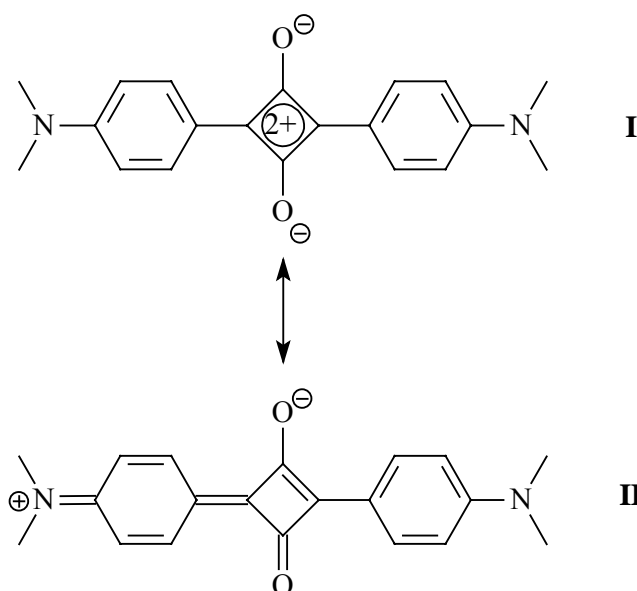
Die Synthesen verlaufen allesamt mit geringen Ausbeuten, wobei für das Squarain **92** ( $n = 0$ ) mit 7 % die höchste Ausbeute erreicht werden kann. Die Löslichkeit der Squaraine ist im Vergleich zu den entsprechenden propoxysubstituierten, symmetrischen Squarainen leicht verbessert. Von den Squarainen **92** und **93** können  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen werden, von Squarain **92** sogar ein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Squarain **94** hingegen ist jedoch in chlorierten Lösungsmitteln erst in der Hitze löslich, so daß dieses lediglich massenspektrometrisch sowie durch UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden konnte.

Untersuchungen bezüglich der UV/Vis-Spektroskopie werden in Kapitel 3.4.1.4 ausgeführt.

### 3. Spektroskopischer und Theoretischer Teil

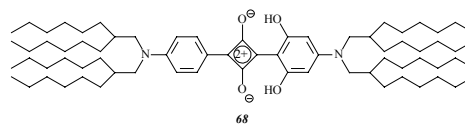
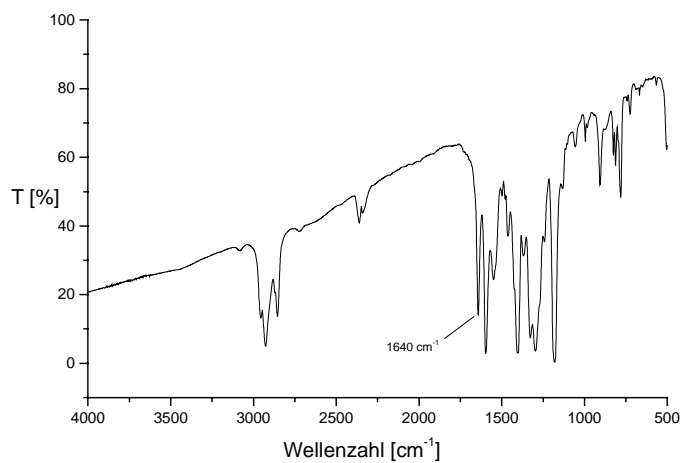
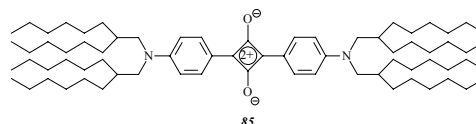
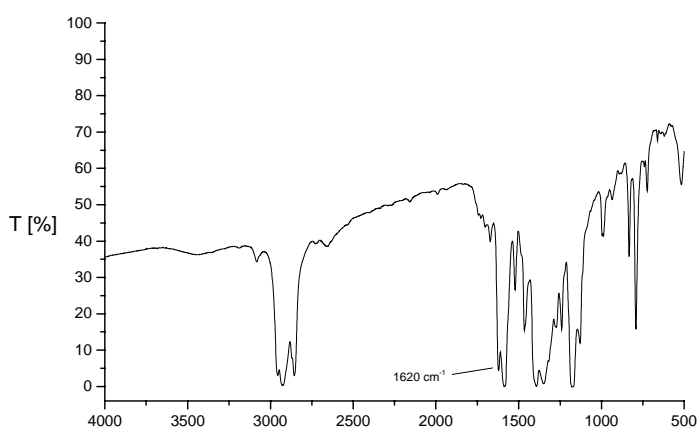
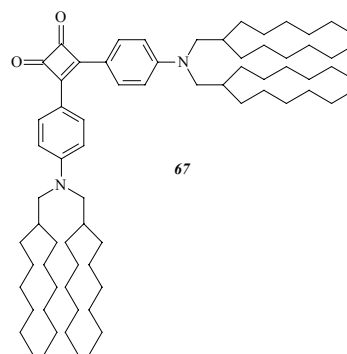
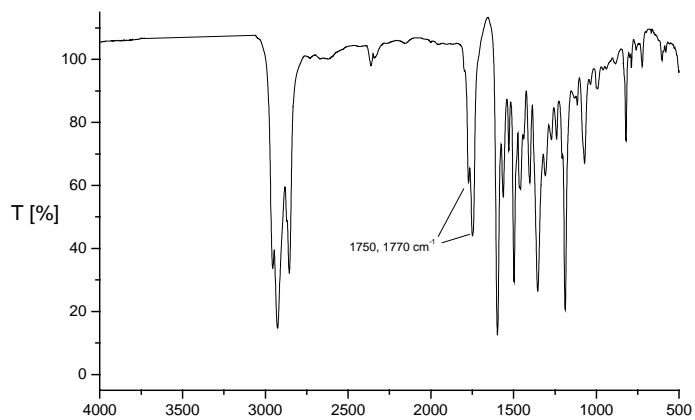
#### 3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie stellt eine wichtige Methode dar, um Squaraine zu charakterisieren <sup>[2-6]</sup>. Aufgrund ihres weitestgehend bindungsdelokalisierten Vierrings besitzen Squaraine nicht die für Cyclobutendione typischen Carbonylabsorptionen bei  $1800-1700\text{ cm}^{-1}$ , sondern intensive und breite Absorptionsbanden zwischen  $1650$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ , was für das Vorhandensein einer Cyclobuteniumdiolatstruktur (Resonanzformel **I** in Abb. 3.1) spricht:



**Abb. 3.1:** Zwei mögliche Resonanzformeln eines Bis(dialkylanilino)squarains

Charakteristisch sind die Absorptionen der C-O-Streckschwingung bei  $1650-1600\text{ cm}^{-1}$ , die gegenüber gewöhnlichen Carbonylabsorptionen eine deutlich geringere Intensität aufweisen. Im symmetrischen Bis(dialkylanilino)squarain **85** befindet sich diese Bande z.B. bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ , während sie im unsymmetrischen Bis(dialkylanilino)squarain **68** bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  liegt (siehe Abb. 3.2). Vermutlich ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bei Verbindung **68** für die Verschiebung der Bande zu höherer Energie verantwortlich. Man erkennt bei den IR-Spektren der beiden Squaraine deutlich das Fehlen von typischen Carbonylabsorptionen, weshalb in Abb. 3.2 zum Vergleich das IR-Spektrum des 1,2-Dikondensationsproduktes **67** aufgetragen wurde. Dessen Spektrum weist bei  $1770$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$  intensive Carbonylbanden auf, was als Beweis für das 1,2-Substitutionsmuster am Vierring herangezogen werden kann:

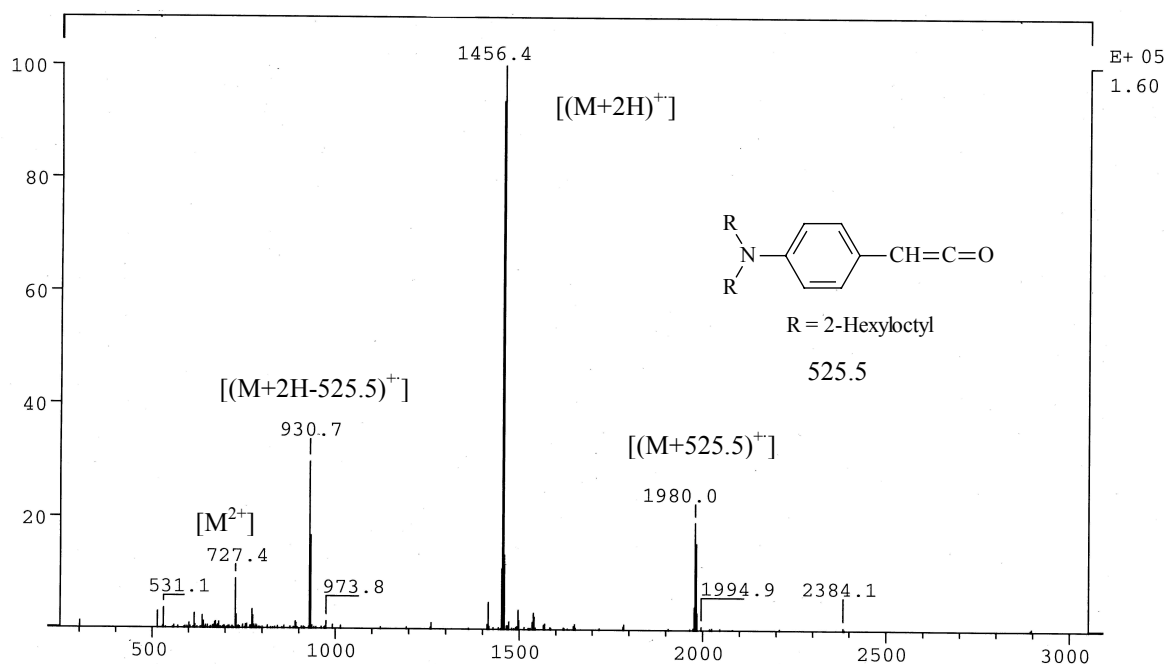
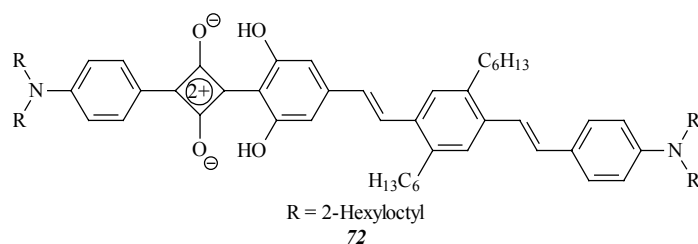


**Abb. 3.2:** IR-Spektren der Verbindungen **67**, **85** und **68**

## 3.2 Massenspektrometrie

### 3.2.1 FD-Massenspektren

Da die Molekülmassen der in dieser Arbeit synthetisierten Squaraine zumeist über 1000 g/mol liegen, konnten diese in unserem Hause nur mit Hilfe der FD-Methode (field desorption) untersucht werden. Bei dieser Methode detektiert man normalerweise aufgrund einer "schonenden Ionisation" der Moleküle nur den Molekülionen-Peak der Verbindung und keine Signale, die aus einer Fragmentierung des Moleküls resultieren. Um so erstaunlicher war die Beobachtung, daß bei fast allen untersuchten unsymmetrischen Squarainen im FD-Massenspektrum neben dem Molekülionen-Peak ein Peak bei  $m/z = [(M - 525.5)^+]$  detektiert wurde, der nur auf eine Fragmentierung des Moleküls zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus fand sich - jeweils mit unterschiedlicher Intensität - ein Peak bei  $[(M + 525.5)^+]$ . Als Beispiel ist in Abb. 3.3 das FD-Massenspektrum des unsymmetrischen Squarains **72** angegeben:

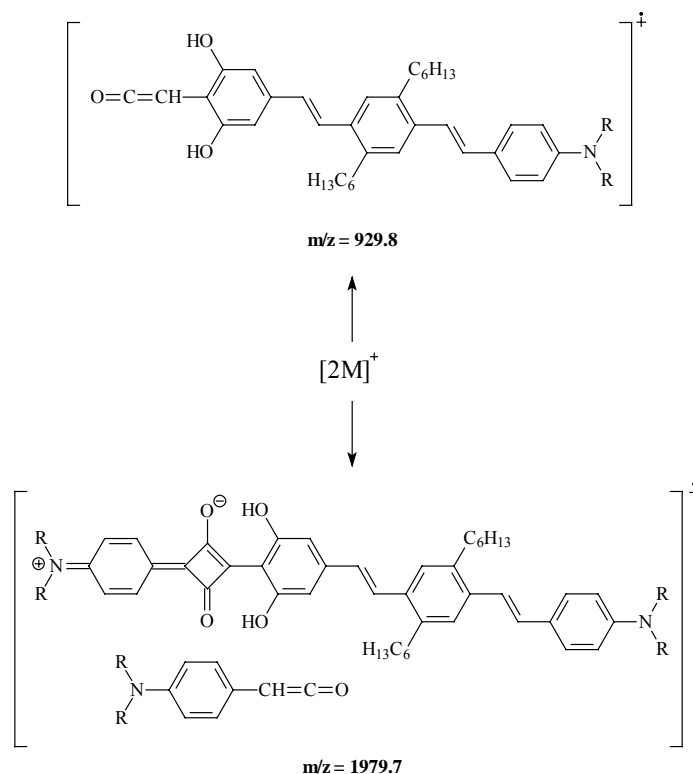


**Abb. 3.3:** FD-Massenspektrum von Verbindung **72** (Die Peakgruppe des Molekülions  $M^+$  hat ein berechnetes Maximum bei  $m/z = 1454.2$ )

Massenspektrometrische Untersuchungen, die von Law und Bailey mit Hilfe der EI-Methode (Elektronenstoß-induzierte Ionisation) an symmetrischen <sup>[75a]</sup> und unsymmetrischen <sup>[62b]</sup> Squarainen durchgeführt wurden, hatten gezeigt, daß Squaraine, aufgrund starker intermolekularer Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen im Festkörper, im Massenspektrometer als Aggregate verdampfen. Dadurch kann es zur Übertragung von Molekülfragmenten innerhalb der Aggregate kommen, so daß Molekülmassen detektiert werden, die über den erwarteten liegen. Die Autoren konnten anhand von Kreuzexperimenten mit zwei unterschiedlichen Squarainen Reaktionen in der Gasphase ausschließen und somit indirekt beweisen, daß die detektierten Molekülmassen von Aggregaten herrühren müssen. Weitergehende Untersuchungen mit der CI-Methode (chemische Ionisation), bei der die Ionisation unter sehr milden Bedingungen mit Hilfe ionisierter oder protonierter Gase (z.B. Methan oder N<sub>2</sub>O) stattfindet, konnten die "Aggregat-Theorie" untermauern und führten zu dem Schluß, daß vor allem Dimere und Trimere als Vorläufer der detektierten Signale auftreten.

Alle in dieser Arbeit synthetisierten unsymmetrischen Squaraine besitzen, da zu deren Darstellung immer Semiquadratsäure **66** eingesetzt wurde, ein identisches Strukturelement, aus dem das Molekülfragment mit der Masse 525.5 generiert werden muß. Ein Fragment, welches mit dieser Masse übereinstimmt, ist das bereits in Abb. 3.3 gezeigte Keten. Solche Ketenfragmente hatten auch Law und Bailey in ihren Untersuchungen beobachtet. Sie hatten für die Bildung solcher Ketene einen komplizierten Mechanismus vorgeschlagen, der von ionisierten Aggregaten ausgeht, aus denen durch intermolekulare Protonenübertragung oder intermolekularen Alkyltransfer zunächst [(M+n·H)<sup>+()</sup>]- bzw. [(M+CHR)<sup>+</sup>]-Molekülionen entstehen, die weitere Umlagerungsreaktionen und Fragmentierungen erleiden. Tatsächlich ist im Falle des Squarains **72** der intensivitätsstärkste Peak der des [(M+2H)<sup>+</sup>]-Molekülions. Mit sehr geringer Intensität erkennt man bei etwas größeren Massen auch Peaks, die nur auf [(M+CHR)<sup>+</sup>]-Molekülionen zurückgeführt werden können und deshalb auf intermolekularen Alkyltransfer innerhalb der gebildeten ionisierten Aggregate hinweisen. Der Peak bei m/z = 930.7 kann mit der Abspaltung des diskutierten Ketenfragments vom [(M+2H)<sup>+</sup>]-Molekülion erklärt werden. Interessanterweise tritt jedoch bei m/z = 525.5 kein Signal auf, was bedeutet, daß das Keten entweder selbst nicht in nennenswertem Ausmaß ionisiert und daher unter den Bedingungen der FD-Methode nicht detektiert wird oder aber, daß das Signal bei m/z = 930.7 aus der Fragmentierung eines dimeren Aggregates in das Keten der anderen Molekülhälfte

(mit Resorcinrest) erzeugt wird, welche dann auch das Auftreten des Signals bei  $m/z = 1980.0$  erklären würde:



**Schema 3.1:** Mutmaßliche Molekülfragmente im FD-Massenspektrum von Squarain 72

Mit sehr geringer Intensität ist im FD-Massenspektrum von Verbindung **72** (siehe Abb. 3.3) bei  $m/z = 2384.1$  ein Signal zu erkennen, welches formal der Masse  $[(2M-525.5)^+]$  oder  $[(M+929.8)^+]$  entspricht. Dies kann als weiterer Beweis für das Auftreten von Ketenfragmenten, die aus der Spaltung von Aggregaten entstehen müssen, gedeutet werden. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die Verhältnisse der detektierten Peaks in den FD-Massenspektren der unsymmetrischen Squarainreihe **68-72**:

Squarain	$[M^{2+}]$	$[(M-525.5)^+]$	$[(M+n \cdot H)^+]$	$[(M+525.5)^+]$	$[2M^+]$
<b>68</b>	-	-	1083 (100), $n = 1$	-	2165 (9)
<b>69</b>	-	660 (100)	1185 (68), $n = 2$	1711 (24)	2370(1)
<b>70</b>	643 (20)	764 (14)	1286 (100), $n = 1$	1811 (25)	-
<b>71</b>	695 (29)	865 (37)	1391 (100), $n = 2$	1915 (25)	-
<b>72</b>	727 (9)	931 (30)	1456 (100), $n = 2$	1980 (19)	-

**Tabelle 3.1:** Intensitätsverhältnisse der Peaks in den FD-Massenspektren der Verbindungen **68-72**

### 3.2.2 MALDI-TOF-Massenspektren

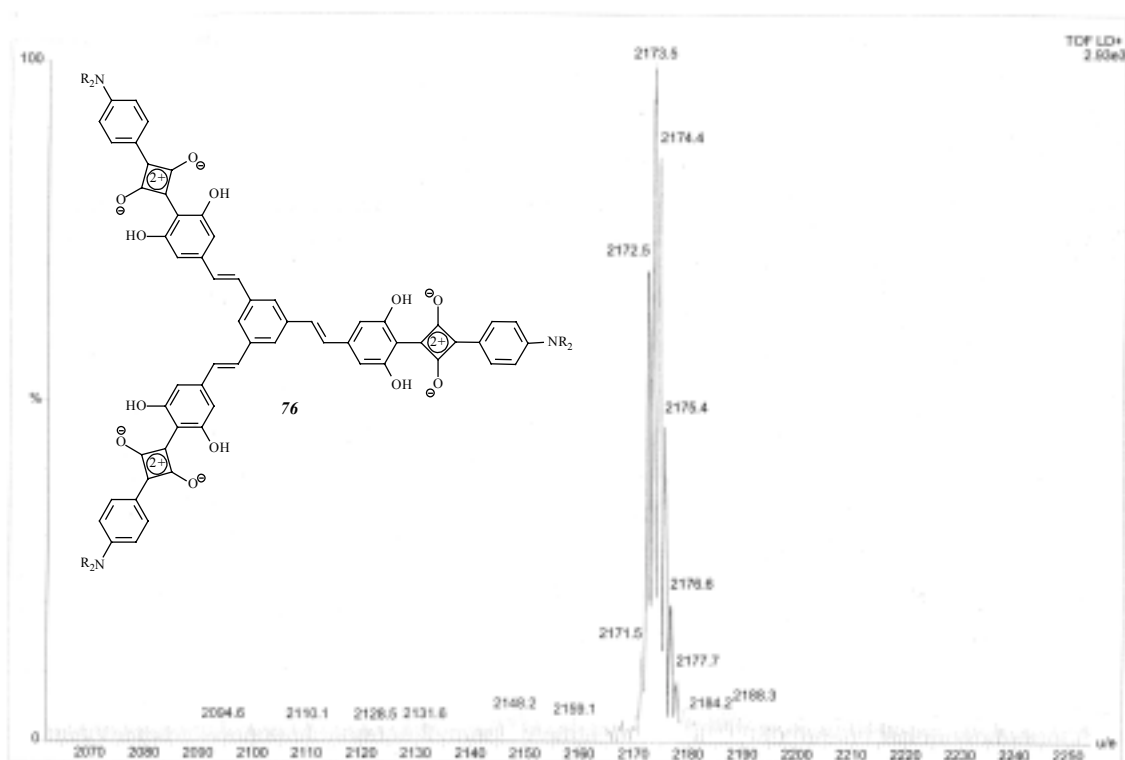
In den FD-Massenspektren der Tris- und Tetrakisquaraine konnten keine Signale detektiert werden, die auf den Moleküllionen-Peak oder irgendwelche Molekülfragmente der Verbindungen hindeuten. Wahrscheinlich lassen sich diese sternförmigen Moleküle, aufgrund ihrer Größe und ihrer sehr hohen Polarität, unter den Standardbedingungen der FD-Methode (angelegte Saug- und Beschleunigungsspannung) nur sehr schlecht in die Gasphase überführen. Daher wurden von den Oligosquarainen **76-78** MALDI-TOF-Massenspektren<sup>[78]</sup> aufgenommen. Mit Hilfe des MALDI-TOF-Verfahrens (Matrix-Assisted-Laser-Desorption/Ionisation, Time-of-Flight) lassen sich vor allem Verbindungen mit hohen Molekulargewichten gut untersuchen. Die zu vermessende Probe wird dabei in einem Lösungsmittel gelöst und mit einer Substanz, die als Matrix dient, verrieben. Durch die Einstrahlung mit einem gepulsten Laserstrahl erreicht man die Ionisation und Desorption sowohl der Matrix- als auch der Probenmoleküle. Ein angelegtes elektrisches Feld beschleunigt diese Ionen, die dann auf übliche Weise im Analysator des Massenspektrometers anhand ihrer Flugzeit in unterschiedliche Massen separiert werden können. Zur genaueren Beschreibung der Methode sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen<sup>[78]</sup>.

Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die berechnete und experimentell ermittelte Isotopenverteilung der Oligosquaraine **76-78**:

<b>76</b>		<b>77</b>		<b>78</b>	
m/z (%)		m/z (%)		m/z (%)	
ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
2170.6 (60)	-	2868.1 (41)	-	3110.2 (34)	-
<b>2171.6 (100)</b>	2171.5 (10)	2869.1 (91)	-	3111.2 (83)	-
2172.6 (84)	2172.5 (70)	<b>2870.1 (100)</b>	2870.3 (39)	<b>3112.2 (100)</b>	-
2173.6 (47)	<b>2173.5 (100)</b>	2871.1 (74)	2871.3 (85)	3113.2 (81)	-
2174.6 (20)	2174.4 (85)	2872.1 (42)	<b>2872.3 (100)</b>	3114.2 (50)	<b>3114.0 (100)</b>
2175.6 (7)	2175.4 (45)	2873.1 (19)	2873.2 (91)	3115.2 (25)	3114.9 (98)
2176.6 (2)	2176.6 (18)	2874.1 (7)	2874.3 (65)	3116.2 (10)	-

**Tab. 3.2:** Vergleich der MALDI-TOF-Daten mit der berechneten Isotopenverteilung; die intensivitätsstärksten Signale sind fett gedruckt

Die MALDI-TOF-Massenspektren der Squaraine **76-78** wurden in einer Dithranol-Matrix mit Chloroform als Lösungsmittel ohne Zusatz von Salzen gemessen. Als intensivstes Signal erhielt man in allen Fällen einen  $[(M+n\text{H})^+]$ -Molekülionen-Peak mit einem Maximum für  $n = 2$ . Abbildung 3.4 zeigt einen Ausschnitt aus dem MALDI-TOF-Massenspektrum des Trissquarains **76**:



**Abb. 3.4:** Ausschnitt aus dem MALDI-TOF-Spektrum von Squarain **76**

Fragmentationen konnte man in den MALDI-TOF-Massenspektren der Oligosquaraine zwar auch beobachten, jedoch nur in untergeordnetem Maße. Die beobachteten Fragmenten-Peaks folgten dabei innerhalb der Reihe keiner Regelmäßigkeit und konnten - im Gegensatz zu den FD-Massenspektren aus dem vorigen Kapitel - keinen definierten Molekülfragmenten zugeordnet werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die MALDI-TOF-Massenspektrometrie hervorragend zur Charakterisierung solcher Oligosquaraine mit mehreren Squarylium-Einheiten und hohen Molekulargewichten eignet. Obwohl in der Literatur die Synthese und Charakterisierung einiger Oligo- und Polysquaraine beschrieben ist <sup>[24-29]</sup>, konnten wir in diesem Zusammenhang zum ersten Mal zeigen, daß die MALDI-TOF-Methode für diese Squaraine die massenspektrometrische Methode der Wahl ist <sup>[79]</sup>.



### 3.3 NMR-Spektroskopie

#### 3.3.1 NMR-Untersuchungen der Donor-Akzeptor-substituierten OPVs

Wie bereits in Kap. 2.1 erwähnt, konnten von allen *OPV[n]Acc* mit  $n \leq 3$   $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Für die Reihen mit Nitro- und Cyanosubstituenten sowie in der ausschließlich donorsubstituierten Reihe konnten für jede einzelne dieser Verbindungen unter Zuhilfenahme von  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY- und  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -COSY-Experimenten (normal und long-range) alle Protonen sowie alle Kohlenstoffatome eindeutig zugeordnet werden. Aus den Spektren ging, innerhalb der Detektionsgrenze der Kernresonanz, eindeutig hervor, daß die olefinischen Doppelbindungen der OPVs ausschließlich in der all-*trans*-Konfiguration vorliegen. In den Abb. 3.5a und 3.5b sind exemplarisch die (C,H)-korrelierten NMR-Spektren der Verbindung *OPV[3]NO<sub>2</sub>* gezeigt:

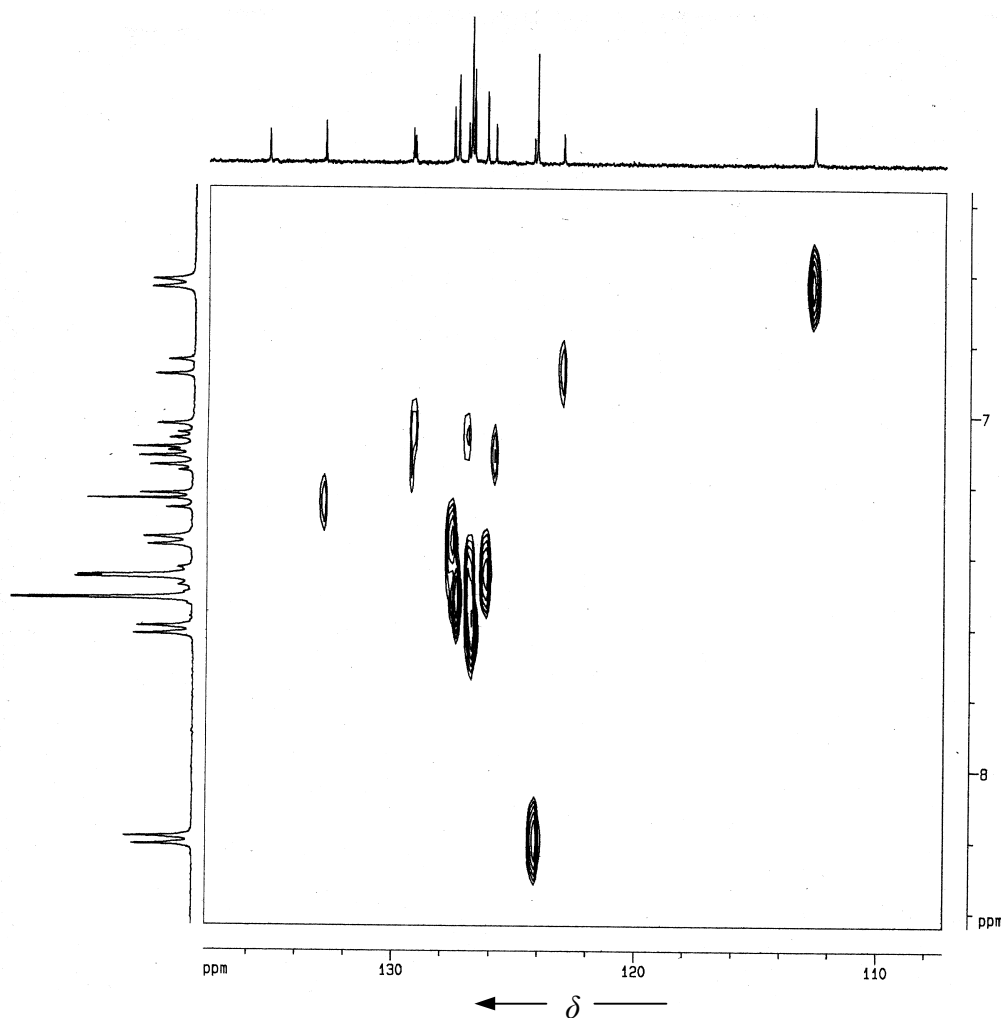


Abb. 3.5a:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrum von Verbindung *OPV[3]NO<sub>2</sub>*

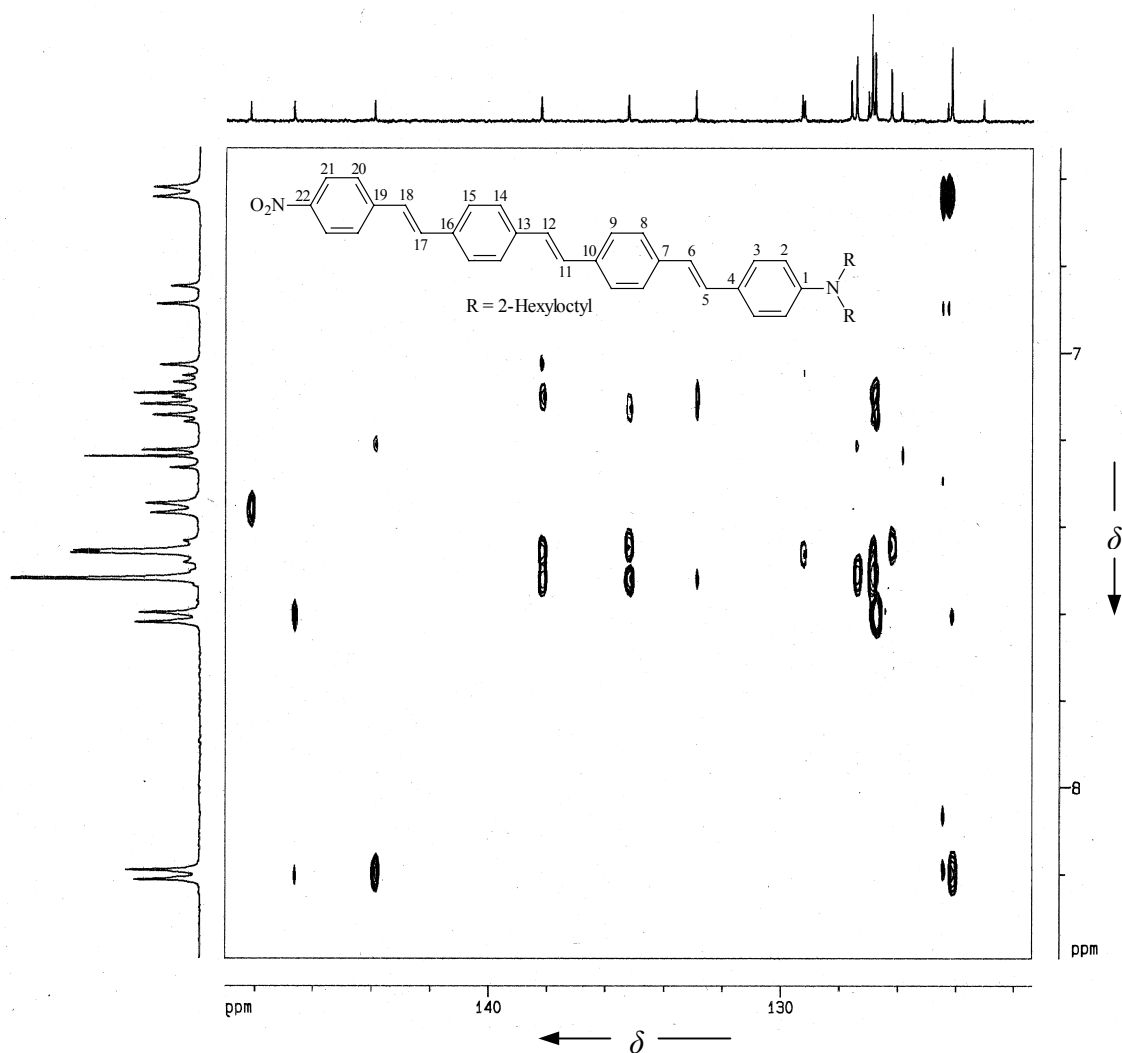


Abb. 3.5b: Long-Range  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrum von Verbindung *OPV[3]/NO<sub>2</sub>*

Da es sich bei den in dieser Arbeit synthetisierten DA-OPVs um Verbindungen mit starken Donor- und Akzeptorgruppen handelt, ist das Ausmaß der durch die Donor- und Akzeptorgruppen induzierten Polarisierung des elektronischen Grundzustandes von großer Bedeutung. Je nach Polarisierbarkeit der  $\pi$ -Brücke sollte ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Bindungslängenausgleich stattfinden <sup>[20]</sup>:

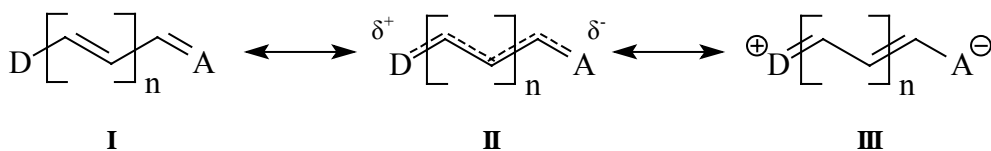
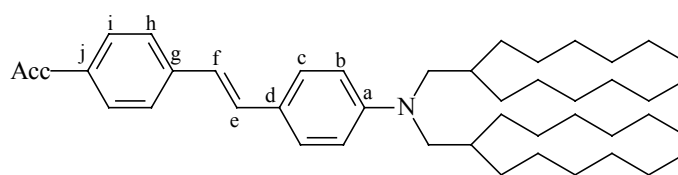


Abb. 3.6: Bindungslängenalternanz am Beispiel D/A-substituierter Polyene

Resonanzformel **I** in Abb. 3.6 besitzt eine ausgeprägte Polyenstruktur und ist typisch für DA-Verbindungen mit aromatischer  $\pi$ -Brücke. Die Resonanzstruktur **II** beschreibt den Cyanin-Fall, der sich durch einen vollständigen Bindungslängenausgleich auszeichnet. Die

Resonanzstruktur **III** liegt bei Chromophoren vor, deren Grundzustand polarer als der 1. angeregte CT-Zustand ist und die zwitterionischen Charakter aufweisen.

Zur Abschätzung der in einer DA-Verbindung durch die Donor- und Akzeptorgruppen induzierten Polarisierung kann man deren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten betrachten und mit der unsubstituierten oder einseitig substituierten Verbindung vergleichen. Dazu wurden in Tabelle 3.3 die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der Verbindungen **OPV[1]NO<sub>2</sub>**, **OPV[1]CN** und **OPV[1]CHO** mit denen der nur donorsubstituierten Verbindung **OPV[1]H** verglichen und jeweils die Differenz der Verschiebungswerte  $\Delta\delta$  bestimmt:

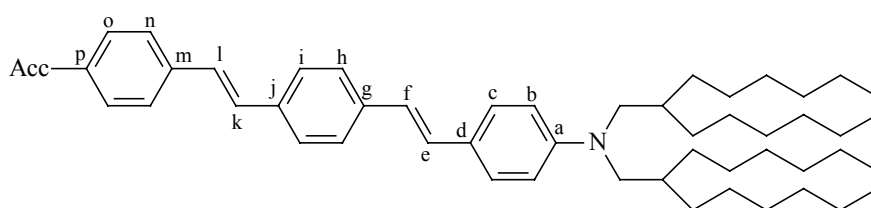


C-Atom	$\delta_{\text{C}}(\text{H})$	$\delta_{\text{C}}(\text{NO}_2)$	$\Delta\delta$	$\delta_{\text{C}}(\text{CN})$	$\Delta\delta'$	$\delta_{\text{C}}(\text{CHO})$	$\Delta\delta''$
<b>a</b>	148.1	149.1	+1.0	148.8	+0.7	148.9	+0.8
<b>b</b>	112.7	112.7	0	112.6	-0.1	112.8	+0.1
<b>c</b>	127.5	128.4	+0.9	128.2	+0.7	128.2	+0.7
<b>d</b>	124.4	123.3	-0.9	123.2	-1.2	123.7	-0.7
<b>e</b>	129.0	133.9	+4.9	132.8	+3.8	132.7	+3.7
<b>f</b>	123.7	120.9	-2.8	121.3	-2.4	122.1	-1.6
<b>g</b>	138.4	145.3	+6.9	143.1	+4.7	144.8	+6.4
<b>h</b>	125.9	125.9	0	126.1	+0.2	126.1	+0.2
<b>i</b> *	128.5	124.2	*	132.4	*	130.2	*
<b>j</b> *	126.5	145.8	*	109.0	*	134.5	*

**Tab. 3.3:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen  $\delta_{\text{C}}$  der Verbindungen OPV[1]Acc; die mit einem Stern gekennzeichneten Werte für die Atome i und j werden nicht in die Betrachtung miteinbezogen; die Verschiebungen der olefinischen Kohlenstoffatome sind grau unterlegt

Anhand der Werte in Tabelle 3.3 kann man deutlich eine alternierende Ladungsverschiebung an den Atomen a-h erkennen, die bei der nitrosubstituierten Verbindung **OPV[1]NO<sub>2</sub>** etwas ausgeprägter ist als bei den cyano- und formylsubstituierten OPVs. Die Atome a, c, e und g werden durch den elektronenziehenden Einfluß der Akzeptorgruppe zu tieferem Feld verschoben, die Atome d und f erfahren einen Hochfeldshift. Die Verschiebungen der "meta-

ständigen" Atome b und h bleiben im Rahmen der Meßgenauigkeit quasi unverändert. Die Atome i und j werden nicht in die Betrachtung miteinbezogen, da sie sich in unmittelbarer räumlicher Nähe zum Akzeptor befinden und dadurch von Anisotropieeffekten der funktionellen Gruppen beeinflusst werden. Obwohl der Effekt alternierender Polarisierung eindeutig ist, sind die beobachteten Hochfeld- und Tieffeldshifts jedoch nicht besonders groß. Es stellt sich die Frage, wie sich dieser Effekt bei einer Verlängerung des konjugierten  $\pi$ -Systems um eine weitere Styryleinheit verhält? Dazu wurden in Tabelle 3.4 die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **OPV[2]Acc** im Vergleich zu den Werten der Verbindung **OPV[2]H** zusammengetragen:



C-Atom	$\delta_{\text{C}}(\text{H})$	$\delta_{\text{C}}(\text{NO}_2)$	$\Delta\delta$	$\delta_{\text{C}}(\text{CN})$	$\Delta\delta'$	$\delta_{\text{C}}(\text{CHO})$	$\Delta\delta''$
<b>a</b>	148.1	148.3	+0.2	148.2	+0.1	148.3	+0.2
<b>b</b>	112.7	112.7	0	112.6	-0.1	112.8	+0.1
<b>c</b>	127.6	127.7	-0.1	127.5	-0.1	127.6	0
<b>d</b>	124.4	124.1	-0.3	124.1	-0.3	124.3	-0.1
<b>e</b>	129.0	129.9	+0.9	129.5	+0.5	129.6	+0.6
<b>f</b>	123.2	122.8	-0.4	122.7	-0.5	122.9	-0.3
<b>g</b>	137.9	139.2	+1.3	138.8	+0.9	138.8	+0.9
<b>h</b>	126.2	126.3	+0.1	126.1	-0.1	126.2	0
<b>i</b>	126.8	127.4	+0.6	127.0	+0.2	127.1	+0.3
<b>j</b>	135.5	134.2	-1.3	134.2	-1.3	135.2	-0.3
<b>k</b>	128.5	133.2	+4.7	132.1	+3.6	132.0	+3.5
<b>l</b>	127.8	125.2	-2.6	125.5	-2.3	126.3	-1.5
<b>m</b>	137.5	144.1	+6.6	141.9	+4.4	143.6	+6.1
<b>n</b>	126.4	126.7	+0.3	126.5	+0.1	126.7	+0.3
<b>o</b> *	128.7	124.2	*	132.3	*	130.1	*
<b>p</b> *	127.4	146.6	*	110.1	*	134.6	*

Tabelle 3.4:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen  $\delta_{\text{C}}$  der Verbindungen **OPV[2]Acc**

Auch bei den Verbindungen **OPV[2]Acc** ist eine erkennbare Alternanz der induzierten Partialladungen vorhanden. Während sich die Werte der Kohlenstoffatome am anilino-substituierten Benzolring im Vergleich zu **OPV[2]H** quasi nicht ändern, erleiden die Atome e, g, i, k und m einen Tieffeldshift, die Atome d, f, h, j und l einen Hochfeldshift. Wiederum tritt für das nitrosubstituierte System **OPV[2]NO<sub>2</sub>** der größte Effekt auf, die Alternanz der formyl- und cyanosubstituierten OPVs ist demgegenüber etwas abgeschwächt. Die olefinischen Kohlenstoffatome k und l, die dem akzeptorsubstituierten Benzolring benachbart sind, spüren noch merklich eine Polarisierung durch die Akzeptorgruppe, die beiden weiter entfernten olefinischen Kohlenstoffatome e und f werden hingegen nur noch ganz schwach polarisiert.

Betrachtet man die Differenzen der Verschiebungswerte  $\Delta\delta_C$  der nächsten Homologen **OPV[3]Acc**, ergibt sich das gleiche Bild. Die elektronenziehende Wirkung der eingeführten Akzeptorgruppe polarisiert die konjugierten Kohlenstoffatome des stilbenoiden Systems in der Reihenfolge  $\text{NO}_2 > \text{CHO} \approx \text{CN}$ . Das Ausmaß der Polarisierung ist aber nicht sehr hoch und endet quasi an der ersten Doppelbindung, die dem akzeptorsubstituierten Benzolring benachbart ist. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die DA-OPVs im elektronischen Grundzustand ein konjugiertes  $\pi$ -System besitzen, das eine polare Polyenstruktur besitzt. Der zwitterionische Charakter **III** (vgl. auch Abb. 1.3; Kap. 1.2) ist nur schwach ausgeprägt. Dafür spricht auch, daß eine durchgehend chinoide Struktur energetisch ungünstig ist, denn dabei sollte die höhere Resonanzenergie des Benzols verloren gehen, was sich für jeden weiteren Benzolring deutlich bemerkbar machen müßte. Als weiterer Beweis für die Polyenstruktur können die AM1-optimierten Geometrien der Reihen **OPV[n]NO<sub>2</sub>** und **OPV[n]CN** angeführt werden, die in Kapitel 3.6 besprochen werden. Aus diesen geht hervor, daß im elektronischen Grundzustand der DA-OPVs eine starke Bindungslängenalternanz vorherrscht. Untersuchungen der  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten und die mit Hilfe der INEPT-Methode<sup>[80]</sup> ermittelten  $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten lieferten tendenziell das gleiche Ergebnis; die Unterschiede in den gemessenen Werten waren jedoch zu klein, als daß man daraus aussagekräftige Schlußfolgerungen ziehen könnte.

### 3.3.2 NMR-Untersuchungen der Squaraine

Während  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Squarainen mit unterschiedlichen Substituenten in der Literatur bekannt sind<sup>[14b, 24, 26, 62b, 74-77, 81, 82]</sup>, gibt es aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen nur wenige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>[14c, 66, 77, 83]</sup>. In dieser Arbeit konnten, mit

Ausnahme von **94**,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Von den meisten hier beschriebenen unsymmetrischen Squarainen konnten darüber hinaus auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten gewonnen werden, wobei die Spektren der symmetrischen Squaraine, durch die gegenüber den unsymmetrischen Squarainen herabgesetzte Löslichkeit, im allgemeinen schlechter aufgelöst sind, so daß für die Messungen längere Meßzeiten in Anspruch genommen werden mußten.

### 3.3.2.1 NMR-Untersuchungen der symmetrischen Squaraine

Symmetrische Squaraine mit Dialkylanilinosubstitution besitzen als besonders charakteristische Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts, welche von den beiden Sätzen aromatischer Protonen herrühren, die ein AA'BB'-System bilden. Durch den elektronenschiebenden Effekt der Dialkylaminogruppe und den elektronenziehenden Effekt des zentralen Vierrings besitzt dieses AA'BB'-System eine große Aufspaltung seiner Teilsysteme. Für das symmetrische Squarain **85** mit 2-Hexyloctylketten ist in Abbildung 3.7 dessen in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgebildet:

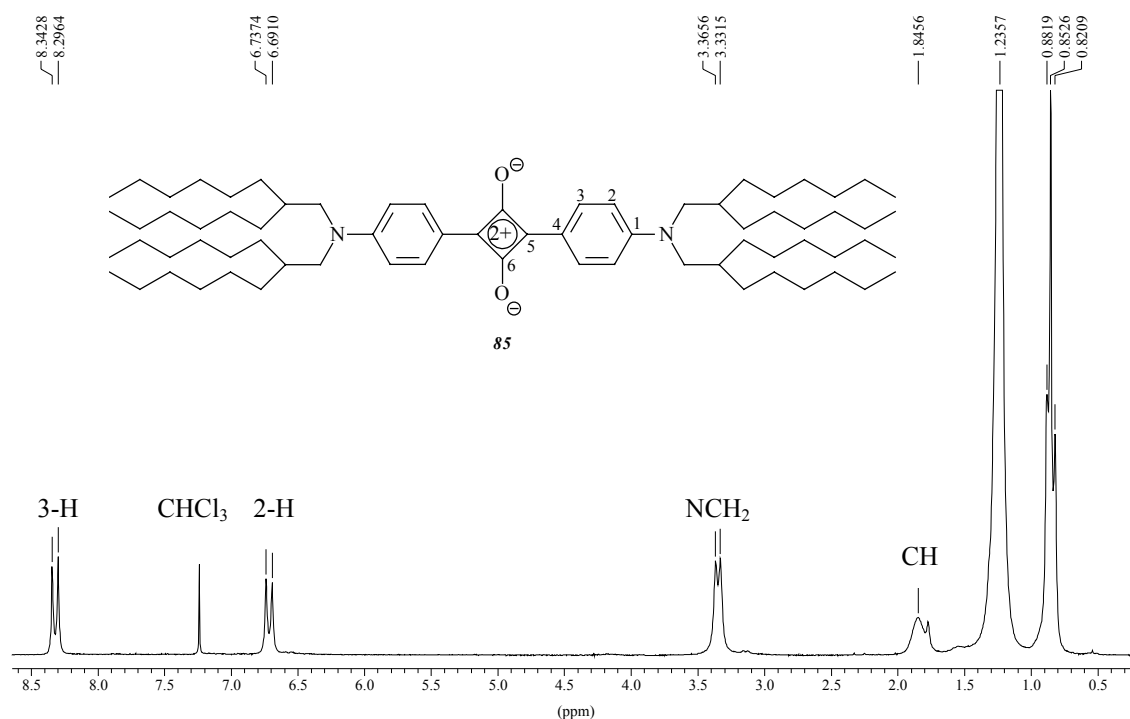


Abb. 3.7: 200 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Squarain **85** in  $\text{CDCl}_3$

Die beiden Dubletts der aromatischen Protonen befinden sich bei  $\delta = 6.71$  und  $8.32$  und besitzen somit eine Verschiebungsdifferenz  $\Delta\delta$  von  $1.61$  ppm. Im Vergleich dazu besitzt das *p*-nitrosubstituierte Dialkylanilin **OPV[0]NO<sub>2</sub>** ein  $\Delta\delta$  von  $1.51$ , das *p*-formylsubstituierte **OPV[0]CHO** ein  $\Delta\delta$  von  $0.98$  und das *p*-cyanosubstituierte **OPV[0]CN** ein  $\Delta\delta$  von  $0.82$ . Da ein Zusammenhang zwischen der Stärke des Akzeptors und der Tieffeldverschiebung der Protonen in *o*-Position zum Akzeptor besteht, kann man aufgrund der  $\Delta\delta$ -Werte die Akzeptorstärke der Squarylium-Einheit ungefähr mit der Akzeptorstärke der Nitrogruppe vergleichen, während die Cyano- und die Formylgruppe eine wesentlich schwächere Akzeptorstärke besitzen.

In einer Studie von Law<sup>[81]</sup> wurde der Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Differenz  $\Delta\delta$  der chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen von verschiedenen Bis(dialkylanilino)squarainen untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß sich die Werte von  $\Delta\delta$  mit dem Lösungsmittelparameter  $\pi^*$ <sup>[84]</sup> des jeweiligen Lösungsmittels korrelieren lassen. Eine Ausnahme bildeten die chlorierten und aromatischen Lösungsmittel, die in Lösung Komplexe mit den Squarainen ausbilden können, was zu  $\Delta\delta$ -Werten führte, die höher als erwartet waren. Die Komplexbildung konnte dadurch bestätigt werden, daß die  $\Delta\delta$ -Werte bei diesen Lösungsmitteln mit zunehmender Temperatur abnehmen, wohingegen sie bei den übrigen Lösungsmitteln mit abnehmender Temperatur abnehmen, was Law auf die abnehmende Rotation um die Einfachbindung, die den zentralen Vierring mit den Phenylgruppen verbindet, zurückführte. Da sich die meisten der hier synthetisierten Verbindungen nur in chlorierten Lösungsmitteln lösen, konnten keine entsprechenden Untersuchungen durchgeführt werden.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung **85** in CDCl<sub>3</sub> ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die beiden quartären Kohlenstoffatome des zentralen Vierrings absorbieren bei  $\delta = 183.5$  und  $187.6$ , wobei das letztgenannte Signal dem sauerstofftragendem Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Die Signale der beiden quartären Kohlenstoffatome des Anilinrings befinden sich bei  $\delta = 119.6$  und  $153.6$ . Auffallend ist, daß das Signal des quartären Kohlenstoffs, der sich in *p*-Position zur Dialkylaminogruppe befindet, aufgrund der elektronenschiebenden Wirkung der Dialkylaminogruppe und der elektronenziehenden Wirkung der Squarylium-Einheit, sehr stark zu hohem Feld verschoben ist. Um die Verschiebungswerte  $\delta$  besser vergleichen zu können, sind in Tabelle 3.5 die Werte für  $\delta$  von Squarain **85** denen der Quadratsäure und dem Dialkylanilin **OPV[0]H** gegenübergestellt.





aufgezeigt, wobei die dort aufgetretenen  $\Delta\delta$ -Werte betragsmäßig noch größer sind, da die Polarisierung der Ladungen über ein ausgedehnteres  $\pi$ -System stattfinden kann<sup>[85]</sup>.

### 3.3.2.2 NMR-Untersuchungen der unsymmetrischen Squaraine

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Squarain **68** ist in Abb. 3.9 zu sehen. Im Vergleich zu seinem symmetrischen Analogon **85** (Abb. 3.7) erkennt man zwei zusätzliche Signale. Die Protonen der Hydroxygruppen absorbieren als scharfes Singulett bei tiefstem Feld bei  $\delta = 12.7$ . Dies ist charakteristisch für Squaraine, die in *o*-Position zur  $\text{C}_4\text{O}_2$ -Einheit Hydroxygruppen tragen. Da eine starke Wasserstoffbrückenbindung zu den Sauerstoffatomen am zentralen Vierring vorliegt, können die Protonen in der NMR-Zeitskala nicht mehr mit dem Lösungsmittel austauschen, woraus ein scharfes Singulett resultiert. Die hohe Elektronegativität der Sauerstoffatome an der  $\text{C}_4\text{O}_2$ -Einheit bewirkt zudem einen starken Tieffeldshift. Das zweite zusätzliche Signal ist das der Protonen in *o*-Position zu den OH-Gruppen; es liegt bei vergleichsweise hohem Feld bei  $\delta = 5.78$ .

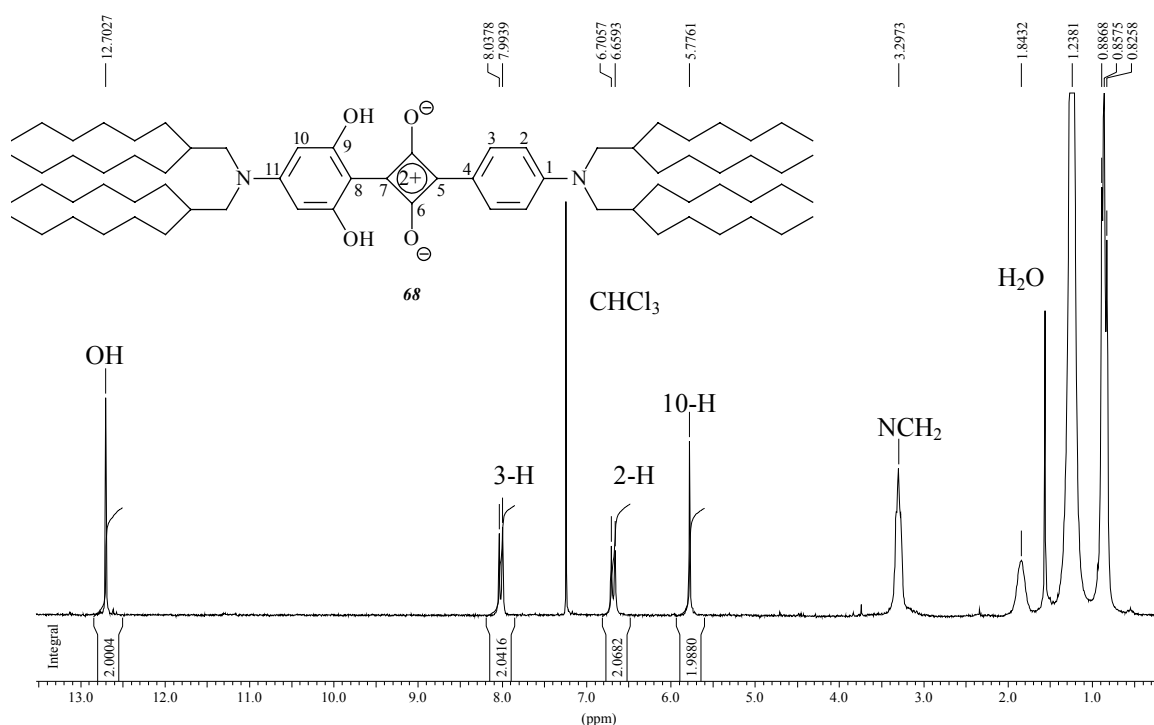
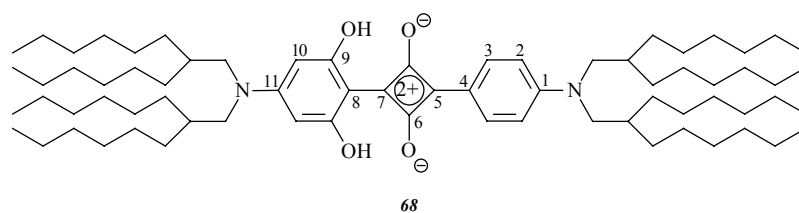


Abb. 3.9: 200 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Squarain **68** in  $\text{CDCl}_3$

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungswerte von Verbindung **68** werden in der nachfolgenden Tabelle mit denen der Quadratsäure und denen der beiden unterschiedlichen Anilinsubstituenten (*OPV[0]H* und **14**) verglichen:

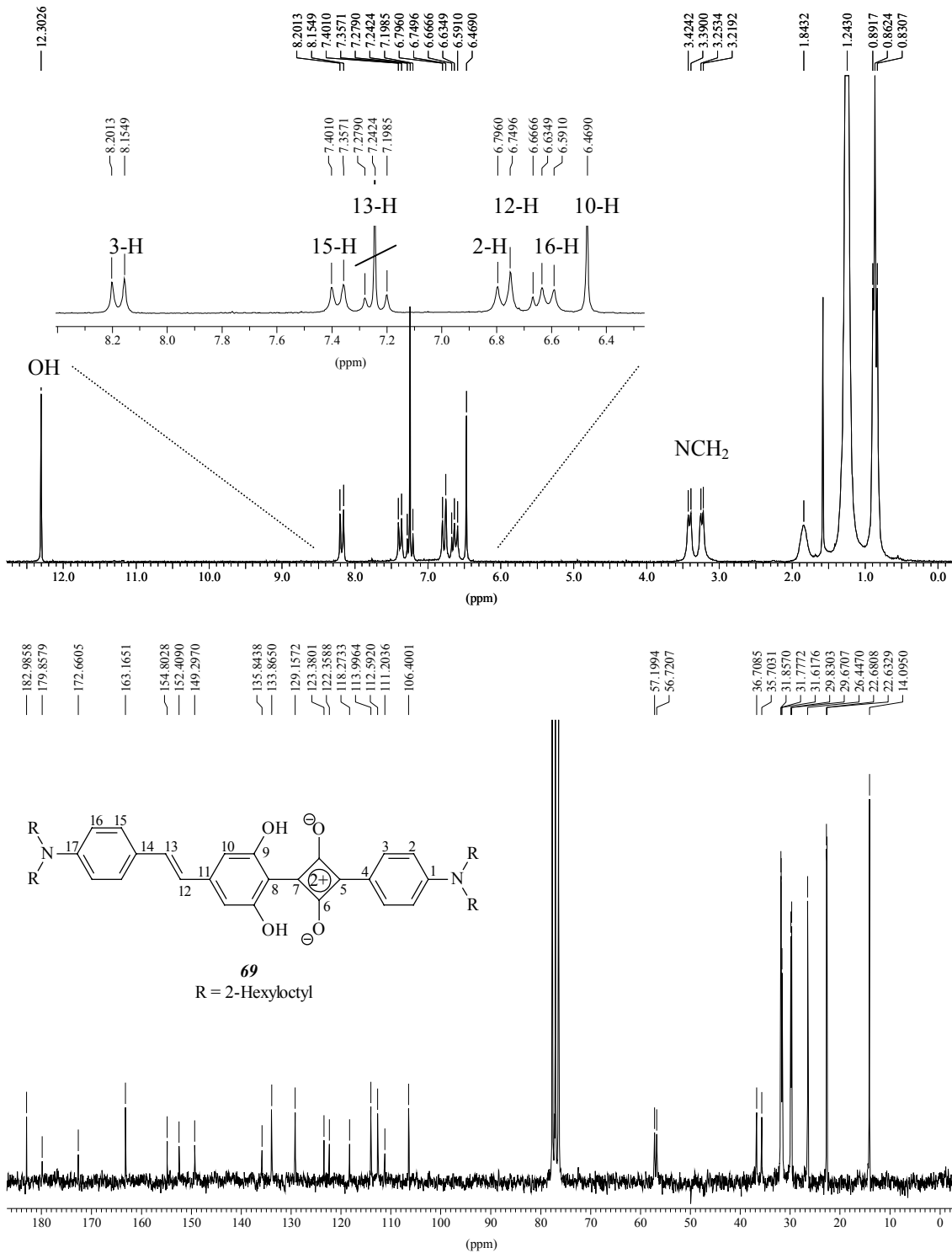


C-Atom	$\delta_C$ (QS/Aniline)	$\delta_C$ (68)	$\Delta\delta$
1	148.6	151.9	+3.3
2	112.9	112.9	0
3	128.9	131.3	+2.4
4	115.1	117.7	+2.6
5	189.5	177.6	-11.9
6	189.5	182.9	-6.6
7	189.5	163.0	-26.5
8	92.3	107.1,	+14.8
9	159.8	164.6	+4.8
10	93.8	94.4	+1.4
11	151.8	160.3	+8.5

**Tabelle 3.6:** Chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome in Squarain **68**

Wie schon beim Vergleich der  $\delta_C$ -Werte von Squarain **85** (vgl. Tab. 3.5), sind bei Verbindung **68** die Signale der Kohlenstoffatome der zentralen  $C_4O_2$ -Einheit (grau unterlegt) zu hohem Feld verschoben, wohingegen die C-Atome der Anilinringe einen Tieffeldshift aufweisen. Die Hydroxygruppen führen aufgrund ihrer Donorwirkung zu einer zusätzlichen Polarisierung und damit betragsmäßig größeren  $\Delta\delta$ -Werten in der Molekülhälfte mit Resorcinstruktur.

Wie verhalten sich die Absorptionen der Protonen und Kohlenstoffatome in den NMR-Spektren der Squaraine bei einer Erweiterung des konjugierten Systems um eine Styryleinheit? Dazu ist in Abbildung 3.10 das  $^1H$ - und,  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des unsymmetrischen Squarains **69** gezeigt, das über einen stilbenoiden Substituenten am zentralen Vierring verfügt. Der Aromatenbereich im  $^1H$ -NMR-Spektrum ist zur besseren Übersicht hervorgehoben:



**Abb. 3.10:** 200 MHz-<sup>1</sup>H-NMR und 50.3 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **69** in CDCl<sub>3</sub>

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch H,H-COSY und C,H-COSY-Spektren (normal und long range), worauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird. Das AA'BB'-System der Protonen des Anilinrings, der an die Squarylium-Einheit geknüpft ist, liegt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Squarain **69** bei  $\delta = 6.61$  und  $7.38$ . Bei tiefstem Feld im aromatischen Bereich des Spektrums bei  $\delta = 8.17$  liegt ein Teilsystem des zweiten AA'BB'-Systems, das Signal

seiner Kopplungspartner ist teilweise überlagert und liegt bei  $\delta = 6.78$ . Die olefinischen Protonen bilden ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 16.4 Hz bei  $\delta = 6.71$  und 7.24. Bei höchstem Feld im Aromatenbereich absorbieren schließlich die Protonen, die sich in *o*-Position zu den OH-Gruppen befinden. Die phenolischen Protonen liegen bei  $\delta = 12.30$  und sind im Vergleich zu denen symmetrischer Squaraine ( $\delta \sim 11.0$ ) noch weiter zu tiefem Feld verschoben, da die erhöhte Elektronegativität an den Sauerstoffatomen des zentralen Vierrings zu einer stärkeren Entschirmung führt. In der nachfolgenden Tabelle ist die Zuordnung der aromatischen Kohlenstoffatome des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **69** sowie ein Vergleich mit den Verschiebungswerten der Quadratsäure und den Verbindungen **OPV[0]H** und **10** angegeben:

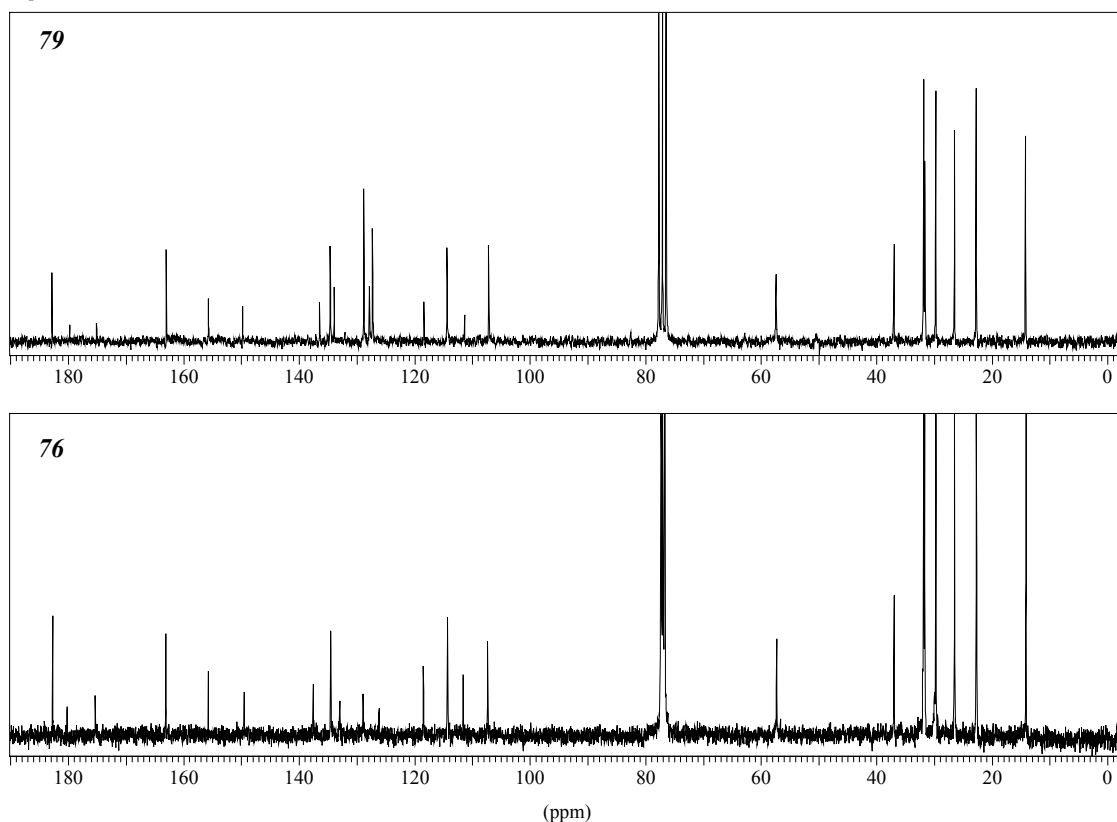
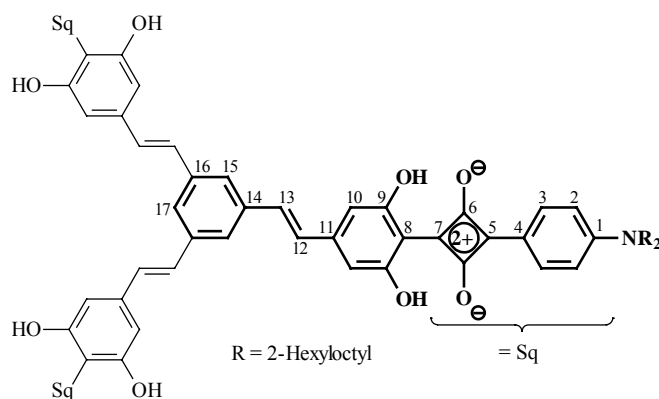
C-Atom	$\delta_{\text{C}}$ (QS/OPV[0]H/10)	$\delta_{\text{C}}$ (69)	$\Delta\delta$
1	148.6	154.8	+6.2
2	112.9	114.0	+1.1
3	128.9	133.9	+5.0
4	115.1	118.3	+3.2
5	189.5	172.7	-16.8
6	189.5	183.0	-6.5
7	189.5	179.9	-9.6
8	101.4	111.2	+9.8
9	156.8	163.2	+6.4
10	105.7	106.4	+0.7
11	141.2	152.4	+11.2
12	123.0	122.4	-0.8
13	129.8	135.8	+6.0
14	124.1	123.4	-0.7
15	127.7	129.2	+1.5
16	112.6	112.6	0
17	148.1	149.3	+1.2

Tab. 3.7:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der aromatischen Kohlenstoffatome von Squarain **69** in  $\text{CDCl}_3$

Die Tieffeldverschiebung der Kohlenstoffatome des Anilinsubstituenten ist für Squarain **69** deutlicher ausgeprägt als bei dem um eine Phenylenvinyleneinheit kürzeren Squarain **68**. Da die zweite elektronenschiebende Gruppe am stilbenoiden Teil des Moleküls weiter entfernt ist, findet eine ausgeprägtere Ladungspolarisation in dieser Molekülhälfte statt. Dieses spiegelt sich auch in den  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen des zentralen Vierrings wider, in dem das Atom C-5 im Vergleich zu Verbindung **68** einen Hochfeldshift erfährt (vgl. Tab. 3.6), wohingegen das Atom C-7 um fast 17 ppm zu tieferem Feld verschoben wird. Betrachtet man die  $\Delta\delta$ -Werte am stilbenoiden Substituenten, so fällt vor allem auf, daß zwischen den Atomen C-11 bis C-17 eine Alternanz in der Polarisierung der Ladungen auftritt, wobei der größte Effekt für das olefinische Kohlenstoffatom C-13 vorhanden ist. Daraus läßt sich schließen, daß die eingeführte Styryleinheit als konjugiertes  $\pi$ -System wirkt und durch die Donorwirkung der Dialkylaminogruppe und die Akzeptorwirkung der Squarylium-Einheit polarisiert wird. Dieser charge-transfer macht sich auch im UV/Vis-Absorptionsspektrum des Squarains **69** bemerkbar, dessen langwelliges Absorptionsmaximum durch den größeren ICT-Charakter gegenüber **68** um fast 100 nm bathochrom verschoben ist (vgl. Kap. 3.4). Leider liegen für das um eine weitere Styryleinheit verlängerte unsymmetrische Squarain **70** aufgrund der unzureichenden Löslichkeit keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten vor, so daß keine weiteren Vergleiche gezogen werden können.

### 3.3.2.3 NMR-Untersuchungen der Bis-, Tris- und Tetrakisquaraine

Wie bereits in Kap. 2.3.4 erwähnt, konnten von allen Bis-, Tris- und Tetrakisquarainen **73-78**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Eine Ausnahme bildet hier das Tetrakisquarain **78**, von dem kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten werden konnte. Aufgrund von Relaxationseffekten waren die Signale der Kohlenstoffatome des zentralen Benzolrings in den Oligosquarainen **76** und **77** so stark verbreitert, daß diese z.B. für das Squarain **77** nicht mehr detektiert werden konnten. Da alle Oligosquaraine die Modellverbindung **79** als Strukturelement enthalten, erfolgte die Zuordnung der Signale in den Spektren hauptsächlich über den Vergleich mit der Modellverbindung **79**, deren Spektrum zuvor mittels  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY- und  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Experimenten (normal und long range) genau zugeordnet wurde. Die symmetrische Struktur der Oligosquaraine vereinfacht die Zuordnung der Spektren dabei sehr. Die NMR-Spektren der Oligosquaraine ähneln dem des Monosquarains **79** sehr stark, was in der folgenden Abbildung am Beispiel des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von Trissquarain **76** demonstriert werden soll:



**Abb. 3.11:** Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Squaraine **76** (unten) und **79** (oben)

Bis auf den Bereich zwischen 125 und 140 ppm, in welchem die Signale der Kohlenstoffatome der zentralen 1,3,5-Trivinylbenzol-Einheit von Verbindung **76** liegen, sind die in Abb. 3.11 gezeigten Spektren identisch. Die Differenzen der Verschiebungswerte sind teilweise kleiner als der Meßfehler der Methode. In Tabelle 3.8 sind alle aromatischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Squaraine **76** und **79** aufgelistet. In der Reihe der C-Atome C-12 bis C-15 ist eine minimale Alternanz der Verschiebungswerte festzustellen, was auf eine stärkere Polarisierung im elektronischen Grundzustand des Squarains **76** hindeutet.

---

<b>C-Atom</b>	<b><math>\delta_{\text{C}}</math> (79)</b>	<b><math>\delta_{\text{C}}</math> (76)</b>	<b><math>\Delta\delta</math></b>
<b>1</b>	155.7	155.8	+0.1
<b>2</b>	114.4	114.4	0
<b>3</b>	134.6	134.6	0
<b>4</b>	118.4	118.5	+0.1
<b>5</b>	175.2	175.4	+0.2
<b>6</b>	182.9	182.8	-0.1
<b>7</b>	179.8	180.3	+0.5
<b>8</b>	111.3	111.6	+0.3
<b>9</b>	163.0	163.2	+0.2
<b>10</b>	107.1	107.4	+0.3
<b>11</b>	149.8	149.6	-0.2
<b>12</b>	127.8	129.0	+1.2
<b>13</b>	134.0	133.0	-1.0
<b>14</b>	136.5	137.6	+1.1
<b>15</b>	127.3	126.1	-1.2
<b>16</b>	128.8	-	-
<b>17</b>	128.8	-	-

---

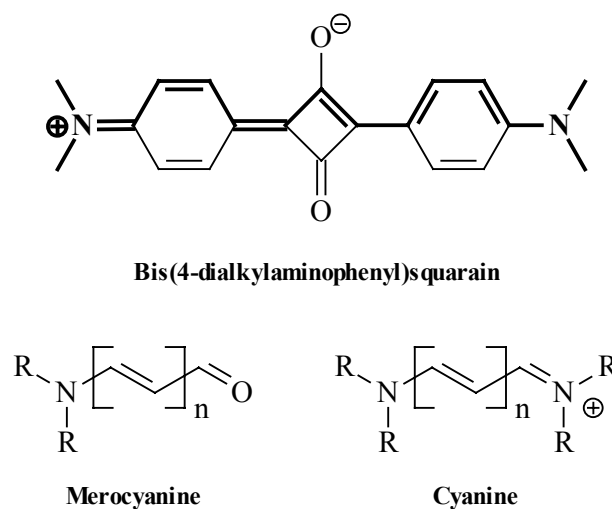
**Tab. 3.8:** Vergleich der  $\delta_{\text{C}}$ -Werte von 76 und 79

## 3.4 UV/Vis-Spektroskopie

### 3.4.1 UV/Vis-Untersuchungen der Squaraine

#### 3.4.1.1 Allgemeine Bemerkungen zum Absorptionsverhalten von Squarainen

Die bis dato bekannten Squaraine besitzen in Lösung in Analogie zu Cyaninen oder Merocyaninen intensive und scharfe Absorptionsbanden im UV/Vis-Bereich ( $\epsilon_{\max} > 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu_{1/2} < 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), die sich je nach Substitution bis in den nahen IR-Bereich erstrecken können. Substituenten mit elektronenschiebenden Gruppen, wie z.B. N,N-Dialkylaminosubstituenten, verstärken den intramolekularen charge-transfer-Charakter (ICT) des elektronischen Übergangs und führen zu einer bathochromen Verschiebung (langwelliger Shift) der Absorptionsbande. Abb. 3.12 veranschaulicht die strukturelle Ähnlichkeit von Squarainen mit Polymethin-Farbstoffen:



**Abb. 3.12:** Cyanincharakter der mesomeren Grenzstruktur von Bis(dialkylanilino)squarainen

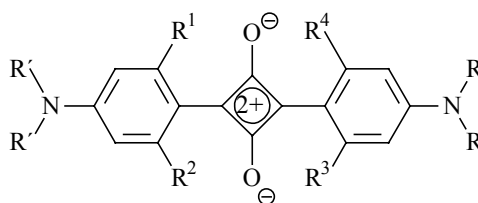
Bigelow und Freund<sup>[37]</sup> führten an Bis(4-dimethylaminophenyl)squarain und Bis(4-aminophenyl)squarain semiempirische Rechnungen durch. Dazu bestimmten sie mit der MNDO-Methode<sup>[86]</sup> zunächst deren Grundzustandsgeometrien. Die optimierten Geometrien zeigten, daß die Squaraine im Grundzustand eine planare Struktur besitzen, was mit den Kristallstrukturen literaturbekannter Squaraine<sup>[16]</sup> einhergeht. Die berechneten Parameter wiesen außerdem auf eine leicht chinoide Struktur mit alternierenden Bindungslängen hin. Die Sauerstoffatome am zentralen Vierring besitzen einen Überschuß an Elektronendichte, der teilweise von den elektronenschiebenden Aminophenylgruppen herrührt. Die Autoren



berechneten dann mit den aus der MNDO-Methode gewonnenen Geometrien die elektronisch angeregten Zustände der Moleküle mit Hilfe der CNDO/S-Methode <sup>[87]</sup>, wobei sich herausstellte, daß sich nur dann eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab, wenn man die Grundzustandsgeometrie zunächst durch Einführung von Punktladungen optimiert hatte. Die Punktladungen sollten den Einfluß des Reaktionsfeldes des Lösungsmittels simulieren und wurden in Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen (+ 1.0 *e*) und den Stickstoffatomen (- 1.0 *e*) angebracht, wodurch die Grundzustandsgeometrie einen ausgeprägteren chinoiden Charakter erhält. Für den HOMO-LUMO-Übergang der Squaraine ergaben die CNDO/S-Rechnungen damit einen intramolekularen charge-transfer, der sich weitestgehend auf die zentrale Squarylium-Einheit beschränkt, wohingegen die Aminophenylgruppen einen untergeordneten Ladungstransfer bewirken. Substituenteneffekte an den Phenylgruppen sollten demzufolge im allgemeinen nur einen geringen Einfluß auf die Lage der Absorptionsspektren von Squarainen besitzen.

### 3.4.1.2 UV/Vis-Spektren der Bis(4-dialkylaminophenyl)squaraine

Symmetrische und unsymmetrische Squaraine mit Dialkylanilinosubstituenten gehören zu den am besten untersuchten Squarainen. Ihr UV/Vis-Verhalten wurde in mehreren Veröffentlichungen beschrieben <sup>[4-6]</sup>. Die UV/Vis-Absorptionsspektren der in dieser Arbeit synthetisierten Squaraine **68** und **85** sowie des von R. Petermann synthetisierten analogen Squarains **86** <sup>[36b, 85]</sup> werden im folgenden mit Daten literaturbekannter Squaraine verglichen.



**Abb. 3.13:** Allgemeine Struktur von Bis(4-dialkylaminophenyl)squarainen

Das symmetrische Bis(4-dimethylaminophenyl)squarain ( $R, R' = \text{CH}_3; R^1-R^4 = \text{H}$ ) besitzt in Dichlormethan ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 628 nm ( $\log \epsilon = 5.49$ ) <sup>[6]</sup>. Ersetzt man die Methylgruppen durch Octadecylketten ( $R, R' = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ), ergibt sich ein bathochromer Shift um 14 nm ( $\lambda_{\text{max}} = 642$  nm;  $\log \epsilon = 5.52$ ) <sup>[6]</sup>. Wird in *o*-Position zum Vierring jeweils eine Hydroxygruppe eingeführt ( $R, R' = \text{CH}_3; R^1, R^3 = \text{H}, R^2, R^4 = \text{OH}$ ), absorbiert das entsprechende Squarain bei 635 nm ( $\log \epsilon = 5.52$ ) <sup>[6]</sup>. Zusätzliche Substitution der Methylgruppen durch Butylgruppen führt zu einer langwelligeren Verschiebung des

Absorptionsmaximums ( $\lambda_{\max} = 648 \text{ nm}$ ;  $\log \varepsilon = 5.56$ )<sup>[6]</sup>. Ein entsprechendes unsymmetrisches Squarain, bei dem sich die Hydroxygruppen nur auf einer Seite des Moleküls befinden ( $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ;  $R^1, R^2 = \text{H}$ ,  $R^3, R^4 = \text{OH}$ ) erfährt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande ( $\lambda_{\max} = 633 \text{ nm}$ )<sup>[88]</sup>. Das symmetrische Squarain, bei dem alle *o*-Positionen durch Hydroxygruppen substituiert sind ( $R, R' = \text{C}_4\text{H}_9$ ;  $R^1\text{-}R^4 = \text{OH}$ ), besitzt schließlich in Dichlormethan das längstwellige Absorptionsmaximum bei  $650 \text{ nm}$  ( $\log \varepsilon = 5.37$ )<sup>[23b]</sup>.

In Abbildung 3.14 sind die Absorptionsspektren der Squaraine **68**, **85** und **86** gezeigt. Tabelle 3.9 gibt einen Überblick über die optischen Daten der Verbindungen:

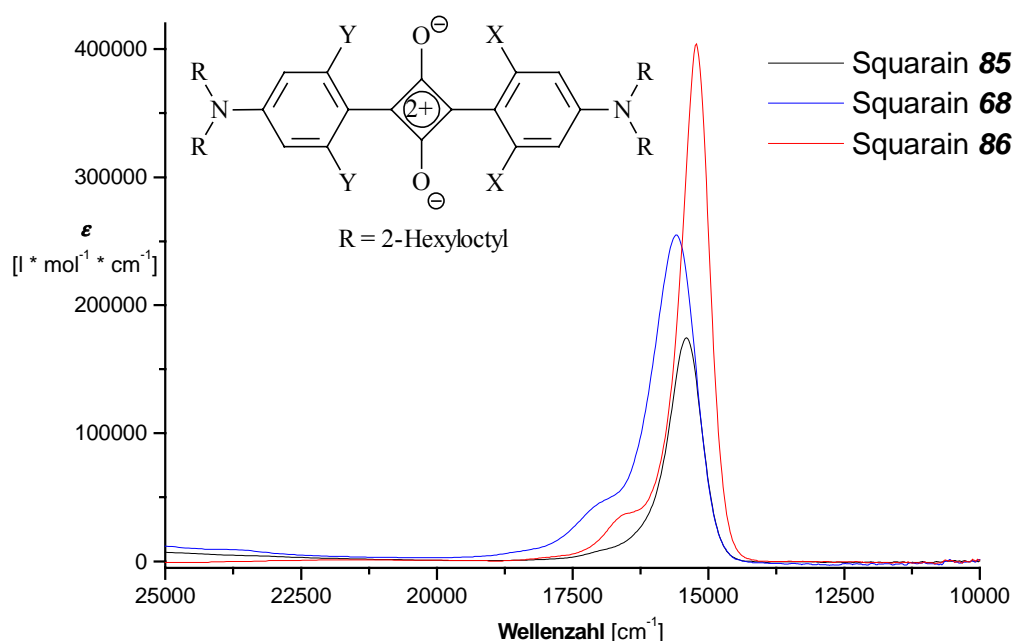


Abb. 3.14: In Chloroform gemessene Absorptionsspektren der Squaraine **68**, **85** und **86**

Squarain	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\varepsilon_{\max}$ [l/(mol · cm)]	$b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$S$ [cm/mol]
<b>85</b> (X, Y = H)	649	15408	174000	712	$1.24 \cdot 10^{11}$
<b>68</b> (X = H, Y = OH)	642	15600	254000	928	$2.36 \cdot 10^{11}$
<b>86</b> (X, Y = OH)	657	15221	404000	626	$2.52 \cdot 10^{11}$

Tab. 3.9: Optische Daten der Squaraine **68**, **85** und **86**;  $S = b \cdot \varepsilon_{\max}$ ; alle Werte in Chloroform gemessen

Das symmetrische Bis{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}squarain (**85**), welches keine *o*-ständigen Hydroxygruppen besitzt, absorbiert in Chloroform bei 649 nm und weist somit gegenüber dem analogen Bis(4-dimethylaminophenyl)squarain <sup>[6]</sup> einen bathochromen Shift von ca. 20 nm auf, der durch die stärker elektronenschiebende Wirkung der langen, verzweigten Alkylketten am Stickstoffatom hervorgerufen wird. Die Absorptionsbande ist schmal und nahezu symmetrisch, in unpolaren Lösungsmitteln erkennt man auf der kurzwelligen Seite eine kleine Schulter. Die Halbwertsbreite *b* beträgt nur 712 cm<sup>-1</sup>. Das unsymmetrische Squarain **68** (X = OH) absorbiert gegenüber Squarain **85** geringfügig kürzerwellig. Deutlich zu erkennen ist die starke Verbreiterung der Absorptionsbande (*b* = 928 cm<sup>-1</sup>) und eine Schulter im kurzwelligen Teil der Bande. Der Extinktionskoeffizient ist deutlich größer, was darauf zurückgeführt werden kann, daß durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den phenolischen Protonen und den Sauerstoffatomen am zentralen Vierring die Planarität des Squarains erhöht wird. Die vergrößerte Rigidität des Moleküls erklärt auch die zu beobachtende Schulter der Absorptionsbande, bei der es sich vermutlich um eine Schwingungsfeinstruktur handelt. Das symmetrische Squarain **86** mit vier Hydroxygruppen (X,Y = OH) besitzt mit  $\lambda_{\max} = 657$  nm (log  $\epsilon = 5.61$ ) die längstwellige Absorption der drei Squaraine. Der elektronenschiebende Effekt der OH-Gruppen bewirkt im Vergleich zu Squarain **85** eine bathochrome Verschiebung um weitere 8 nm. Der Extinktionskoeffizient ist gegenüber Verbindung **68** nochmals erhöht, die Berechnung der integralen Absorption *S*, bei der die Halbwertsbreite *b* der Bande berücksichtigt wird, liefert jedoch für die beiden Squaraine **68** und **86** einen ähnlichen Wert (siehe Tab. 3.9).

Da sich die beiden Squaraine **68** und **85** in fast allen gängigen organischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme sehr polarer Lösungsmittel wie z.B. DMSO) lösen, konnten an diesen Verbindungen Solvatochromiemessungen durchgeführt werden. Die Squaraine zeigen mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums, was man als *positive Solvatochromie* bezeichnet <sup>[89,90]</sup>. Tabelle 3.10 enthält die im jeweiligen Lösungsmittel gemessenen Absorptionsmaxima, wobei die Lösungsmittel mit steigender Polarität angeordnet sind. Dazu wurden die von Kamlet und Taft bestimmten  $\pi^*$ -Parameter benutzt <sup>[84]</sup>. Da untersucht werden soll, ob sich das Absorptionsverhalten der Bis(4-dialkylaminophenyl)squaraine mit einem gängigen Lösungsmittelparameter beschreiben läßt, sind in den Abbildungen 3.15 die  $\pi^*$ -Parameter gegen die Wellenzahl des Absorptionsmaximums im jeweiligen Lösungsmittel aufgetragen:

Lösungsmittel	Squarain 68			Squarain 85	
	$\pi^*$	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]
n-Heptan	-0.081	619	16155	628	15924
Cyclohexan	0	621	16103	629	15898
Toluol	0.535	630	15873	640	15625
Ethylacetat	0.55	632	15823	640	15625
1,4-Dioxan	0.553	630	15873	642	15576
THF	0.576	636	15723	644	15528
Aceton	0.683	640	15625	649	15408
Acetonitril	0.713	-	-	650	15385
Chloroform	0.760	642	15576	649	15408

Tab. 3.10:  $\pi^*$ -Parameter einiger Lösungsmittel sowie zugehörige Absorptionsmaxima der Squaraine **68** und **85**;  
Daten für  $\pi^*$  aus Literaturstelle [89]

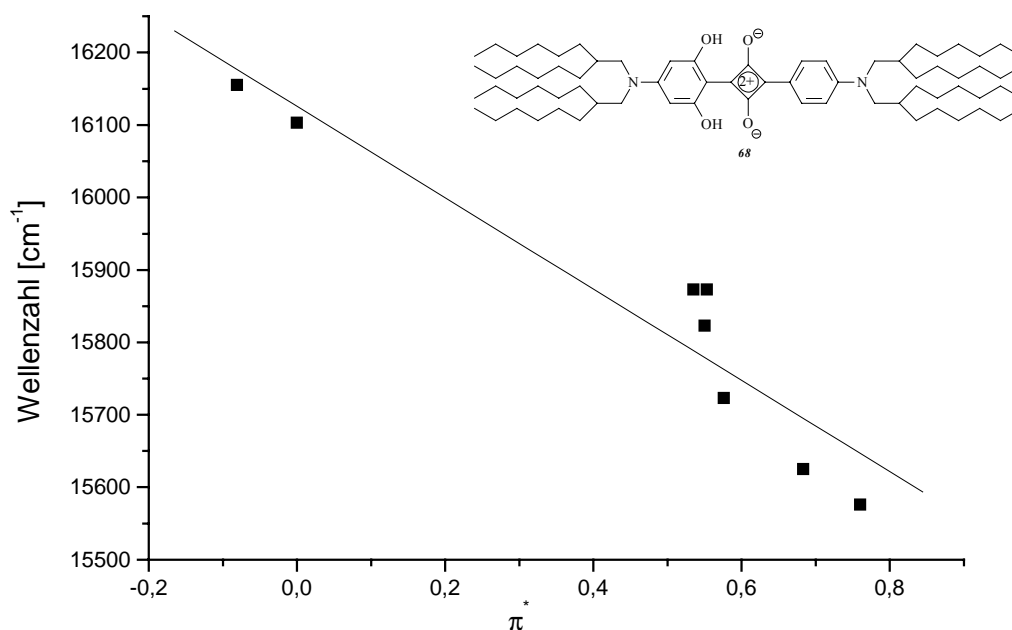


Abb. 3.15 a): Auftragung der Absorptionsmaxima der Verbindung **68** gegen den Solvatochromieparameter  $\pi^*$

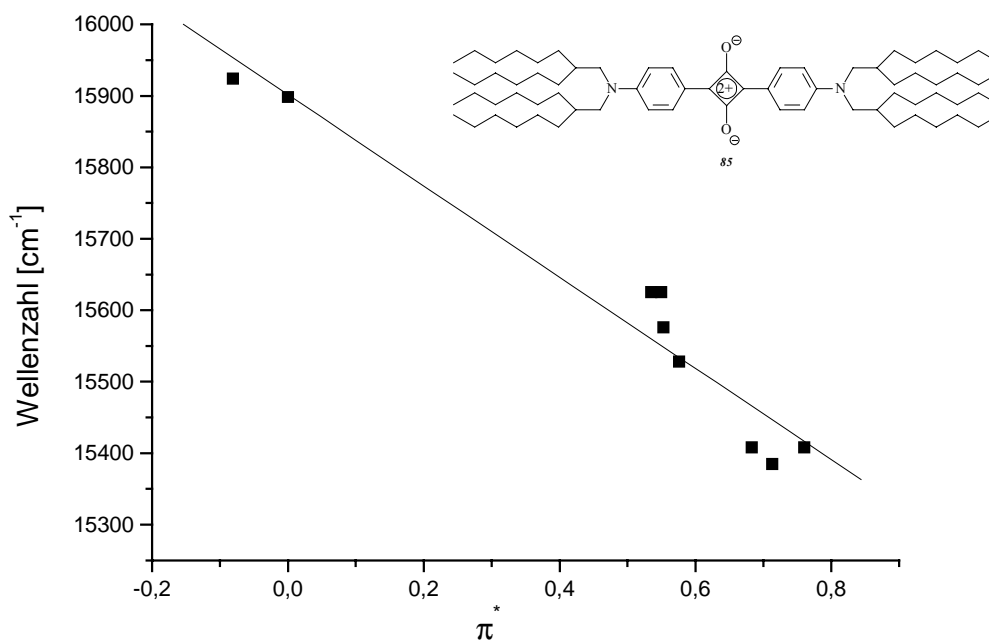
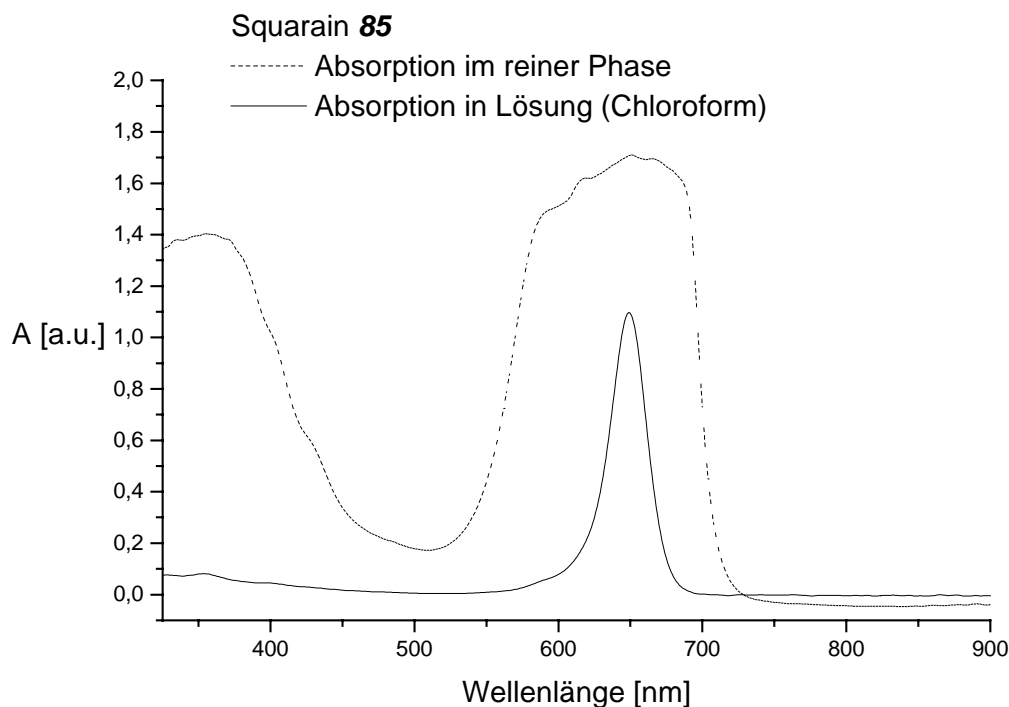


Abb. 3.15 b): Auftragung der Absorptionsmaxima der Verbindung **85** gegen den Solvatochromieparameter  $\pi^*$

Wie man aus den Abbildungen 3.15 erkennen kann, lassen sich für die beiden Squaraine die solvatochromen Effekte durch die  $\pi^*$ -Polaritätsskala gut beschreiben. Die Korrelationskoeffizienten für die Regressionsgeraden betragen 0,97 (**85**) und 0,95 (**68**). Ähnliche Beobachtungen an Bis(dialkylaminophenyl)squarainen wurden bereits von Law<sup>[75b]</sup> und Dirk et al.<sup>[23b]</sup> gemacht. Die positive Solvatochromie ist typisch für D- $\pi$ -A-Verbindungen und in ihrem Ausmaß vergleichbar mit der des 4,4'-Dimethylaminonitrostilbens (DANS)<sup>[91]</sup>.

Von Squarain **85**, bei dem es sich um eine wachsartige Verbindung handelt, wurde eine Absorptionmessung in Substanz durchgeführt. Dazu wurde das Squarain in reiner Phase zwischen zwei Objektträger gepreßt, so daß man einen dünnen Film erhielt, der dann UV-spektroskopisch untersucht werden konnte. Diese Messung ist in Abbildung 3.16 wiedergegeben (gestrichelte Kurve). Zum Vergleich ist das in Chloroform gemessene Absorptionsspektrum aufgetragen (durchgezogene Kurve). Man erkennt eine starke Verbreiterung der Absorptionsbande, die durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Man spricht in diesem Fall von einer *panchromatischen* Absorption der Verbindung, d.h. einer Absorption, die sich über einen weiten Bereich des sichtbaren Spektrums erstreckt. Die Absorptionsbanden von Squarainen im Festkörper zeigen oftmals eine gegenüber dem Lösungsspektrum langwellig sowie eine kurzwellig verschobene Bande, was auf die Ausbildung unterschiedlicher Aggregatstrukturen zurückgeführt wird. Im Fall des Squarains **85** kann dies ebenfalls angenommen werden.

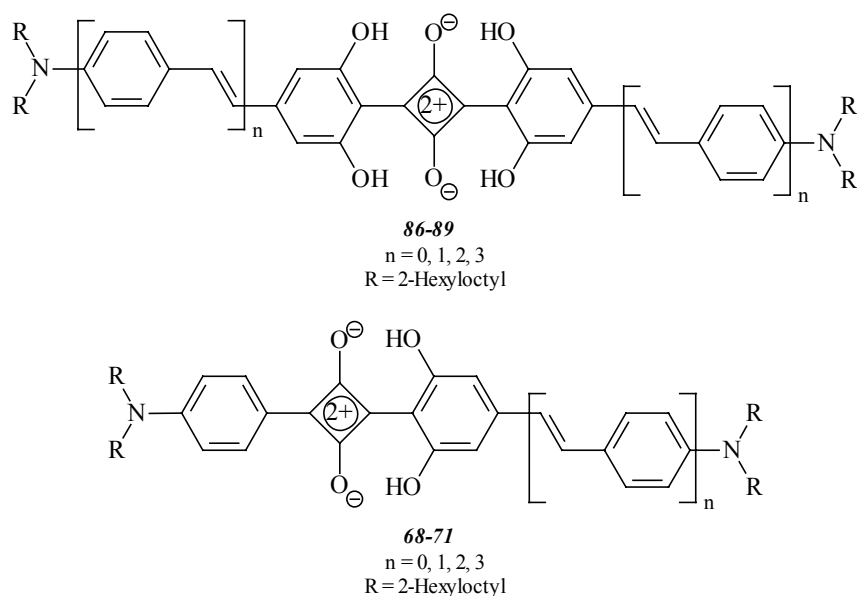


**Abb. 3.16:** Absorptionsspektrum von Squarain **85** in reiner Phase und in Chloroform

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der drei Squaraine **68**, **85** und **86** sehr gut mit literaturbekannten Daten ähnlicher Squaraine übereinstimmen (siehe Erläuterungen zu Abb. 3.13). Bis(4-dialkylaminophenyl)squaraine besitzen schmale, intensive Absorptionsbanden, die durch elektronenschiebende Substituenten in *para*- und/oder in *ortho*-Stellung zur Verknüpfungsposition mit dem zentralen Vierring langwellig verschoben werden. Unsymmetrische Squaraine erleiden eine hypsochrome Verschiebungen des Absorptionsmaximums, die mit einer Verbreiterung der Bande einhergeht. Die in *o*-Position hydroxysubstituierten Squaraine weisen als weiteres Charakteristikum eine Schulter im kurzwelligen Teil der Bande auf, die bei den unsubstituierten Squarainen nur in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet wird und auf eine Schwingungsfeinstruktur zurückgeführt werden kann. Die Hydroxysubstitution führt außerdem zu einer Vergrößerung der integralen Absorption aufgrund der Planarisierung des Moleküls durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Squaraine zeigen eine positive Solvatochromie und lassen sich durch gängige Polaritätsparameter wie z.B.  $\pi^*$  korrelieren. In Filmen oder im Festkörper kommt es zu intermolekularen Wechselwirkungen, wodurch Squaraine ein panchromatisches Absorptionsverhalten aufweisen.

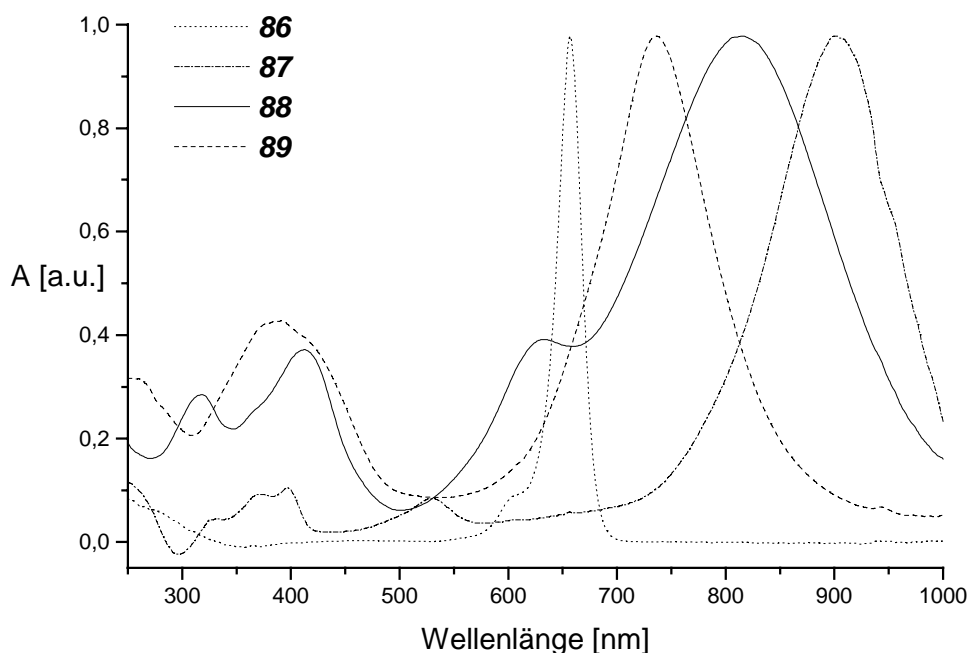
### 3.4.1.3 UV/Vis/NIR-Spektren der stilbenoiden Monosquaraine mit endständiger Dialkylaminosubstitution

In diesem Kapitel werden die UV/Vis/NIR-spektroskopischen Eigenschaften zweier Reihen stilbenoider Squaraine mit ausgedehnter Konjugation vorgestellt:



**Abb. 3.17:** Stilbenoide Squaraine mit terminaler Dialkylaminosubstitution

Die Squaraine unterscheiden sich innerhalb der homologen Reihen nur in der Anzahl der Styryleinheiten und damit in der Länge der konjugierten  $\pi$ -Systeme. Dadurch kann die Auswirkung der Konjugationsverlängerung auf die elektronischen Eigenschaften der D-A-D-Verbindungen studiert werden. Normalerweise verringert sich bei  $\pi\pi^*$ -Übergängen bei einer Verlängerung der Konjugation die HOMO-LUMO-Energiedifferenz und die Elektronenkorrelation, so daß man eine langwellige Verschiebung der zugehörigen Absorptionsbande erwartet. Geht man in der symmetrischen Reihe vom Anfangsglied **86** ( $n = 0$ ) zum nächsthöheren Homologen **87** ( $n = 1$ ), so erhält man in der Tat eine bathochrome Verschiebung um fast 250 nm. Um so erstaunlicher war dann die Beobachtung, daß das Squarain **88** ( $n = 2$ ), entgegen der Erwartung eines weiteren bathochromen Shifts, eine hypsochrome Verschiebung erfährt ( $\Delta\lambda = - 85$  nm; siehe Abb. 1.8 in Kap. 1.5). Um diesen Effekt genauer zu studieren, wurde auch das um eine weitere Phenylvinyl-Einheit verlängerte symmetrische Squarain **89** ( $n = 3$ ) hergestellt. Abbildung 3.18 zeigt den Vergleich der Absorptionsspektren der Verbindungen **86-89**. Das langwellige Maximum im Spektrum des Squarains **89** mit dem größten konjugierten System ist gegenüber dem kürzeren Squarain **88** um weitere 80 nm hypsochrom verschoben:



**Abb. 3.18:** In Chloroform gemessene UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren der Squaraine **86-89**

In der Reihe der Squaraine **86-89** erhält man also zunächst von  $n = 0$  bis  $n = 1$  eine starke bathochrome Verschiebung des langwelligeren Absorptionsmaximums. Eine Verlängerung um weitere Styryleinheiten führt dann jedoch zu einer sukzessiven hypsochromen Verschiebung für die Squaraine mit  $n = 2$  und  $n = 3$ . In Tabelle 3.11 sind die optischen Daten der Squaraine **86-89** zusammengefasst:

Squarain	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{\max}$ [l/(mol · cm)]	$b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$S$ [cm/mol]
<b>86</b>	657	15221	404000	626	$2.53 \cdot 10^{11}$
<b>87</b>	901	11099	200000	1735	$3.47 \cdot 10^{11}$
<b>88</b>	816	12255	110000	3288	$3.61 \cdot 10^{11}$
<b>89</b>	736	13587	*	2322	*

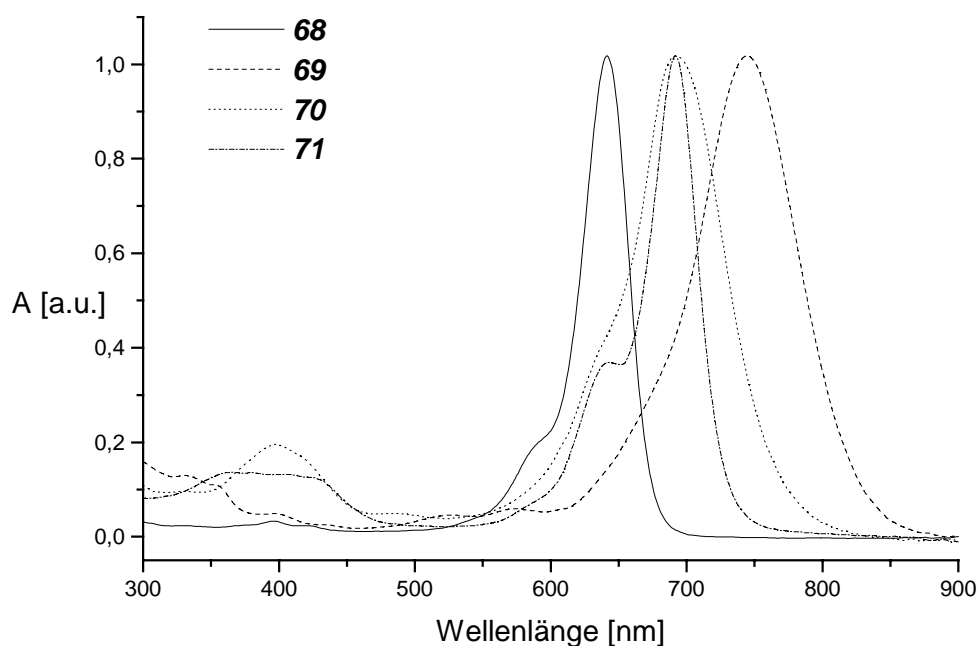
**Tab. 3.11:** Spektroskopische Daten der symmetrischen Squarainreihe

Die Konjugationsverlängerung führt daneben zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden, mit Halbwertsbreiten von 626 cm<sup>-1</sup> für Squarain **86** bis 3288 cm<sup>-1</sup> für Verbindung **88**, wobei jedoch das letzte Glied in der Reihe ( $n = 3$ ) wiederum eine etwas schmalere Bande aufweist



( $b = 2322 \text{ cm}^{-1}$ ). Dies kann dadurch erklärt werden, daß die als Schulter im kurzwelligen Teil der Absorptionsbande von Squarain **88** liegende Bande bei ca. 630 nm die Hauptbande stark verbreitert. Anscheinend wandert die Bande bei weiterer Verlängerung bathochrom, so daß sie im Falle des Squarains **89** unter der langwelligen Absorptionsbande zu liegen kommt und dadurch nicht mehr als Schulter zu erkennen ist. Die integrale Absorption  $S$  nimmt in der Reihe mit zunehmender Länge des Chromophors zu. Für das Squarain **89** kann diese Größe allerdings nicht bestimmt werden, da dessen Löslichkeit für eine exakte Messung des Extinktionskoeffizienten zu gering ist.

Betrachten wir nun die unsymmetrische Squarainreihe **68-71**, deren UV/Vis/NIR-Spektren in Abbildung 3.19 wiedergegeben sind:



**Abb. 3.19:** In Chloroform gemessene UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren der Squaraine **68-71**

Die unsymmetrischen Squaraine zeigen bei der Verlängerung der Konjugation das gleiche Absorptionsverhalten wie die Homologen der symmetrischen Reihe. Zunächst verschiebt sich das langwellige Absorptionsmaximum von 642 nm auf 745 nm um ca. 100 nm bathochrom. Eine weitere Ausdehnung des Chromophors hat dann aber wieder einen hypsochromen Shift zur Folge, so daß das Squarain **70** ( $n = 2$ ) bei 692 nm absorbiert. Die Verbindung mit dem längsten konjugierten  $\pi$ -System, Squarain **71** ( $n = 3$ ), besitzt ebenfalls ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 692 nm, d.h. für Verbindung **70** scheint bereits die Konvergenzgrenze für  $\lambda_{\text{max}}$  erreicht zu sein. Vergleicht man die Verschiebungswerte mit

denen der symmetrischen Reihe, so erkennt man, daß die bathochromen und hypsochromen Effekte zwar weniger stark ausgeprägt sind, die Tendenz aber die gleiche ist. In Tabelle 3.12 sind die optischen Daten der Squaraine **68-71** zusammengefaßt:

<b>Squarain</b>	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{\max}$ [l/(mol · cm)]	$b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$S$ [cm/mol]
<b>68</b>	642	15576	254000	928	$2.36 \cdot 10^{11}$
<b>69</b>	745	13423	156000	1592	$2.48 \cdot 10^{11}$
<b>70</b>	692	14451	148000	1690	$2.50 \cdot 10^{11}$
<b>71</b>	692	14451	175000	906	$1.59 \cdot 10^{11}$

**Tab. 3.12:** Absorptionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Halbwertsbreiten  $b$  und integrale Absorptionen  $S$  für die unsymmetrischen Squaraine **68-71**; alle Werte in Chloroform gemessen

Sowohl die Halbwertsbreiten als auch die integrale Absorption nehmen in der Reihe der unsymmetrischen Squaraine von  $n = 0$  bis  $n = 2$  zu. Dies steht im Einklang mit den entsprechenden Werten der symmetrischen Squaraine. Die Verbindung mit  $n = 3$  besitzt jedoch eine ungewöhnlich schmale Absorptionsbande mit einer Halbwertsbreite, die kleiner ist als die des Anfangsglieds. Dementsprechend nimmt für Squarain **71** auch die integrale Absorption  $S$  ab, die der Oszillatorstärke proportional ist und ein Maß für die Intensität des zugehörigen Elektronenübergangs darstellt.

Wie verhalten sich die Absorptionsspektren der symmetrischen und unsymmetrischen Squaraine, wenn man die Verbindungen durch Zugabe von Säure protoniert? Dazu wurden die Squaraine in Chloroform gelöst und solange tropfenweise mit Trifluoressigsäure (TFA) versetzt, bis keine Veränderung des Spektrums mehr stattfindet <sup>1</sup>. Da aufgrund der Solvatochromieeffekte bei steigender Polarität des Lösungsmittels die langwellige Absorption bathochrom verschoben wird, darf jedoch nicht zu viel TFA zugegeben werden. Die durch Protonierung verursachte Änderung des Absorptionsverhaltens soll am Beispiel des unsymmetrischen Squarains **69** exemplarisch gezeigt werden. Dazu ist in Abbildung 3.20 das Absorptionsspektrum der Verbindung in Chloroform dem Absorptionsspektrum der Verbindung in Chloroform unter Zusatz von TFA gegenübergestellt:

<sup>1</sup> Bereits ein Tropfen TFA entspricht einem deutlichen Überschuß an Säure !

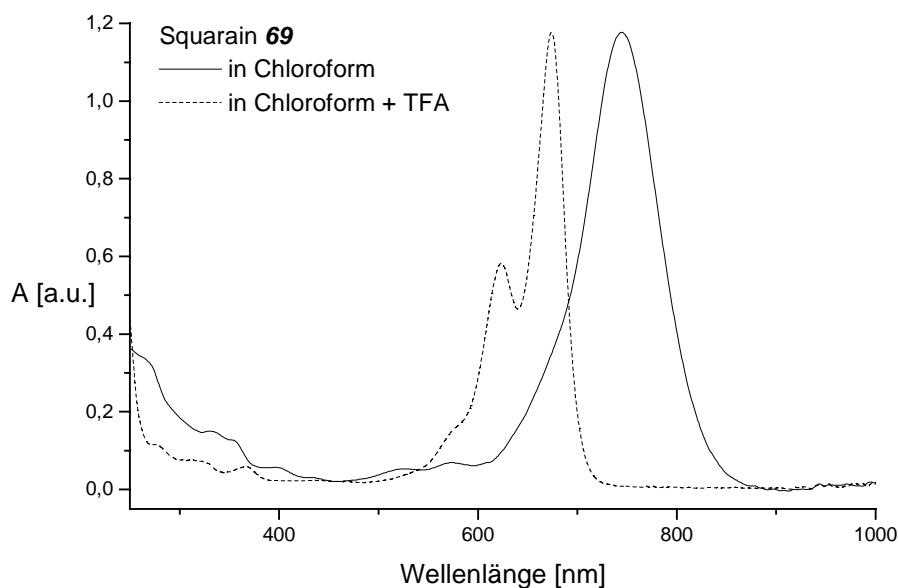


Abb. 3.20: Protonierung des unsymmetrischen Squarains **69**

Das langwellige Absorptionsmaximum von Squarain **69** wird durch die Protonierung um ca. 70 nm hypsochrom verschoben, zusätzlich tritt auf der kurzwelligen Flanke der Bande eine zweite Bande hervor, die etwa die halbe Extinktion aufweist. Daß es sich hierbei um einen reversiblen Prozeß handelt, kann dadurch gezeigt werden, daß durch erneute Zugabe einer Base wieder das ursprüngliche Absorptionsspektrum erhalten wird. In Abbildung 3.21 sind die Absorptionsmaxima aller protonierten und unprotonierten symmetrischen und unsymmetrischen Squaraine mit terminaler Dialkylaminosubstitution gegen die Zahl der Repeatingeinheiten  $n$  aufgetragen:

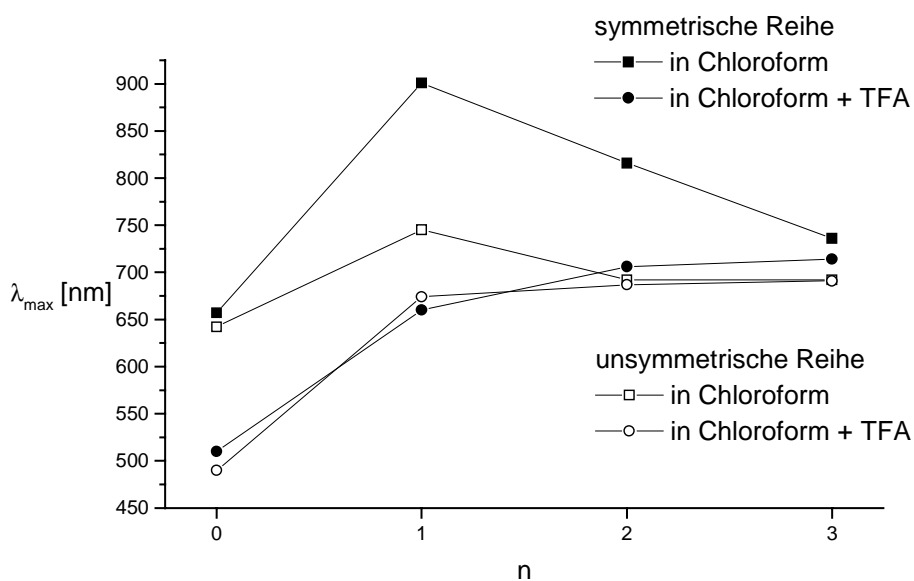


Abb. 3.21: Verschiebung der Absorptionsmaxima der Squaraine **68-71** und **86-89** bei Protonierung

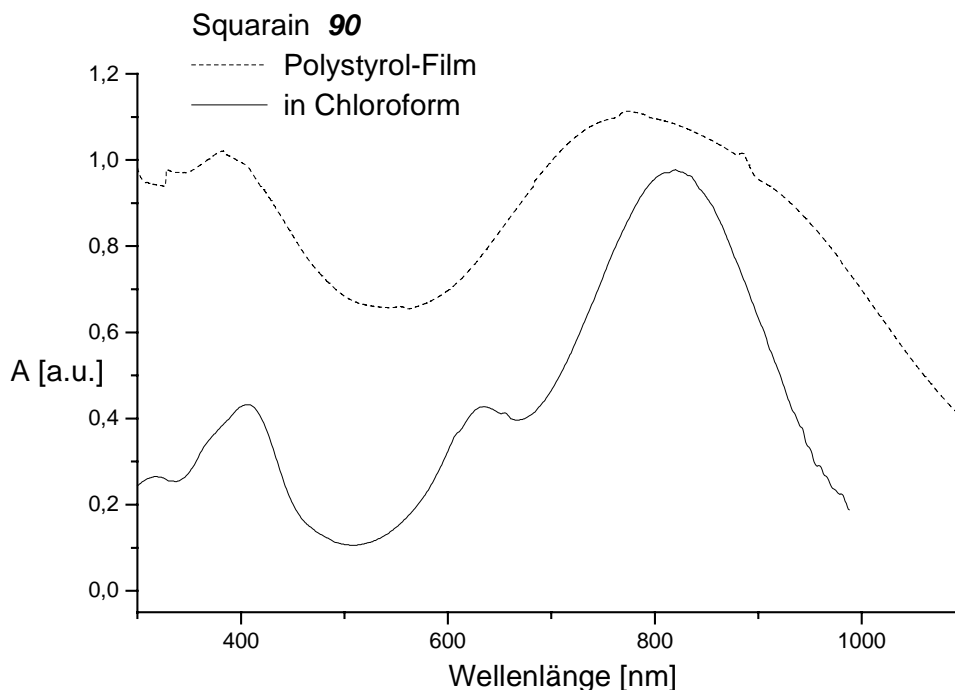
Beide Reihen zeigen ein paralleles Verhalten bei der Protonierung. Das Absorptionsmaximum der protonierten Squaraine verschiebt sich mit zunehmender Konjugation langwellig. Innerhalb der Reihen scheinen sowohl die unprotonierten als auch die protonierten Verbindungen einer gemeinsamen Konvergenzgrenze entgegenzulaufen, wobei bei der unsymmetrischen Reihe für  $n = 3$  bereits die Konvergenzgrenze erreicht ist. Wie läßt sich dieses Verhalten erklären?  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente von Verbindung **87** in deuterierter TFA hatten gezeigt, daß die Protonierung ganz bevorzugt an den terminalen Aminogruppen stattfindet <sup>[85]</sup>. Dadurch geht der D-A-D-Charakter der Verbindungen verloren und man erhält ein konjugiertes System, dessen Verlängerung einen monotonen Anstieg des langwelligen Absorptionsmaximums zur Folge hat. Da die Differenz der unprotonierten und protonierten Werte für  $\lambda_{\text{max}}$  für die beiden Verbindungen mit  $n = 1$  am größten ist <sup>2</sup>, muß dort der intramolekulare Charge-Transfer (ICT) eine entscheidende Rolle bezüglich der Elektronenübergänge spielen. Mit wachsendem  $n$  nimmt der Charge-Transfer-Charakter der stilbenoiden Squaraine jedoch rasch gegen Null ab, so daß die unprotonierten Verbindungen gegen die Konvergenzgrenze der protonierten Verbindungen konvergieren.

Um das Absorptionsverhalten der stilbenoiden Squaraine bei Konjugationsverlängerung beschreiben zu können, werden in Kapitel 3.4.2 die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften unterschiedlich substituierter DA-OPVs eingehend untersucht und mit denen der Squaraine verglichen. Mit Hilfe dieser Modellverbindungen wird ein einfacher mathematischer Algorithmus auf der Basis von e-Funktionen zur Beschreibung der beobachteten Phänomene aufgestellt. Elektrooptische Absorptionmessungen (Kap. 3.5) und semiempirische Rechnungen (Kap. 3.6) runden die Betrachtungen ab.

Die UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren der zusätzlich hexylsubstituierten Squaraine **72** und **90** (vgl. Kap. 2.3.3 und 2.4.3) sind nahezu identisch zu denen ihrer Analoga **70** und **88**. Das langwellige Absorptionsmaximum ist in beiden Fällen um ca. 5 nm bathochrom verschoben, die Bandenformen der Absorptionsbanden weisen keine erkennbaren Unterschiede auf. Vom symmetrischen Squarain **90** konnte ein Festkörper-Absorptionsspektrum aufgenommen werden. Dazu wurde das Squarain zusammen mit Polystyrol in Toluol gelöst und auf einen Objektträger aufgebracht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bildet sich ein lichtdurchlässiger Film auf der Glasoberfläche, der UV/Vis/NIR-spektroskopisch untersucht werden kann.

---

<sup>2</sup> Die Werte für  $n = 0$  werden nicht in die Betrachtung miteinbezogen, da die zugehörigen Verbindungen kein stilbenoides Gerüst besitzen

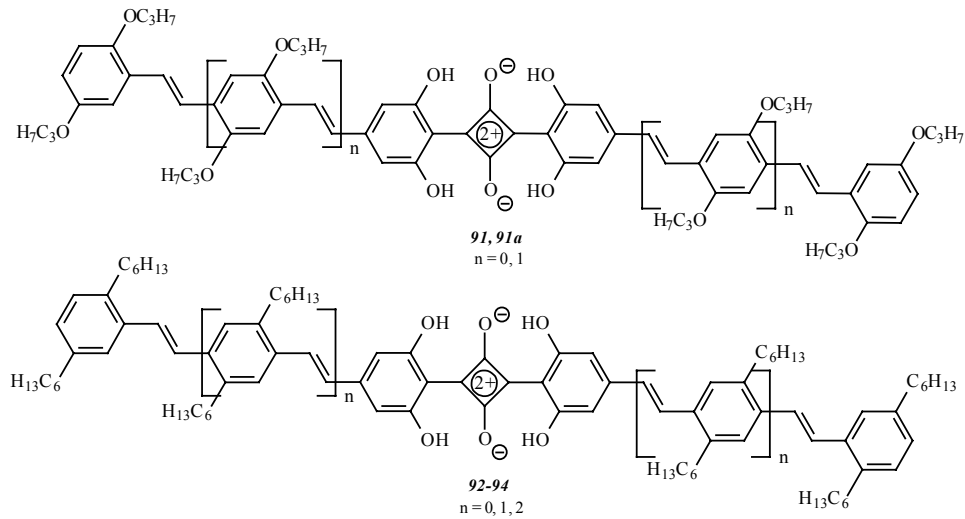


**Abb. 3.22:** Absorptionsspektrum von Squarain **90** in einer Polystyrol-Matrix, Vergleich mit dem Spektrum in  $\text{CHCl}_3$

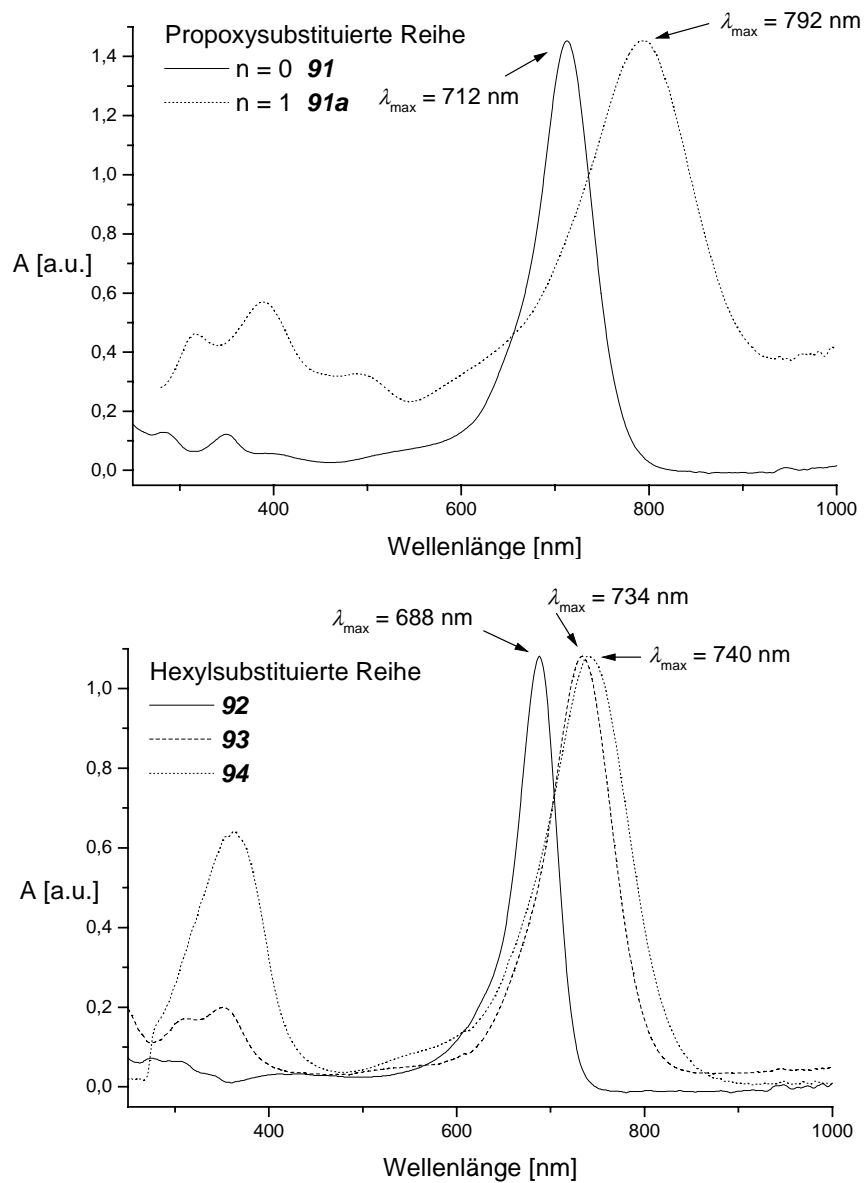
Abbildung 3.22 verdeutlicht das panchromatische Absorptionsverhalten der Squaraine im Festkörper, das sich bis weit ins nahe Infrarot erstrecken kann. Die langwellige Absorptionsbande des Squarains **90** ist im Vergleich zum Lösungsspektrum stark verbreitert, das Absorptionsmaximum hat sich leicht hypsochrom verschoben.

#### 3.4.1.4 UV/Vis/NIR-Spektren der propoxy- und hexylsubstituierten stilbenoiden Monosquaraine

Mit den in den Kapiteln 2.4.4 und 2.4.5 geschilderten symmetrischen Squarainen **91** und **92-94** stehen weitere Verbindungen mit ausgedehnter Konjugation zur Verfügung, deren UV/Vis/NIR-spektroskopisches Verhalten in diesem Kapitel untersucht werden soll. Die Verlängerungseinheit dieser Squaraine besteht jeweils aus einer Phenylenvinyl-Einheit, die in 2- und 5-Position entweder propoxy- (**91**) oder hexylsubstituiert (**92-94**) ist. Die Struktur der Verbindungen ist in Abbildung 3.23 gezeigt, die UV/Vis/NIR-Spektren in Abb. 3.24:



**Abb. 3.23:** Propoxy- und hexylsubstituierte symmetrische Squaraine



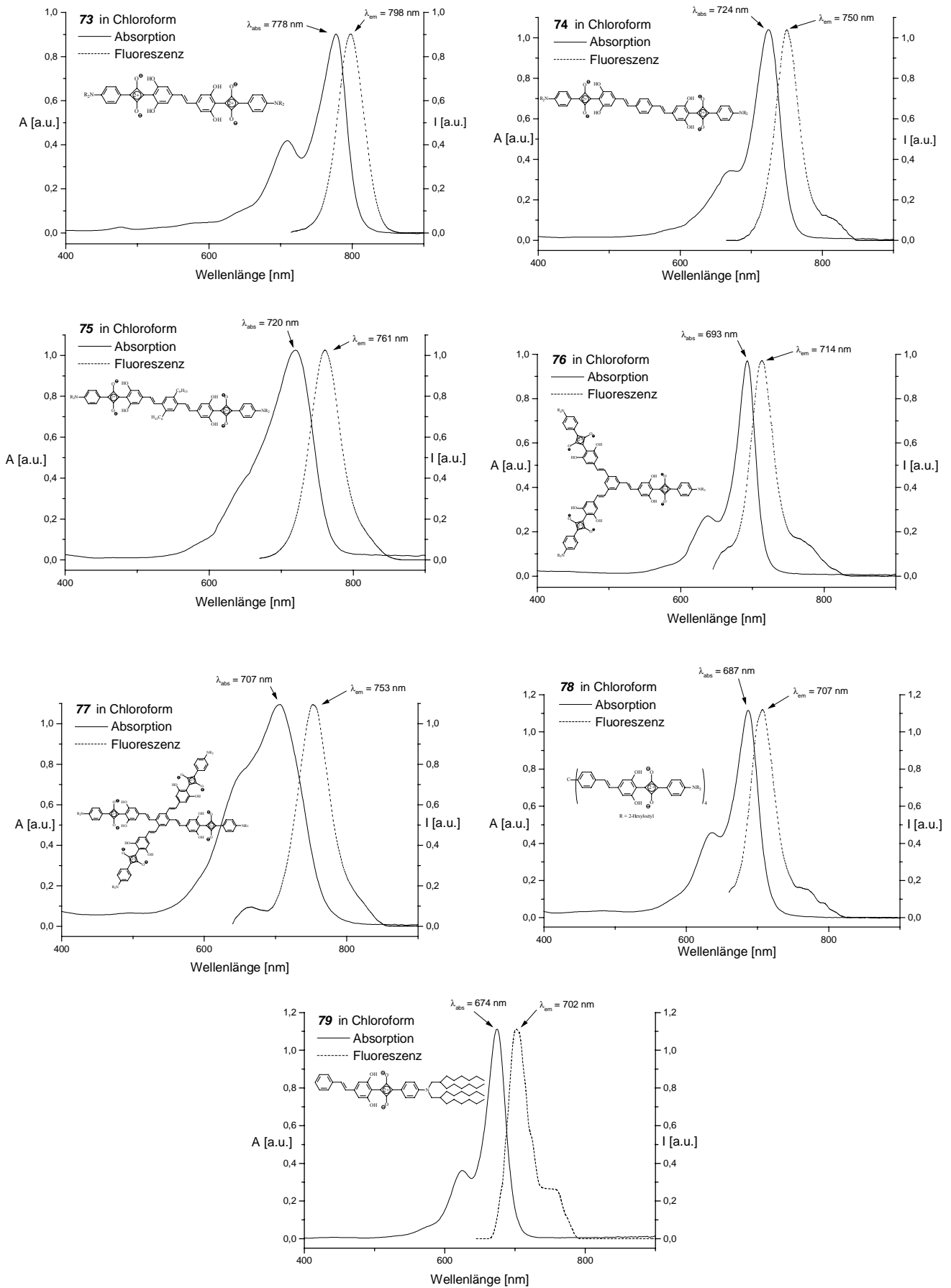
**Abb. 3.24:** Absorptionsspektren der beiden symmetrischen Squarainreihen in Chloroform

Im Gegensatz zu den endständig dialkylaminosubstituierten Squarainen verschiebt sich das langwellige Absorptionsmaximum in den beiden Reihen bei Konjugationsverlängerung ausschließlich bathochrom. Die propoxysubstituierten Verbindungen absorbieren dabei langwelliger als ihre hexylsubstituierten Analoga. Für die Squaraine mit  $n = 0$  ergibt sich eine Differenz von 24 nm, für die Squaraine mit  $n = 1$  vergrößert sich die Differenz der Absorptionsmaxima aufgrund der unterschiedlichen Donor-Effekte der Seitenketten sogar auf 58 nm. Dies kann zum einen auf den stärker elektronenschiebenden Effekt der Propoxysubstituenten zurückgeführt werden, zum anderen sollte durch die langen Hexylseitenketten eine Torsion um die Styryleinheiten innerhalb des konjugierten  $\pi$ -Systems begünstigt werden, so daß diese Reihe schneller konvergiert. Leider konnte für die propoxysubstituierte Reihe wegen der schlechten Löslichkeit der Systeme nicht die Verbindung mit  $n = 2$  hergestellt werden, so daß hierfür keine spektroskopischen Daten vorliegen und man nicht abschätzen kann, wie weit die langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums in dieser Reihe fortschreitet.

Die elektronischen Übergänge der propoxy- und der hexylsubstituierten stilbenoiden Squaraine besitzen einen weitaus geringeren Charge-Transfer-Charakter als die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen stilbenoiden Squaraine mit terminaler Dialkylaminosubstitution. Daher verhalten sich diese bei Konjugationsverlängerung wie gewöhnliche OPVs, die mit wachsender Zahl  $n$  der Wiederholungseinheiten eine Konvergenz von Absorption und Fluoreszenz aufweisen <sup>[33]</sup>. Die Bestimmung der effektiven Konjugationslänge (EKL) dieser Reihen ist aufgrund zu weniger Meßwerte nicht sinnvoll, die Synthese längerer Systeme scheitert aber an der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen. Für weiterreichende Untersuchungen werden deshalb Verbindungen mit längeren oder verzweigten Seitenketten benötigt.

#### 3.4.1.5 UV/Vis/NIR-Spektren der Oligosquaraine

Die Oligosquaraine **73-78** (vgl. Kap. 2.3.4) verfügen über zwei bis vier Squarylium-Einheiten, die durch ein unterschiedlich konjugiertes, stilbenoides Gerüst miteinander verknüpft sind. Die Oligosquaraine lassen sich prinzipiell in zwei Klassen unterteilen. Zum einen die linearen Bissquaraine **73-75**, zum anderen die sternförmigen Oligosquaraine **76-78**, von denen aber nur das Tetrakissquarain **77** eine durchgängige Konjugation besitzt. Alle Oligosquaraine enthalten als Strukturelement die Modellverbindung **79**, weshalb das UV/Vis/NIR-Verhalten dieses Monosquarains als Referenz besondere Bedeutung besitzt.



**Abb. 3.25:** Absorptions- und Emissionsspektren der Squaraine **73-79**; die Emissionsspektren sind unkorrigiert, konzentrationsunabhängig und unabhängig von der Anregungswellenlänge



Abb. 3.25 zeigt die in Chloroform gemessenen Absorptions- und Emissionsspektren der Oligosquaraine **73-78** und des Monosquarains **79**. Die Modellverbindung **79** absorbiert von allen Squarainen am kürzerwelligsten, wobei die langwellige Absorptionsbande auf der kurzwelligen Seite die für unsymmetrische Squaraine typische Schulter besitzt<sup>[6]</sup>. Obwohl der ICT-Charakter des  $\pi\pi^*$ -Übergangs der Verbindung hauptsächlich durch die dialkylamino-substituierte Molekülhälfte geprägt wird, bewirkt der stilbenoide Teil des Moleküls eine langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 30 nm, wenn man diese z.B. mit dem unsymmetrischen Monosquarain **68** vergleicht (vgl. Kap. 3.4.1.2). Das Bissquarain **73**, dessen Squarylium-Einheiten über eine Stilbenbrücke linear miteinander verknüpft sind, besitzt von allen Squarainen die längstwellige Absorption und absorbiert ca. 100 nm bathochrom im Vergleich zum Monosquarain **79**. Die Verlängerung der Stilbenbrücke um eine Styryleinheit führt im Bissquarain **74** zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums um 54 nm. Das am zentralen Benzolkern zweifach hexylsubstituierte Bissquarain **75** erleidet gegenüber seinem Analogon **74** einen geringen hypsochromen Shift, jedoch tritt eine auffällige Bandenverbreiterung auf. Das kreuzkonjugierte Trissquarain **76** und das Tetrakissquarain **78**, welches isolierte Chromophore besitzt, ähneln in ihrem Absorptionsverhalten der Modellverbindung **79**; ihr Absorptionsmaximum ist leicht rotverschoben. Demgegenüber absorbiert das Tetrakissquarain **77** mit einer sterisch gehinderten Konjugation längerwellig; da aufgrund des Molekülbaus eine sterische Wechselwirkung zwischen den Squaraineinheiten stattfinden kann, ist die Halbwertsbreite  $b$  der Absorptionsbande aber mehr als doppelt so groß wie z.B. bei den Squarainen **76** oder **79**.

Tabelle 3.13 gibt einen Überblick über die optischen Daten der Squaraine **73-79** in Chloroform. Die integrale Absorption  $S$  pro Squaraineinheit ( $S = b \cdot \epsilon_{\max}$ ), die der Intensität des elektronischen Übergangs proportional ist, liegt für die Squaraine **74-79** in derselben Größenordnung (berechnet man die integrale Absorption nicht durch obige Näherungsformel sondern durch Integration der gesamten Absorptionsbanden, erhält man ähnliche Verhältnisse). Lediglich das Bissquarain **73** besitzt einen Wert für  $S$ , der nur halb so groß ist wie der des Monosquarains **79**.

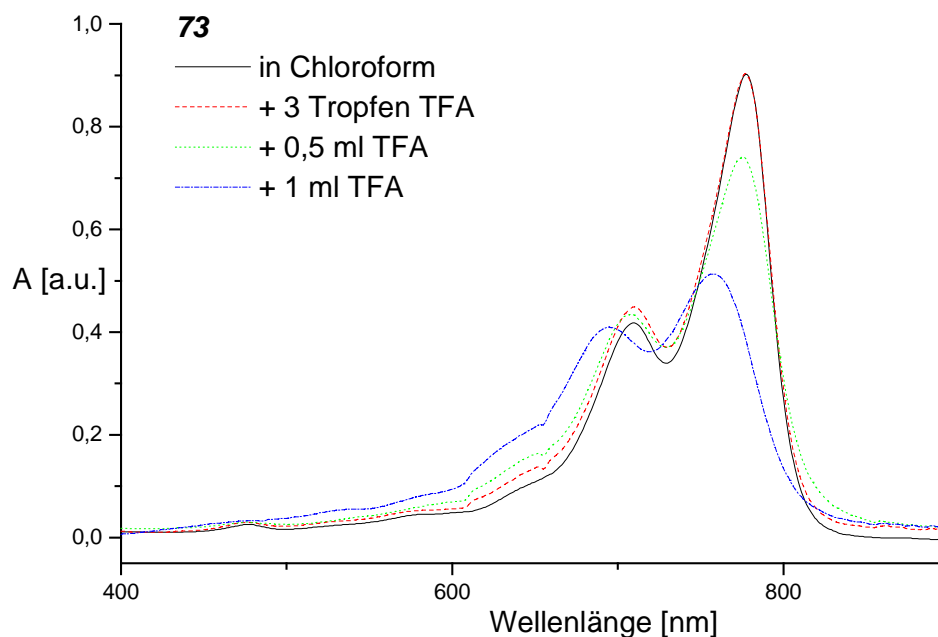
Die Squaraine weisen in Chloroform eine schwache Fluoreszenz auf, die Fluoreszenzbanden sind, wie in Abb. 3.25 zu sehen ist, in den meisten Fällen spiegelbildlich zur Absorptionsbande und nur um 20 bis 46 nm rotverschoben. Die kleinen Stokes-Shifts deuten gemäß dem Franck-Condon-Prinzip, nach dem ein elektronischer Übergang vom Grund- in

den angeregten Zustand ohne Änderung der Molekülparameter erfolgt, auf eine geringe Lösungsmittelrelaxation der Zustände und damit auf eine starre Molekülgeometrie hin. Die Schulter in der kurzwelligen Flanke der Absorptionsspektren der Squaraine findet sich auf der langwelligen Seite der Emissionsbanden wieder und ist durch eine Schwingungsfeinstruktur erklärbar. Lediglich das Emissionsspektrum der Verbindung **73** weist keine solche Schulter auf. Möglicherweise ist diese durch die starke Fluoreszenz bei 800 nm überlagert.

Squarain	$\lambda_{\max}$ (Abs.) [nm]	$\epsilon_{\max}$ [l/(mol · cm)]	$b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$S$ [cm/mol]	$S$	
					pro Squarain- einheit [cm/mol]	$\lambda_{\max}$ (Em.) [nm]
<b>73</b>	778	$2.58 \cdot 10^5$	650	$1.68 \cdot 10^{11}$	$0.84 \cdot 10^{11}$	798
<b>74</b>	724	$4.56 \cdot 10^5$	668	$3.05 \cdot 10^{11}$	$1.53 \cdot 10^{11}$	750
<b>75</b>	720	$3.34 \cdot 10^5$	1078	$3.60 \cdot 10^{11}$	$1.80 \cdot 10^{11}$	761
<b>76</b>	693	$8.11 \cdot 10^5$	572	$4.64 \cdot 10^{11}$	$1.55 \cdot 10^{11}$	714
<b>77</b>	707	$3.93 \cdot 10^5$	1450	$5.70 \cdot 10^{11}$	$1.43 \cdot 10^{11}$	753
<b>78</b>	687	$7.23 \cdot 10^5$	745	$5.39 \cdot 10^{11}$	$1.35 \cdot 10^{11}$	707
<b>79</b>	674	$2.70 \cdot 10^5$	625	$1.69 \cdot 10^{11}$	$1.69 \cdot 10^{11}$	702

Tab. 3.13: Optische Daten der Squaraine **73-79**; alle Werte in Chloroform

Protonierung durch Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) zu einer Lösung der Squaraine in Chloroform beeinflusst nur das Absorptionsspektrum des Bissquarains **73** (siehe Abb. 3.26). Während das langwellige Absorptionsmaximum bei allen anderen Squarainen bei Zugabe von TFA durch die steigende Lösungsmittelpolarität geringfügig bathochrom verschoben wird, bewirkt die Protonierung des Squarains **73** einen hypsochromen Shift um ca. 25 nm. Die langwellige Bande verliert an Intensität und verbreitert sich merklich, so daß die Schulter in der Absorptionsbande scheinbar an Intensität gewinnt:



**Abb. 3.26:** Auswirkung der Protonierung auf das Absorptionsspektrum des Bissquarains **73**

Von den in diesem Unterkapitel untersuchten Oligosquarainen nimmt das Bissquarain **73** eine Sonderstellung ein. Es besitzt das längstwellige Absorptions- und Emissionsmaximum, einen etwa halb so großen Wert für  $S$  pro Squaraineinheit und reagiert als einziges Squarain mit einer Blauverschiebung des Absorptionsmaximums bei Protonierung. Offensichtlich ist nur bei Squarain **73** aufgrund der Konjugation eine ausreichend große intramolekulare Wechselwirkung der beiden D-A-Molekülhälften gegeben, so daß sich insgesamt der ICT-Charakter des elektronischen Übergangs erhöht. Verlängert man die  $\pi$ -Brücke, die die beiden D-A-Molekülhälften miteinander verknüpft, um eine Phenylvinyleneinheit, verringert sich der ICT-Charakter so sehr, daß eine kurzwellige Verschiebung beobachtet wird (Bissquaraine **74** und **75**). Es resultiert dann nur noch der bathochrome Shift durch die verlängerte Konjugation, der für die langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber dem Monosquarain **79** oder den konjugativ entkoppelten Squarainen **76** und **78** sorgt. Dieses Verhalten stimmt damit hervorragend mit den spektroskopischen Beobachtungen der beiden Squarainreihen **68-71** und **86-89** überein (vgl. Kap. 3.4.1.3). Welche Rolle die Konjugationseffekte und die Charge-Transfer-Effekte im einzelnen spielen, soll im folgenden Kapitel anhand einer Reihe unterschiedlich substituierter DA-OPVs untersucht werden.

### 3.4.2 UV/Vis-Untersuchungen D-A-substituierter Oligo(phenylenvinylene)

#### 3.4.2.1 Allgemeine Bemerkungen zum Absorptionsverhalten konjugierter Oligomere und Polymere

Gemäß dem Freien-Elektronengas-MO-Modell (FEMO), in welchem man die  $\pi$ -Elektronen als frei beweglich entlang eines linearen Molekülgerüsts betrachtet, sollte sich der HOMO-LUMO-Übergang von Polyenen mit zunehmender Anzahl der konjugierten Doppelbindungen immer weiter langwellig verschieben. Das langwellige Absorptionsmaximum von Polyenen läßt sich durch Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystems jedoch nicht beliebig bathochrom verschieben, sondern konvergiert gegen eine bestimmten Grenzwellenlänge. *Trans*-Polyacetylen z.B. besitzt ein langwelliges Absorptionsmaximum bei ca. 650 nm<sup>[92]</sup>. Auch in der Reihe der Carotinoide verschiebt sich das Absorptionsmaximum nur gegen 600 nm<sup>[93]</sup>. Als Grund hierfür nimmt man die Tatsache, daß auch bei langkettigen Polyenen das konjugierte Bindungssystem aus alternierenden Einfach- und Doppelbindungen besteht. Die Fixierung der Bindungen kann als eine Art Jahn-Teller-Verzerrung des Moleküls verstanden werden. Einzig symmetrische Cyanine, die zur Klasse der Polymethine zählen<sup>[94]</sup>, besitzen in vielen Fällen einen nahezu vollständigen Bindungslängenausgleich und können dadurch bis weit ins nahe Infrarot absorbieren; man beobachtet ein konstantes  $\Delta\lambda$  für  $\Delta n = 1$ :

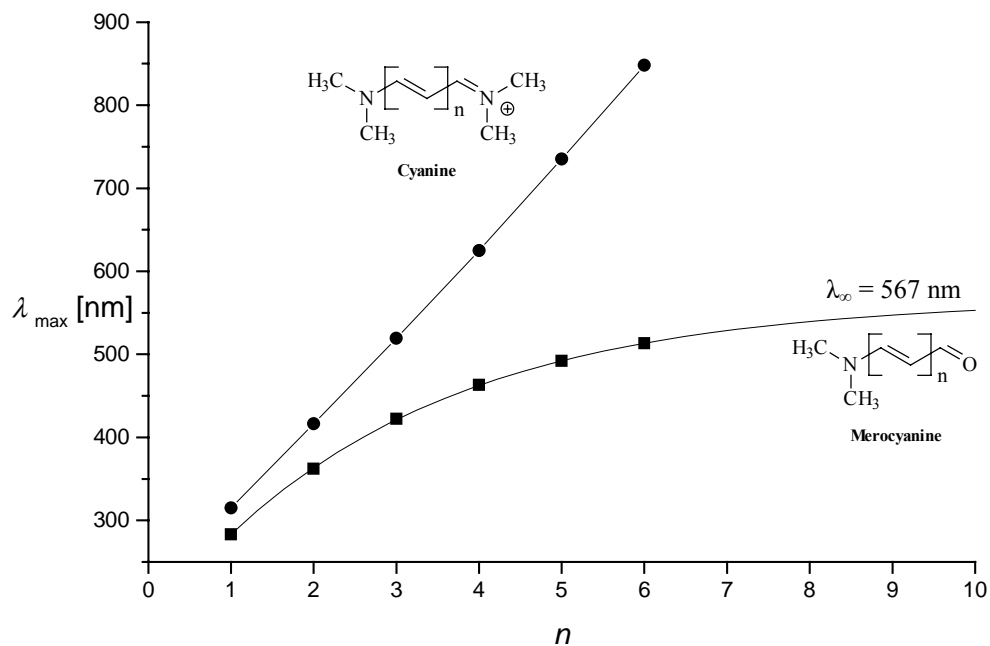


Abb. 3.27: Absorptionsmaxima literaturbekannter Polymethine<sup>[95]</sup>

Eine weitere Klasse  $\pi$ -konjugierter Oligomere stellen die Diphenylpolyene dar. Da diese Verbindungen für die Anwendung in der nichtlinearen Optik interessant sind, gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele, besonders für D-A-substituierte Diphenylpolyene<sup>[96]</sup>:

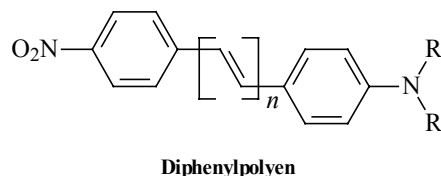


Abb. 3.28: Struktur D-A-substituierter Diphenylpolyene

Das langwellige Absorptionsmaximum dieser Oligomere konvergiert wie die Merocyanine in Abbildung 3.27 ebenfalls gegen einen bestimmten Grenzwert, jedoch konvergiert diese Reihe schneller und der Wert für  $\lambda_{\infty}$  ist niedriger als der für die Merocyaninreihe.

Zu den am besten untersuchten Oligomeren auf dem Gebiet der  $\pi$ -konjugierten organischen Moleküle gehören die schon in Kap. 1.4 vorgestellten Oligo(phenylenvinyl)en. Auch von diesen Verbindungen weiß man, daß ihr langwelliges Absorptionsmaximum nach nur wenigen Wiederholungseinheiten einen Maximalwert erreicht. Für die Bestimmung der Konvergenz und der effektiven Konjugationslänge hat sich die Gleichung (3) auf Seite 10 an mittlerweile mehr als 20 Reihen konjugierter Oligomere und Polymere bewährt<sup>[32-34]</sup>.

Obwohl 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS)<sup>[19]</sup> der Prototyp eines NLO-Chromophors ist, gibt es in der Literatur nur wenige Beispiele für endständig push-pull-substituierte OPVs. Die um eine bzw. zwei Styryleinheiten verlängerten Homologen des DANS wurden bereits 1970 von Manecke und Lüttke synthetisiert<sup>[97]</sup>:

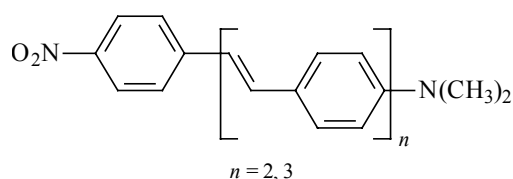
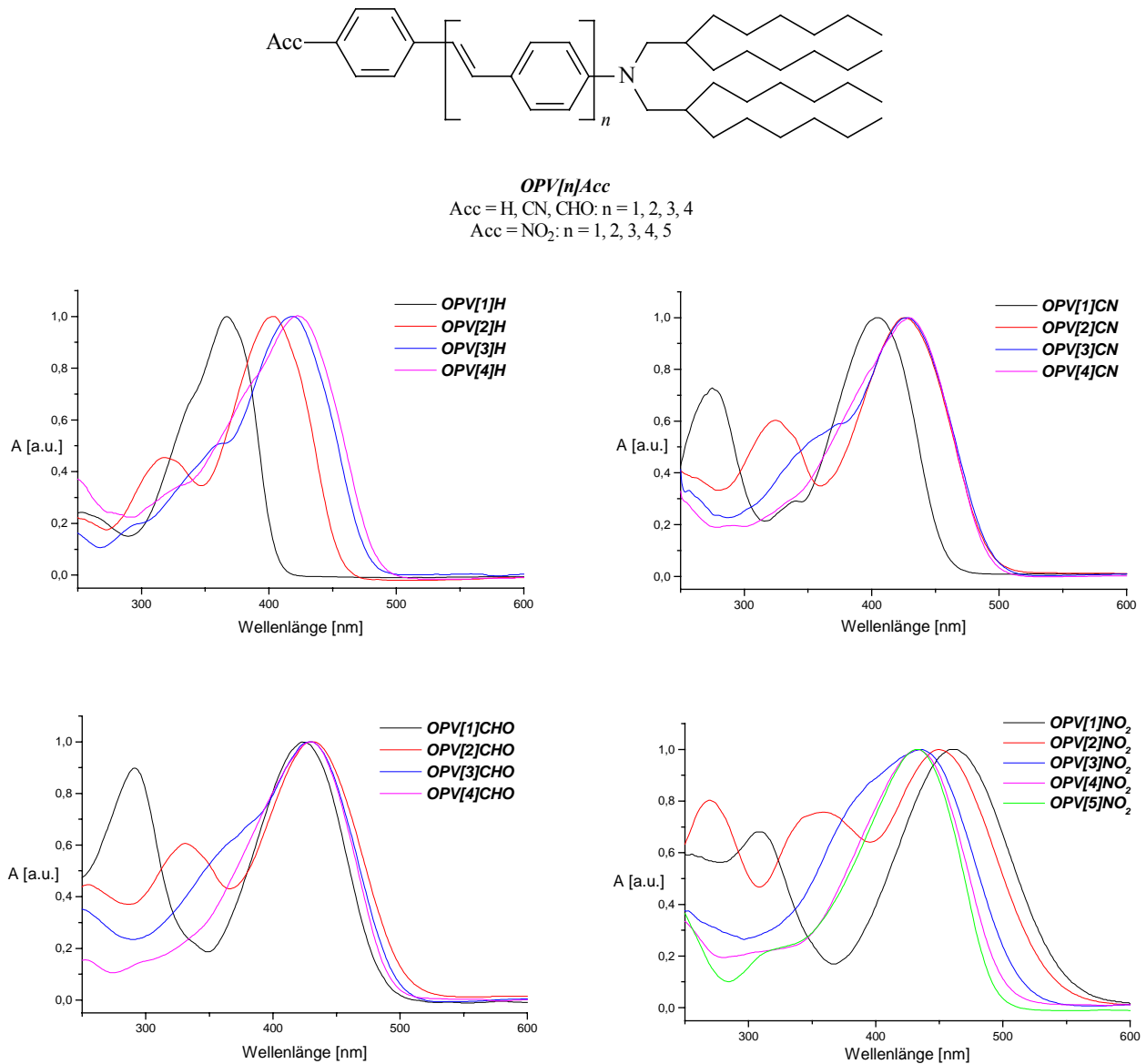


Abb. 3.29: Von Manecke und Lüttke synthetisierte DA-OPVs

Interessanterweise verschiebt sich das langwellige Absorptionsmaximum in dieser Reihe nicht bathochrom sondern erfährt einen hypsochromen Shift. Da wir dieses Phänomen - auch im Zusammenhang mit dem Absorptionsverhalten der Squaraine - genauer studieren wollten, haben wir als Modellverbindungen eine Reihe von Oligo(phenylenvinyl)en mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution hergestellt und deren spektroskopischen Eigenschaften untersucht.

### 3.4.2.2 Absorptionsmaxima der D-A-substituierten OPVs

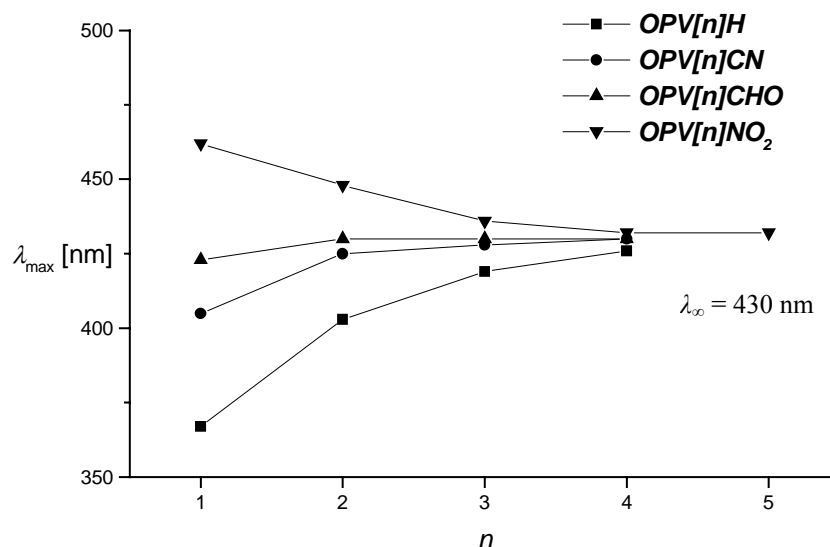
Abb. 3.30 zeigt die UV/Vis-Absorptionsspektren der Reihen **OPV[n]H**, **OPV[n]CN**, **OPV[n]CHO** und **OPV[n]NO<sub>2</sub>**:



**Abb. 3.30:** Absorptionsspektren der Verbindungen **OPV[n]Acc** in Chloroform

Das langwellige Absorptionsmaximum in der nur donorsubstituierten Reihe **OPV[n]H** verschiebt sich mit wachsendem *n* bathochrom, wobei eine Konvergenz der Reihe deutlich erkennbar ist. Das Absorptionsspektrum der Verbindung **OPV[2]H** (rote Kurve) zeigt eine zweite Bande bei kürzerer Wellenlänge, die sich für die höheren Homologen der Reihe ebenfalls langwellig verschiebt, weshalb sie in den Absorptionsbanden von **OPV[3]H** und

**OPV[4]H** als Schultern in der kurzwelligen Flanke zu sehen sind. Die Absorptionsbanden sind breit und unstrukturiert, lediglich **OPV[1]H** besitzt eine geringfügige Feinstruktur in der langwelligen Bande. Auch die langwelligen Absorptionsmaxima in der cyanosubstituierten Reihe **OPV[n]CN** verschieben sich bei einer Verlängerung der Konjugation bathochrom. Die Acceptorgruppe führt für jedes  $n$  im Vergleich zur rein donorsubstituierten Reihe zu einem langwelligen Shift des Absorptionsmaximums. Die monotone Abnahme der Anregungsenergien mit wachsendem  $n$  erfolgt schneller als bei der Reihe **OPV[n]H**. Bei den formylsubstituierten Verbindungen **OPV[n]CHO** ist  $\lambda_{\max}$  nahezu unabhängig von  $n$ . Die langwellige Absorptionsbande bleibt unverändert, im kurzwelligen Teil des Spektrums verschiebt sich eine zweite Bande mit zunehmendem  $n$  langwellig. Eine Verlängerung der Konjugation führt bei **OPV[n]NO<sub>2</sub>** überraschenderweise zu einer ausgeprägten hypsochromen Verschiebung. Im Spektrum der Verbindung **OPV[2]NO<sub>2</sub>** sind bei kürzeren Wellenlängen zwei weitere Absorptionsbanden erkennbar, die sich für die höheren Homologen der Reihe bathochrom verschieben. Die Konvergenz der Reihe scheint bereits für vier Repetiereinheiten erreicht zu sein.



**Abb. 3.31:** Auftragung der Absorptionsmaxima der Verbindungen **OPV[n]Acc** gegen  $n$ ; alle Werte in Chloroform

Abbildung 3.31 macht deutlich, daß alle drei D-A-substituierten Reihen mit wachsendem  $n$  gegen die Konvergenzgrenze der rein donorsubstituierten Reihe **OPV[n]H** konvergieren. Dies bedeutet, daß die Acceptorgruppe bei den längeren Verbindungen praktisch keine Bedeutung für die Absorption der Oligo(phenylenvinyl)en besitzt. Demzufolge können die Energiewerte der Elektronenübergänge  $E_{DA}(n)$  in zwei Anteile zerlegt werden:

$$E_{DA}(n) = E_D(n) - \Delta E_{DA}(n) \quad (4)$$

Der erste Anteil  $E_D(n)$  beschreibt das Absorptionsverhalten der rein donorststituierten Reihe **OPV[n]H**, also die monotone Abnahme der Anregungsenergie mit wachsendem  $n$ . Dieser Anteil berücksichtigt den bathochromen Effekt, der durch die zunehmende Konjugation verursacht wird und kann durch eine  $e$ -Funktion gemäß Gl. (3) (Kap. 1.4) beschrieben werden. Der zweite Anteil  $\Delta E_{DA}(n)$  berücksichtigt den durch die Acceptorgruppe induzierten intramolekularen Charge-Transfer beim Elektronenübergang und kann als eine Art Korrekturterm angesehen werden.  $\Delta E_{DA}(n)$  strebt für wachsendes  $n$  gegen null und kann ebenfalls durch eine  $e$ -Funktion beschrieben werden:

$$\Delta E_{DA}(n) = [E_D(1) - E_{DA}(1)] \cdot e^{-\Delta a(n-1)} \quad (5)$$

$E_D(1)$  und  $E_{DA}(1)$  sind die Energiewerte der Elektronenübergänge der Verbindung **OPV[1]H** sowie der jeweils D-A-substituierten Verbindung **OPV[1]Acc**. Aus den Gl. (3)-(5) ergibt sich damit:

$$E_{DA}(n) = E_\infty + [E_D(1) - E_\infty] \cdot e^{-a(n-1)} - [E_D(1) - E_{DA}(1)] \cdot e^{-\Delta a(n-1)} \quad (6)$$

Mit Gl. (6) können nun die D-A-substituierten Reihen gefittet werden:

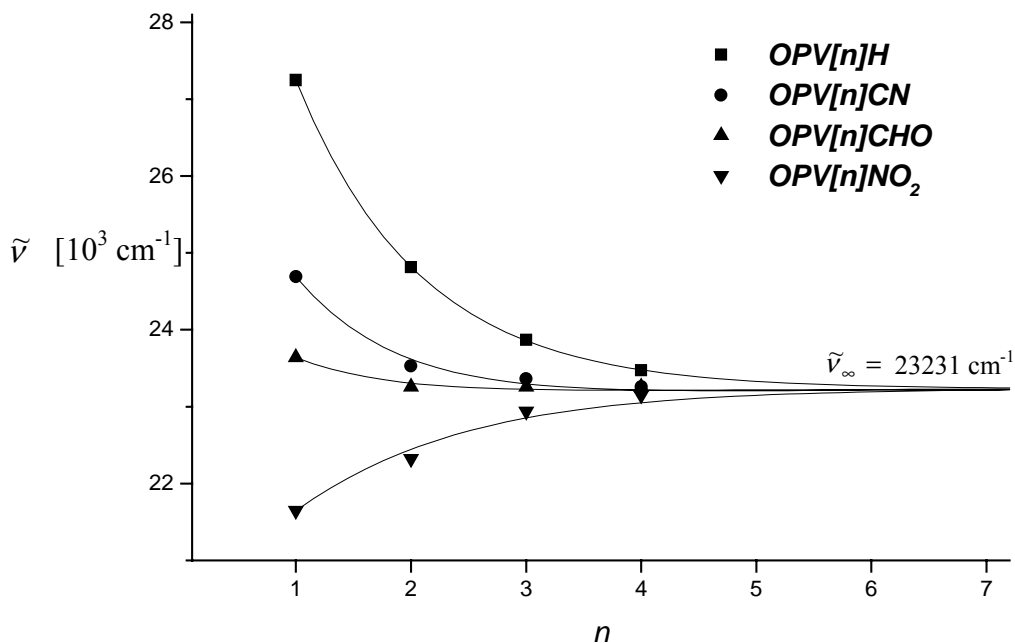


Abb. 3.32: Gemäß Gl. (3) bzw. (6) gefittete Absorptionsmaxima der Reihen **OPV[n]Acc**



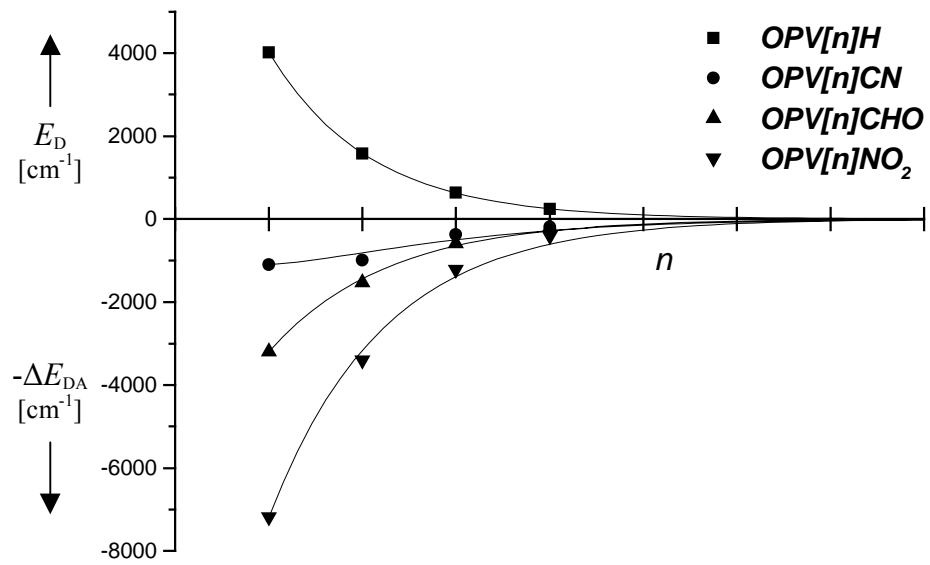
Wie man anhand Abbildung 3.32 sehen kann, lassen sich die drei Reihen **OPV[n]CN**, **OPV[n]CHO** und **OPV[n]NO<sub>2</sub>** sehr gut mit Hilfe der Gl. (6) beschreiben, wobei zunächst gemäß Gl. (3) die Parameter  $E_\infty$  und  $a$  an der Reihe **OPV[n]H** bestimmt wurden. Alle langwelligen Absorptionsmaxima sowie die berechneten Fitparameter sind in Tabelle 3.14 zusammengefaßt:

Verbindung	<b>OPV[n]H</b>		<b>OPV[n]CN</b>		<b>OPV[n]CHO</b>		<b>OPV[n]NO<sub>2</sub></b>		
	$n$	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
1		27248	19483	24691	21711	23641	20462	21645	28789
2		24814	29711	23529	48107	23256	46822	22321	35425
3		23866	68944	23364	63341	23256	67320	22936	58760
4		23474	-	23256	86164	23256	84882	23148	95860
<b>Parameter</b>									
$E_\infty$ [cm <sup>-1</sup> ]		23231 ± 12		-		-		-	
$E_D(1)-E_{DA}(1)$ [cm <sup>-1</sup> ]		-		2557		3607		5603	
$a$		0.93 ± 0.01		-		-		-	
$\Delta a$		-		0.76 ± 0.04		0.87 ± 0.02		0.86 ± 0.03	

**Tab. 3.14:** Langwellige Absorptionsmaxima und Fitparameter der Reihen **OPV[n]Acc**; alle Werte in Chloroform, Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup>,  $\epsilon$ -Werte in l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>

Der Charge-Transfer-Korrekturterm  $\Delta E_{DA}(n)$  ist für  $n = 1$  gemäß Gl. (5) gerade gleich  $E_D(1) - E_{DA}(1)$  und steigt in der Reihenfolge CN<CHO<NO<sub>2</sub>, d.h. er steigt mit der Acceptorstärke des elektronenziehenden Substituenten an. Innerhalb der Reihen nimmt er mit wachsendem  $n$  exponentiell ab, in der nitrosubstituierten Reihe z.B. von 5603 cm<sup>-1</sup> für **OPV[1]NO<sub>2</sub>** über 2493 und 930 zu 326 cm<sup>-1</sup> für **OPV[4]NO<sub>2</sub>**. Der durch die Nitrogruppe induzierte Charge-Transfer-Term  $\Delta E_{DA}(n)$  ist für alle  $n$  so groß, daß in der Summe eine hypsochrome Verschiebung bei Konjugationsverlängerung resultiert. Im Falle der cyano- und formylsubstituierten Reihen ist  $\Delta E_{DA}(n)$  jedoch kleiner; es überwiegt der Effekt, der in  $E_D(n)$  steckt und auf der Verlängerung der Konjugation beruht, womit sich insgesamt eine bathochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums ergibt. Um dies besser

veranschaulichen zu können, sind in Abbildung 3.33 noch einmal die beiden Terme  $E_D$  und  $-\Delta E_{DA}$  getrennt voneinander gegen die Anzahl der Repetiereinheiten  $n$  aufgetragen:



**Abb. 3.33:** Abhängigkeit der Terme  $E_D$  und  $-\Delta E_{DA}$  von der Länge des konjugierten Systems

### 3.4.2.3 Solvatochrome Eigenschaften der DA-OPVs

Von der homologen Reihe  $OPV[n]NO_2$  wurden UV/Vis-Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Diese Verbindungen zeigen eine positive Solvatochromie, die mit steigendem  $n$  abnimmt. Eine Korrelation mit gängigen Lösungsmittelparametern wie  $\pi^*$  oder  $E_T(30)$  [84,89,90] ergibt jedoch keinen linearen Zusammenhang. Abbildung 3.34 zeigt als Beispiel die Absorptionsspektren von  $OPV[1]NO_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln:

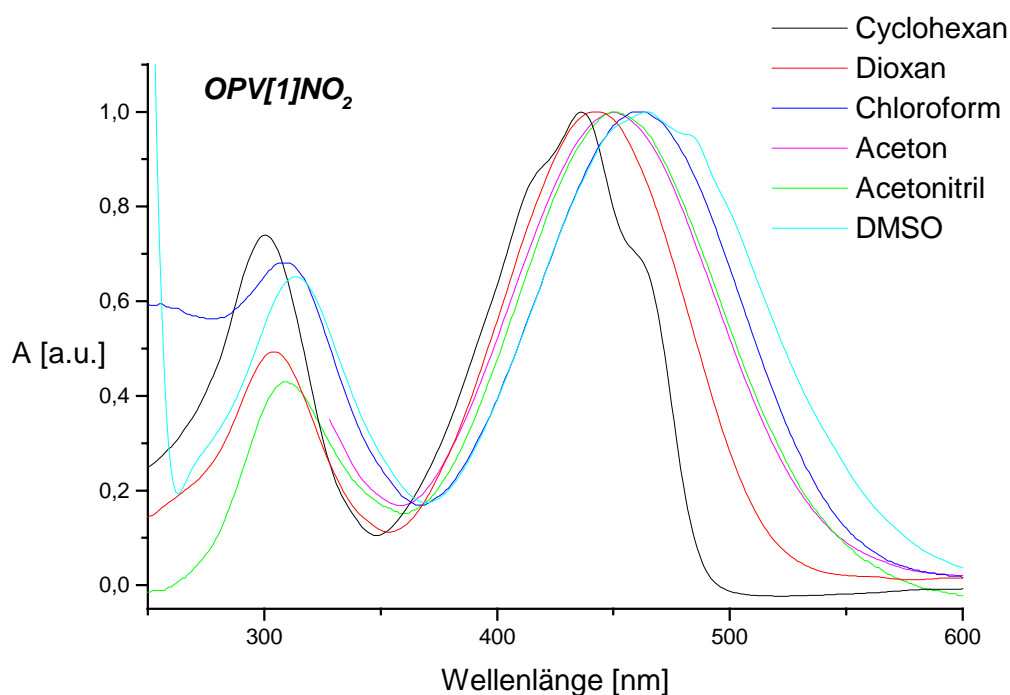


Abb. 3.34: Solvatochromie der Verbindung  $OPV[1]NO_2$  in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität

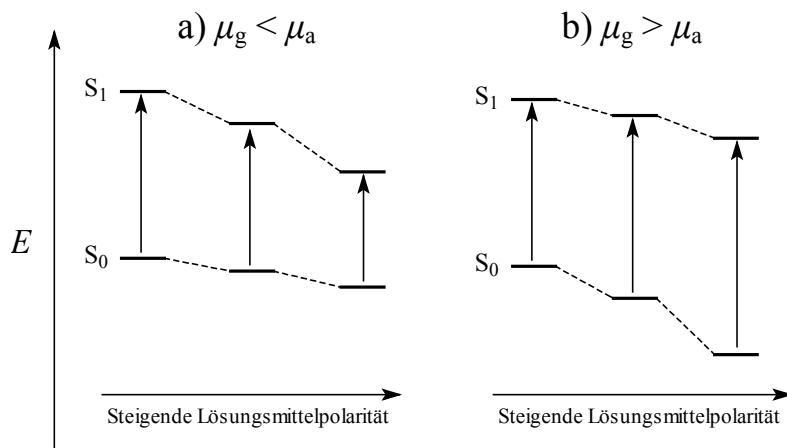
Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von  $OPV[1]NO_2$  im unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan besitzt eine deutlich erkennbare Schwingungsfeinstruktur und hat den kleinsten Wert für  $\lambda_{max}$  in der Polaritätsreihe. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels verbreitert sich die Bande merklich und die Feinstruktur geht verloren. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich dabei bathochrom, wobei die Werte für chlorierte Lösungsmittel wie Chloroform oder auch Dichlormethan größer sind als ihre zugehörigen Lösungsmittelparameter erwarten lassen, weshalb sich keine lineare Korrelation innerhalb der Reihe ergibt. Die kurzwellige Bande bei ca. 300 nm verschiebt sich mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ebenfalls bathochrom. Die gemessenen Werte der Absorptionsmaxima für  $OPV[1]NO_2$  stimmen tendenziell mit den in der Literatur beschriebenen Werten für das analoge 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS) [19, 91a, 96a, 98] oder ähnliche Verbindungen (4-Dialkylamino-4'-nitrostilbene) [98a, 98b] überein.

In Tabelle 3.15 sind die solvatochromen Daten der Reihe  $OPV[n]NO_2$  zusammengefaßt:

	Cyclohexan	Dioxan	Chloroform	Dichlormethan	Aceton	Acetonitril	Dimethylsulfoxid
$OPV[1]NO_2$	<b>436</b> 25116	<b>443</b> 20621	<b>462</b> 28789	<b>460</b> 27378	<b>450</b> 33485	<b>451</b> 28528	<b>465</b> 22412
$OPV[2]NO_2$	<b>433</b> 43577	<b>441</b> 43458	<b>448</b> 35425	<b>449</b> 46151	<b>436</b> 43059	<b>432</b> *	*
$OPV[3]NO_2$	<b>429</b> *	<b>435</b> 63713	<b>436</b> 58760	<b>436</b> 63713	<b>429</b> 81815	*	*
$OPV[4]NO_2$	*	<b>433</b> *	<b>432</b> 95860	<b>430</b> 88141	<b>429</b> *	*	*
$OPV[5]NO_2$	*	*	<b>432</b> *	*	*	*	*

**Tab. 3.15:** Absorptionsmaxima der Verbindungen  $OPV[n]NO_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln;  $\lambda_{\max}$ -Werte in nm (fettgedruckt),  $\epsilon_{\max}$ -Werte in  $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ; mit einem Stern gekennzeichnete Werte konnten aufgrund schlechter Löslichkeit nicht bestimmt werden

Aus Tabelle 3.15 geht deutlich hervor, daß die Solvatochromie mit steigendem  $n$  abnimmt. Während in der Reihe  $OPV[1]NO_2$  das Absorptionsmaximum zwischen 436 und 462 nm liegt, was einer Wellenzahldifferenz von  $1291 \text{ cm}^{-1}$  entspricht, beträgt die Differenz in der Reihe  $OPV[3]NO_2$  nur noch  $374 \text{ cm}^{-1}$ . Die Stabilisierung mit zunehmender Polarität ist typisch für  $\pi\pi^*$ -Übergänge mit Charge-Transfer-Charakter, bei denen das Dipolmoment im Grundzustand ( $\mu_g$ ) kleiner als das des angeregten Zustandes ( $\mu_a$ ) ist:



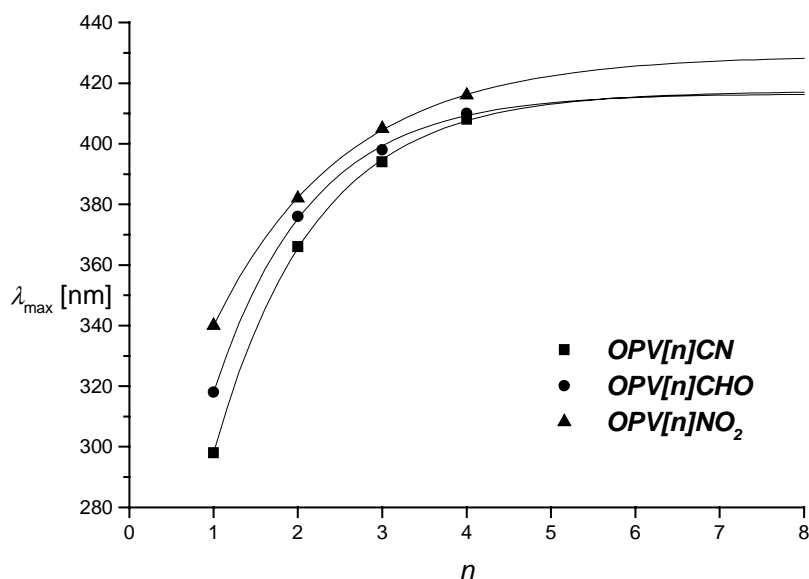
**Abb. 3.35:** Lösungsmittelleffekte dipolarer Verbindungen in polaren Lösungsmitteln

Die Verbindungen **OPV[n]NO<sub>2</sub>** werden durch den Fall a) auf der linken Seite der Abbildung 3.35 charakterisiert. Weil der angeregte Zustand polarer ist als der Grundzustand, wird dieser mit wachsender Lösungsmittelpolarität stärker energetisch abgesenkt als der Grundzustand, so daß der HOMO-LUMO-Abstand sinkt, was wiederum einen bathochromen Shift zur Folge hat. Da sich die Polarität des Grundzustandes mit wachsendem *n* nicht sehr stark ändern sollte, bedeutet die Abnahme des Solvatochromieeffekts bei Konjugationsverlängerung, daß die Polarität des angeregten Zustands abnehmen muß. Die Polarität des angeregten Zustands nimmt genau dann ab, wenn der beim Elektronenübergang induzierte Charge-Transfer nachläßt, was wir im vorigen Kapitel durch die Abnahme des Charge-Transfer-Terms  $\Delta E_{DA}(n)$  ausgedrückt haben. Die innerhalb dieser Reihe beobachteten Solvatochromieeffekte können also durch den mathematischen Ansatz, der in den Gl. (3)-(6) gewählt wurde, beschrieben werden.

Die Reihen **OPV[n]H**, **OPV[n]CN** und **OPV[n]CHO** verhalten sich in Bezug auf ihre solvatochromen Eigenschaften analog denen der nitrosubstituierten Reihe. Alle drei Reihen zeigen eine positive Solvatochromie, die allerdings gegenüber den Verbindungen **OPV[n]NO<sub>2</sub>** weniger stark ausgeprägt ist und mit wachsendem *n* schneller abnimmt. Die Empfindlichkeit der Verbindungen auf die Polarität des Lösungsmittels nimmt in Analogie zu den berechneten Charge-Transfer-Termen  $\Delta E_{DA}(n)$  in der Reihenfolge NO<sub>2</sub> > CHO > CN ab. Die rein donorsubstituierte Reihe weist eine sehr geringe positive Solvatochromie auf (z.B. < 350 cm<sup>-1</sup> für **OPV[1]H**). Die solvatochromen Eigenschaften der OPVs bestätigen damit voll und ganz den ICT-Charakter des elektronischen Übergangs der Verbindungen. Dessen Abnahme mit zunehmender Kettenlänge bewirkt eine immer kleiner werdende Solvatochromie, deren Größe - im Vergleich der Reihen untereinander - proportional zur elektronenziehenden Wirkung der Acceptorgruppe zunimmt.

#### 3.4.2.4 UV/Vis-Absorptionsverhalten der OPVs bei Protonierung

Da wir in den vorangegangenen Kapiteln gesehen hatten, daß der Charge-Transfer-Anteil der Elektronenübergänge der D-A-substituierten Oligo(phenylenvinylene) einen großen Einfluß auf das Absorptionsverhalten der Verbindungen besitzt, sollte eine Protonierung der Verbindungen, die den ICT-Charakter mindert, eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima zur Folge haben. Abbildung 3.36 zeigt die langwelligen Maxima der protonierten OPVs (in Chloroform unter Zugabe weniger Vol.% Trifluoressigsäure):



**Abb. 3.36:** Langwellige Absorptionsmaxima der D-A-substituierten Verbindungen nach Protonierung

Die Absorptionsbanden der cyano- und formylsubstituierten Verbindungen weisen nach der Protonierung eine Feinstruktur auf. Ihr Absorptionsmaximum verschiebt sich mit Verlängerung der Konjugation weiterhin langwellig. Beide Reihen konvergieren bei ca. 417 nm, wobei die einzelnen Meßpunkte aufgrund der strukturierten Banden mit einem etwas größeren Fehler behaftet sind, so daß die exponentiellen Fits ebenfalls differieren können. Eine davon deutlich verschiedene Konvergenzgrenze besitzt jedoch die Reihe **OPV[n]NO<sub>2</sub>**. Die Verbindungen weisen breite, unstrukturierte Absorptionsbanden auf, deren Maxima mit wachsendem  $n$  bei ca. 429 nm konvergieren. Die rein donorsubstituierte Reihe **OPV[n]H** wird in diesem Vergleich nicht berücksichtigt, da zu deren Protonierung größere Mengen an TFA benötigt wurden und somit solvatochrome Effekte die gemessenen Werte verfälschen. Tabelle 3.16 faßt die Maxima der protonierten Verbindungen sowie die Differenzen zur jeweils unprotonierten Verbindung ( $\Delta\lambda$ ) zusammen:

Verbindung	<b>OPV[n]CN</b>		<b>OPV[n]CHO</b>		<b>OPV[n]NO<sub>2</sub></b>	
	$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$
$n$						
1	298	107	318	105	340	122
2	366	59	376	54	382	66
3	394	34	398	32	405	31
4	408	22	410	20	416	16

**Tab. 3.16:** Absorptionsmaxima der protonierten OPVs sowie hypsochromer Shift  $\Delta\lambda$  im Vergleich zur unprotonierten Verbindung; alle Werte in nm

$^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente hatten gezeigt, daß die Protonierung der dialkylaminosubstituierten Verbindungen am Stickstoffatom erfolgt. Damit wird die elektronenschiebende Wirkung der Alkylketten, die bei der Verbindung *OPV[n]NO<sub>2</sub>* immerhin einen bathochromen Shift von 22 nm im Vergleich zum DANS bewirkt, aufgehoben. Des weiteren geht durch die Protonierung das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom verloren, so daß sich dieses nicht mehr an der Resonanz mit dem konjugierten, stilbenoiden System beteiligen kann. Es kann somit nicht mehr zur Ausbildung einer chinoiden Grenzstruktur kommen (vgl. Abb. 1.3), d.h. aus dem D- $\pi$ -A-System entsteht ein A- $\pi$ -A-System. Deshalb zeigen alle drei Reihen eine monotone Zunahme des langwelligen Absorptionsmaximums und eine damit einhergehende Konvergenz. Die  $\Delta\lambda$ -Werte sind wie erwartet für die nitrosubstituierte Reihe am größten, da diese Reihe auch die größten Charge-Transfer-Terme  $\Delta E_{\text{DA}}(n)$  besitzt. Für wachsendes  $n$  spielt der intramolekulare Charge-Transfer jedoch eine immer kleiner werdende Rolle für den elektronischen Übergang, so daß sich die  $\Delta\lambda$ -Werte der drei D-A-substituierten Reihen annähern.

### 3.4.2.5 Bandenformanalyse und Bestimmung der Oszillatorstärke

Die Absorptionsspektren der OPVs zeigen in den meisten Fällen neben dem langwelligen Absorptionsmaximum ein zweites Maximum bei höherer Energie (vgl. Abb. 3.30). Dieses verschiebt sich bei Verlängerung der Konjugation zunehmend langwellig, so daß es für  $n = 2, 3$  und  $4$  zu einer Überlagerung der beiden Maxima kommt und eine Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ungenau wird. Deshalb wurde am Beispiel der nitrosubstituierten Reihe eine Bandenformanalyse durchgeführt. Dazu wurde zunächst versucht, die langwellige Absorptionsbande des kürzesten Gliedes in der Reihe *OPV[1]NO<sub>2</sub>*, bei dem sich die beiden Elektronenübergänge nicht überschneiden, mittels einer geeigneten mathematischen Funktion zu beschreiben. Da sich die für solche Zwecke üblicherweise verwendeten Gauß- bzw. Lorentzfunktionen <sup>[99]</sup> für die Anpassung der Bande als ungenau erwiesen, wurde als Fitfunktion eine  $e$ -Funktion nach Lowry-Hudson <sup>[100]</sup> gewählt:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{max}} \cdot \exp \left\{ - \left( \frac{\tilde{\nu}_{\text{max}} \cdot (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\text{max}})}{\tilde{\nu} \cdot \Delta\tilde{\nu}} \right)^2 \right\} \quad (7)$$

Hierbei sind  $\varepsilon$  und  $\tilde{\nu}$  die Extinktion und Wellenzahl der Bande,  $\varepsilon_{\text{max}}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  deren Wert im Maximum und  $\Delta\tilde{\nu}$  die halbe Halbwertsbreite der Bande an der Stelle  $\varepsilon(\tilde{\nu}) = \varepsilon_{\text{max}}/e$ , wobei zur

Bestimmung von  $\Delta\tilde{\nu}$  der Mittelwert aus dem langwelligen und kurzwelligen Teil der Bande gebildet wurde:

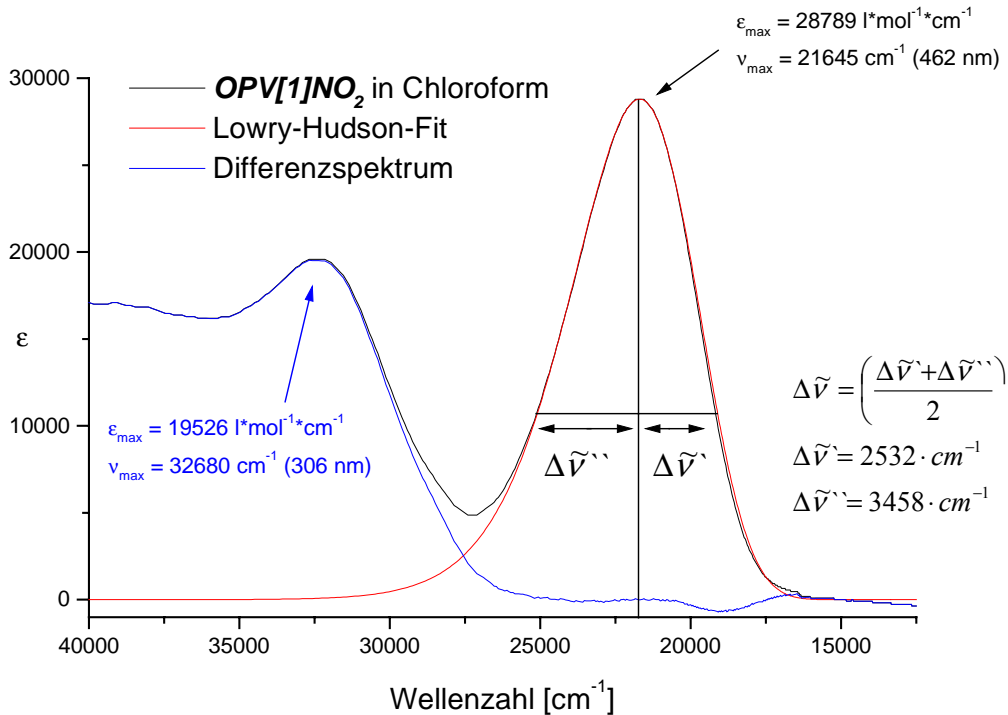


Abb. 3.37: Lowry-Hudson-Fit der langwelligen Absorptionsbande von **OPV[1]NO<sub>2</sub>**

Abb. 3.37 zeigt, daß der Lowry-Hudson-Fit (rote Kurve) hervorragend mit der tatsächlichen Bandenform übereinstimmt, das Differenzspektrum (blaue Kurve) weist lediglich am Wendepunkt der langwelligen Flanke der Absorptionsbande eine geringfügige Abweichung von null auf. Bei den längeren Homologen in der Reihe kann aufgrund der Überlagerung der Banden bei der Bestimmung von  $\Delta\tilde{\nu}$  nur die langwellige Flanke der Bande zuverlässig ausgewertet werden. Daher wird bei diesen Verbindungen jeweils der Wert  $\Delta\tilde{\nu}'$  bestimmt und mit dem Korrekturfaktor  $f = 1.18$  multipliziert, der sich aus dem Verhältnis  $\Delta\tilde{\nu} / \Delta\tilde{\nu}'$  von Verbindung **OPV[1]NO<sub>2</sub>** ergibt und der unsymmetrischen Form der Bande Rechnung trägt. Auf diese Weise können die Absorptionsspektren der Verbindungen **OPV[2]NO<sub>2</sub>**, **OPV[3]NO<sub>2</sub>** und **OPV[4]NO<sub>2</sub>** nun nacheinander gefittet und die beiden Hauptbanden separiert werden. In Abbildung 3.38 sind die gemäß Gl. (7) gefitteten Spektren der Nitroreihe abgebildet. Aus den Differenzspektren lassen sich die Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der kurzwelligen Absorptionsbanden gewinnen, wobei diese Werte allerdings durch weitere überlagerte Banden im kurzwelligen Teil des Spektrums nicht sehr exakt sind:



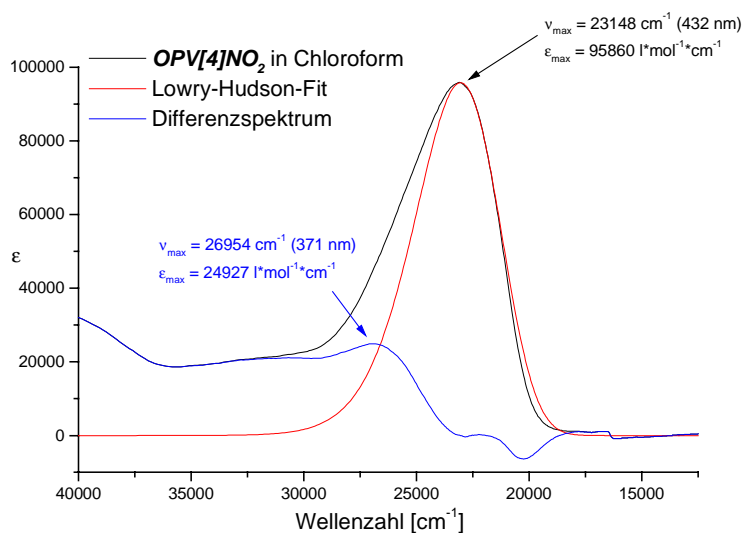
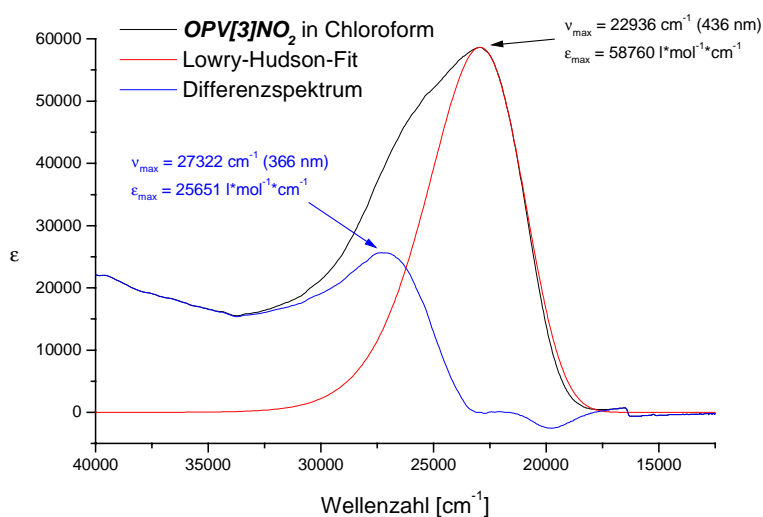
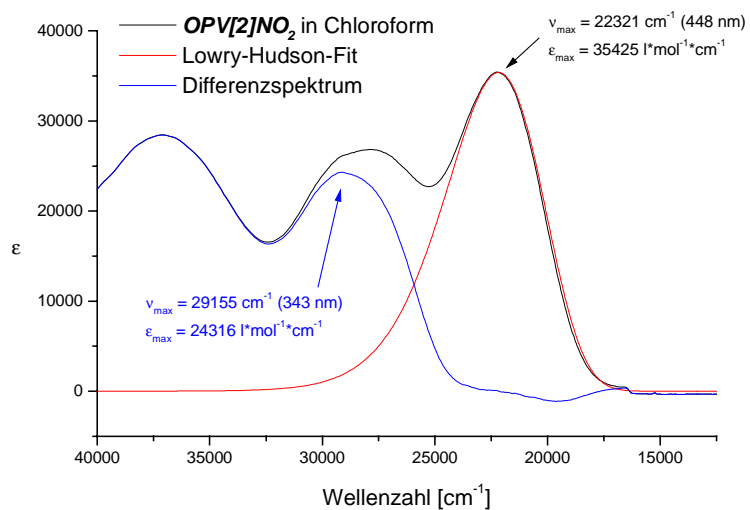


Abb. 3.38: Lowry-Hudson-Fits der Verbindungen  $OPV[2]NO_2$ ,  $OPV[3]NO_2$  und  $OPV[4]NO_2$

Aus den so gewonnenen Fitfunktionen kann nun durch Integration über die gesamte Bande die Fläche der Bande bestimmt werden, die der Oszillatorstärke  $f$  direkt proportional ist <sup>[99]</sup>:

$$f = 4,39 \cdot 10^{-9} \cdot \int_{\text{Bande}} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (8)$$

Die Oszillatorstärke  $f$  ist nach der Theorie direkt mit dem Dipolübergangsmoment  $\mu_{ag}$  des elektronischen Übergangs verknüpft:

$$f = 4,70 \cdot 10^{29} \cdot \tilde{\nu}_{\max} \cdot |\mu_{ag}|^2 \quad (9)$$

Das Dipolübergangsmoment ist eine rein quantenmechanische Größe und durch folgende Beziehung definiert:

$$\mu_{ag} = \langle \Psi_a | \hat{\mu} | \Psi_g \rangle \quad (10)$$

Hierbei ist  $\hat{\mu}$  der Operator des elektrischen Dipolübergangsmoments,  $\Psi_a$  und  $\Psi_g$  sind die Zustandsfunktionen des angeregten Zustandes und des elektronischen Grundzustandes. In Tabelle 3.17 sind die aus den Gleichungen (8) und (9) berechneten Werte für die Oszillatorstärke und das elektrische Dipolübergangsmoment angegeben:

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\int_{\text{Bande}} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ [l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup> ]	$f$	$f/n$	$\mu_{ag}$ [10 <sup>-30</sup> C · m]
<i>OPV[1]NO<sub>2</sub></i>	21645	$1.548 \cdot 10^8$	0.68	0.68	27.27
<i>OPV[2]NO<sub>2</sub></i>	22321	$1.970 \cdot 10^8$	0.86	0.43	30.20
<i>OPV[3]NO<sub>2</sub></i>	22936	$3.179 \cdot 10^8$	1.40	0.47	38.01
<i>OPV[4]NO<sub>2</sub></i>	23148	$4.594 \cdot 10^8$	2.02	0.50	45.45

**Tab. 3.17:** Oszillatorstärken und Dipolübergangsmomente für die Verbindungen *OPV[n]NO<sub>2</sub>*

Die Oszillatorstärken liegen in der Größenordnung von 1, was bedeutet, daß es sich bei den beobachteten Absorptionsbanden um erlaubte Übergänge handelt. Die Oszillatorstärke  $f$

wächst näherungsweise linear mit der Anzahl konjugierter Einheiten an, was typisch für Oligomere mit einem  $\pi$ -Elektronensystem ist <sup>[101]</sup>. Das Dipolübergangsmoment nimmt ebenfalls mit Ausdehnung der Konjugation zu, wobei die Größenordnung der Werte z.B. mit einer literaturbekannten Reihe von Push-Pull-Polyenen gut übereinstimmt <sup>[103]</sup>. Da das Quadrat des Dipolübergangsmomentes proportional zur Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung  $\beta$  eines Moleküls ist, kann man, wenn man die Dipolmomentdifferenz des Grundzustandes vom angeregten Zustand  $\Delta\mu$  kennt, daraus  $\beta$  berechnen. Mit Hilfe elektrooptischer Absorptionsmessungen, bei denen man als Ergebnis unter anderem  $\Delta\mu$  erhält, soll dies in Kapitel 3.5 geschehen.

### 3.4.2.6 Fluoreszenzmessungen der D-A-substituierten OPVs

Über die Fluoreszenzeigenschaften von DANS und ähnlichen Verbindungen ist eingehend berichtet worden <sup>[19, 91a, 96a, 98]</sup>. Lippert führte schon im Jahre 1957 Fluoreszenzmessungen an DANS in verschiedenen Lösungsmitteln durch. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Lösungsmittelpolarität die Fluoreszenzmaxima rotverschoben werden. Die Stokes-Shifts nehmen mit der Polarität des Lösungsmittels ebenfalls stark zu, so daß DANS in Dichlormethan z.B. bei 800 nm fluoresziert, was einem Stokes-Shift von  $10150\text{ cm}^{-1}$  entspricht. Fluoreszenzquantenausbeuten für DANS wurden von Shin und Whitten <sup>[96a]</sup> und von Grün und Görner <sup>[98a]</sup> gemessen. Diese sind für aromatische oder andere unpolare Lösungsmittel relativ hoch (0.4-0.6), in polaren Lösungsmitteln sind die Fluoreszenzquantenausbeuten sehr niedrig ( $< 0.02$ ). In unpolaren Lösungsmitteln beobachtet man strukturierte Fluoreszenzbanden mit einem Peak-Intervall von  $1292\text{ cm}^{-1}$ , die entweder von der symmetrischen Streckschwingung der Nitrogruppe oder einer aromatischen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung herrühren <sup>[96a]</sup>.

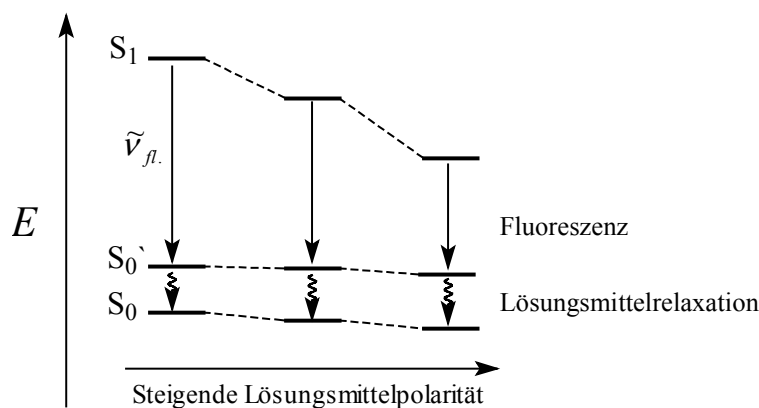
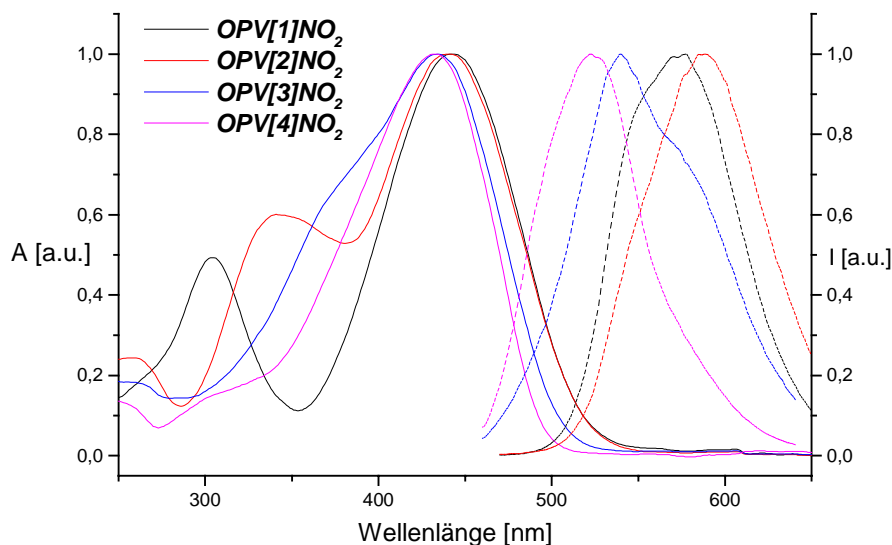


Abb. 3.39: Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden bei Verbindungen mit  $\mu_g < \mu_a$

Die großen Stokes-Verschiebungen werden von den Autoren dadurch erklärt, daß sich bei der elektronischen Anregung des Moleküls das Dipolmoment stark ändert ( $\mu_g < \mu_a$ ) und die Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle bei polaren Lösungsmitteln eine deutliche Absenkung der zugehörigen Energieniveaus verursacht (siehe Abb. 3.39). In diesem Zusammenhang wird auch häufig die TICT-Theorie (twisted intramolecular charge-transfer) diskutiert, bei der die Fluoreszenz aus einem verdrillten, sehr polaren angeregten Zustand erfolgt <sup>[103]</sup>. Moleküle, bei denen TICT beobachtet wird, weisen im allgemeinen zwei Fluoreszenzbanden auf, man spricht auch von einer *dualen Fluoreszenz*. TICT-Verbindungen besitzen ebenfalls eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit ihrer Fluoreszenz, Beispiele aus der Reihe der Oligo(phenylenvinyl)en sind das 4-Dimethylaminostilben oder 4-Dimethylamino-4'-cyanostilben.

Die Fluoreszenzeigenschaften der Verbindung **OPV[1]NO<sub>2</sub>** sind analog zu denen des DANS. In unpolaren Lösungsmitteln beobachtet man eine deutliche Fluoreszenz mit strukturierter Bande (in Cyclohexan Schwingungsmaxima bei  $\lambda_{fl.} = 482, 513$  nm). Die Differenz der Maxima beträgt in Cyclohexan  $1216\text{ cm}^{-1}$ , das entspricht in etwa den von Shin und Whitten beobachteten Werten für DANS <sup>[96a]</sup>. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels werden die Fluoreszenzbanden breit und unstrukturiert, die Fluoreszenzmaxima verschieben sich langwellig (in Dioxan  $\lambda_{fl.} = 577$  nm). Aufgrund der Detektionsgrenze des Photomultipliers (bis 650 nm) konnten in unserem Labor bisher leider keine Fluoreszenzspektren von **OPV[1]NO<sub>2</sub>** in polaren Lösungsmitteln aufgenommen werden. In chlorierten Lösungsmitteln konnte die sehr schwache Fluoreszenz ebenfalls nicht detektiert werden.



**Abb. 3.40:** Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Reihe **OPV[n]NO<sub>2</sub>** in Dioxan; die Emissionsspektren sind unkorrigiert, konzentrationsunabhängig und unabhängig von der Anregungswellenlänge

Abbildung 3.40 zeigt die Emissions- (gestrichelte Kurven) und Absorptionsspektren (durchgezogene Kurven) der Verbindungen *OPV[n]NO<sub>2</sub>* in Dioxan. Das Fluoreszenzspektrum ist jeweils spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum, besonders schön kann man dies bei der Verbindung *OPV[3]NO<sub>2</sub>* sehen, wo sich die kurzwellige Schulter im Absorptionsspektrum auch im Emissionsspektrum wiederfindet. Die Fluoreszenzmaxima verschieben sich innerhalb der Reihe zunächst bathochrom und dann hypsochrom, interessanterweise besitzt das *OPV[2]NO<sub>2</sub>* die längstwellige Fluoreszenz aller vier OPVs. Obwohl wir in den vorangegangenen Kapiteln gesehen hatten, daß der Charge-Transfer-Term  $\Delta E_{DA}(n)$  mit zunehmendem  $n$  exponentiell gegen null abnimmt, wodurch das Dipolmoment im angeregten Zustand  $\mu_a$  in der Reihe abnehmen sollte, steht dies nicht unbedingt im Widerspruch dazu, da die Absorption aus dem Grundzustand  $S_0$  zunächst in einen Franck-Condon-Zustand führt. Die durch die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle induzierte energetische Absenkung (Relaxation) zum angeregten Zustand  $S_1$ , aus dem die Fluoreszenz erfolgt, bestimmt dann letztendlich die Wellenlänge des Energieübergangs. Da es sich bei Dioxan um ein Lösungsmittel mit niedriger Polarität handelt, können auch andere Faktoren, wie z.B. die Größe des Moleküls, die Umorientierung beeinflussen. In stärker polaren Lösungsmitteln sollte der Stokes-Shift aufgrund kleiner werdendem  $\Delta E_{DA}(n)$  mit Verlängerung der Konjugation jedoch monoton abnehmen.

Das nitrosubstituierte *OPV[1]NO<sub>2</sub>* besitzt in Chloroform ein Fluoreszenzmaximum  $> 650$  nm ( $\lambda_{fl}$  von DANS =  $735$  nm<sup>[98a]</sup>), wohingegen *OPV[1]CN* ein Fluoreszenzmaximum bei  $486$  nm aufweist. Dies spiegelt den allgemeinen Trend wider: im Vergleich der Reihen untereinander verschieben sich die Fluoreszenzmaxima der OPVs mit sinkendem Charge-Transfer-Charakter hypsochrom. Mit Verlängerung der Konjugation nähern sich die Maxima der unterschiedlich substituierten Verbindungen immer weiter an. Die Polarität des Lösungsmittels spielt jedoch vor allem bei den kürzesten Homologen in der jeweiligen Reihe eine große Rolle. Da aber aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen mit  $n = 3$  und  $4$  in unpolaren Lösungsmitteln und der teilweise nur schwachen Fluoreszenz der OPVs in polaren Lösungsmitteln nur wenige Fluoreszenzdaten zur Verfügung stehen, konnten bisher keine weiteren systematischen Untersuchungen der Reihen durchgeführt werden. Eine duale Fluoreszenz konnte bei keiner der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen festgestellt werden.

### 3.5 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)

Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an eine verdünnte Farbstofflösung ändert sich dessen Absorptionsspektrum geringfügig. Die Messung dieser Änderung, die in der Größenordnung  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  % liegt, erlaubt die Bestimmung des Dipolmoments des Moleküls im Grundzustand  $\mu_g$  sowie die Differenz der Dipolmomente  $\Delta\mu$  von Grundzustand und angeregtem Zustand, der einen Franck-Condon-Zustand darstellt. Die elektrooptische Absorptionsmessung wurde von Liptay und Mitarbeitern entwickelt <sup>[104]</sup>, weitere Darstellungen finden sich z.B. bei Baumann <sup>[105]</sup>.

In Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes gilt für den Absorptionskoeffizienten  $\kappa^E$  als Funktion der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und dem Winkel  $\chi$  zwischen dem elektrischen Feldvektor  $e$  von linear polarisiertem Licht und einem externen elektrischen Feldvektor  $E$ :

$$\kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) = \kappa(\tilde{\nu}, \chi) \cdot \int f_g \cdot |e \cdot m|^2 \cdot \pi^E(\tilde{\nu}) d\tau \quad (11)$$

Hierbei ist  $f_g$  eine Boltzmann-Funktion, die der Orientierungsverteilung der gelösten Dipole im thermischen Gleichgewicht Rechnung trägt,  $m$  ist ein Einheitsvektor mit der Richtung des Dipolübergangsmomentes und  $\pi^E(\tilde{\nu})$  ist eine Übergangswahrscheinlichkeitsfunktion, die die Bandenform des betrachteten Übergangs berücksichtigt. Die Integration von Gl. (11) über den gesamten Raum wurde von Liptay durchgeführt <sup>[104]</sup> und liefert als Ergebnis:

$$\kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) = \kappa(\tilde{\nu}, \chi) \cdot [1 + L(\tilde{\nu}, \chi) \cdot E^2] \quad (12),$$

wobei

$$L(\tilde{\nu}, \chi) = D \cdot r(\chi) + (E/6) \cdot s(\chi) + [F \cdot r(\chi) + G \cdot s(\chi)] \cdot t(\tilde{\nu}) + [H \cdot r(\chi) + I \cdot s(\chi)] \cdot u(\tilde{\nu}) \quad (13)$$

und

$$r(\chi) = (2 - \cos^2 \chi) / 5 \quad (14)$$

$$s(\chi) = (3 \cdot \cos^2 \chi - 1) / 5 \quad (15)$$

$$t(\tilde{\nu}) = \frac{1}{h \cdot c_0(\kappa/\tilde{\nu})} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \cdot \frac{\kappa}{\tilde{\nu}} \right) \quad (16)$$

$$u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{h^2 \cdot c_0^2(\kappa/\tilde{\nu})} \cdot \left( \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \cdot \frac{\kappa}{\tilde{\nu}} \right) \quad (17)$$

und außerdem

$$D \approx 0$$

$$E = (1/k \cdot T)^2 \cdot f_e^2 \cdot [3 \cdot (m \cdot \mu_g)^2 - \mu_g] \quad (18)$$

$$F = (1/k \cdot T)^2 \cdot f_e^2 \cdot \mu_g \cdot \Delta\mu \quad (19)$$

$$G = (1/k \cdot T)^2 \cdot f_e^2 \cdot (m \cdot \mu_g) \cdot (m \cdot \Delta\mu) \quad (20)$$

$$H = f_e^2 \cdot (\Delta\mu)^2 \quad (21)$$

$$I = f_e^2 \cdot (m \cdot \Delta\mu)^2 \quad (22)$$

Der Faktor  $f_e$  berücksichtigt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, dessen Einfluß z.B. durch das Onsager-Modell beschrieben werden kann.

Abbildung 3.41 zeigt den typischen Aufbau einer EOAM-Meßanordnung:

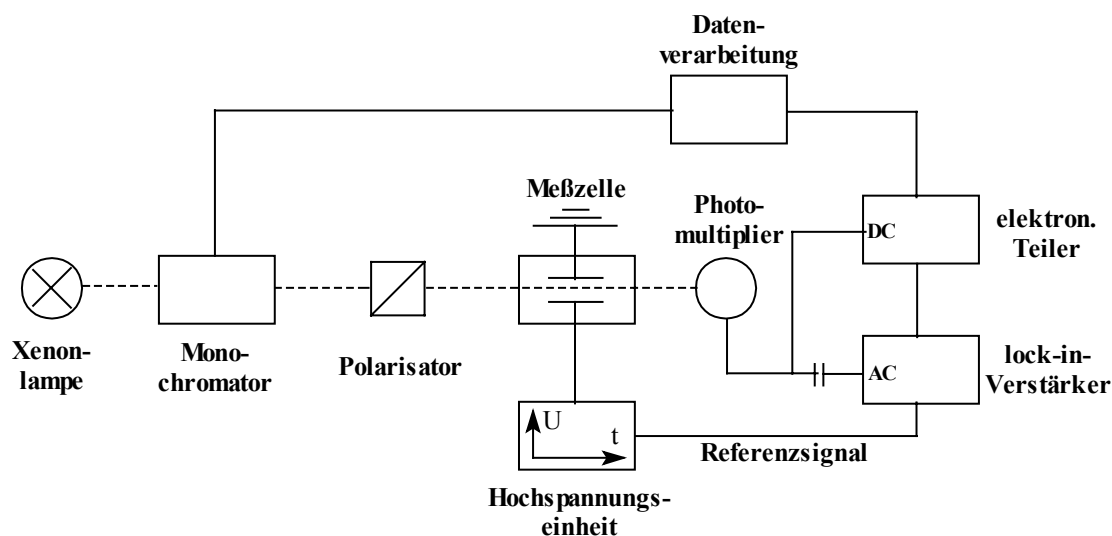


Abb. 3.41: Vereinfachter Aufbau einer EOAM-Apparatur

Als Lichtquelle in der Versuchsanordnung dient eine Xenon-Hochdrucklampe. Mit einem durchstimmbaren Monochromator kann das Spektrum in Abhängigkeit der Wellenlänge

abgetastet werden, ein Polarisator dient zur linearen Polarisierung des Lichtes. An die zu untersuchende Farbstofflösung wird in einer speziellen Meßzelle ein hohes statisches elektrisches Feld angelegt. Man moduliert nun das externe elektrische Feld und detektiert den modulierten Anteil des Lichtes, der die zu untersuchende Lösung durchtritt. Da die Änderungen - wie oben bereits erwähnt - in der Größenordnung  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  liegen, benötigt man einen lock-in-Verstärker, der den modulierten Anteil (AC) der im Photomultiplier detektierten Photonenstromdichte verstärkt. Ein elektronischer Teiler sorgt schließlich für den Abgleich des Gleichstromanteils (DC) mit dem Wechselstromanteil (AC).

Die Photonenstromdichte  $\Phi^E$ , die die Küvette mit der zu messenden Substanz verläßt, ist gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$\Phi^E(\tilde{\nu}, \chi) = \Phi_0(\tilde{\nu}, \chi) \cdot \exp(-2.303 \cdot \kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) \cdot c \cdot d) \quad (23)$$

Hierbei sind  $\Phi_0$  die Photonenstromdichte vor dem Durchtritt durch die Küvette,  $c$  die Konzentration der Lösung und  $d$  die Dicke der Küvette. Mit Gl. (12) ergibt sich aus Gl. (23):

$$\Phi^E(\tilde{\nu}, \chi) = \Phi^{E=0} \cdot \exp(-2.303 \cdot \kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) \cdot c \cdot d \cdot E^2 \cdot L(\tilde{\nu}, \chi)) \quad (24),$$

wobei

$$\Phi^{E=0}(\tilde{\nu}, \chi) = \Phi_0(\tilde{\nu}, \chi) \cdot \exp(-2.303 \cdot \kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) \cdot c \cdot d) \quad (25)$$

Die Modulation des externen elektrischen Feldes  $E$  wird folgendermaßen berücksichtigt:

$$E = E_0 + E_\omega \cdot \cos \omega \cdot t \quad (26)$$

$E$  wird also in die konstante Komponente  $E_0$  und die sinusförmige Komponente  $E_\omega$  zerlegt. Setzt man Gl. (26) in Gl. (24) ein, so ergibt sich:

$$\Phi^E(\tilde{\nu}, \chi) = \Phi^{E=0} \cdot \exp(1 - 2.303 \cdot \kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) \cdot c \cdot d \cdot 2 \cdot E_0 \cdot E_\omega \cdot \cos \omega \cdot t \cdot L(\tilde{\nu}, \chi) + 2.303 \cdot \kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) \cdot c \cdot d \cdot L(\tilde{\nu}, \chi) \cdot E_\omega^2 / 2 + \dots) \quad (27)$$

Die nachfolgenden Terme in Gl. (27) können vernachlässigt werden. Mit der Einführung folgender Definitionen



$$A(\tilde{\nu}) = \kappa(\tilde{\nu}, \chi) \cdot c \cdot d \quad (28)$$

und

$$\Phi_{\omega} = \Phi^{E=0} \cdot 2.303 \cdot A(\tilde{\nu}) \cdot L(\tilde{\nu}, \chi) \cdot 2 \cdot E_0 \cdot E_{\omega} \quad (29)$$

kann Gl. (27) umgeformt werden in:

$$L(\tilde{\nu}, \chi) = \frac{\Phi_{\omega}}{\Phi^{E=0}} \cdot \frac{1}{2 \cdot 2.303 \cdot A(\tilde{\nu}) \cdot E_0 \cdot E_{\omega}} \quad (30)$$

Mit Gl. (30) steht nun eine Beziehung zur Verfügung, mit der  $L$  in Abhängigkeit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und des Winkels  $\chi$  bestimmt werden kann. Der Wert für  $\chi$  wird durch den Polarisator festgelegt, die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  kann am Monochromator eingestellt werden. Die Photonenstromdichte  $\Phi^{E=0}$  entspricht dem Gleichstromanteil des im Photomultipliers detektierten Photonenstroms und  $\Phi_{\omega}$  entspricht der Amplitude der Wechselstromkomponente des Photonenstroms, die durch den lock-in-Verstärker gemessen wird.

Hat man auf diese Weise  $L(\tilde{\nu}, \chi)$  bestimmt, kann man gemäß Gl. (13) mit Hilfe einer multilinenaren Regression die Faktoren  $D$  bis  $I$  ermitteln. Die Funktionen  $r$  und  $s$  erhält man gemäß den Gl. (14) und (15) aus der Abhängigkeit von  $\chi$ , die Funktionen  $t$  und  $u$  ergeben sich gemäß den Gl. (16) und (17) aus der ersten und zweiten Ableitung des Absorptionsspektrums. Unter der Voraussetzung, daß  $\mu_g$ ,  $\mu_a$  und das Dipolübergangsmoment  $\mu_{ag}$  parallel sind, erlauben damit die Gl. (18)-(22) die Berechnung von  $\mu_g$  und  $\Delta\mu$ , wobei berücksichtigt werden muß, daß die aus  $H$  und  $I$  ermittelte Dipolmomentdifferenz  $\Delta\mu$  etwas unzuverlässiger ist, da in deren Berechnung die zweite Ableitung des Absorptionsspektrums eingeht.

Im Arbeitskreis von Prof. W. Baumann konnten wir an den Verbindungen **OPV[1]NO<sub>2</sub>**, **OPV[2]NO<sub>2</sub>** und **OPV[3]NO<sub>2</sub>** EOAM-Messungen durchführen. Bei der Wahl des Lösungsmittels mußte beachtet werden, daß bei den hohen angelegten Spannungen (15 kV) Lösungsmittel mit zu großen Dielektrizitätskonstanten zu meiden sind, da diese zu Spannungsüberschlägen führen können. Gleichzeitig muß aber die zu untersuchende Verbindung noch eine ausreichende Löslichkeit im entsprechenden Lösungsmittel besitzen. Dioxan erfüllt diese Bedingungen in idealer Weise und wurde daher als Lösungsmittel für die in dieser Arbeit beschriebenen EOAM-Messungen eingesetzt. Die Konzentrationen der untersuchten Lösungen liegen im Bereich  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mol/l. Gemessen wurde bei

Polarisationswinkeln von  $\chi = 0$  und  $90^\circ$ . In Tabelle 3.18 sind die aus den Koeffizienten der multilinearen Regressionsanalyse von Gl. (13) berechneten Werte zusammengefaßt:

	<i>OPV[1]NO<sub>2</sub></i>	<i>OPV[2]NO<sub>2</sub></i>	<i>OPV[3]NO<sub>2</sub></i>	<i>DANS</i> <sup>[106]</sup>
$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	22600	22700	23000	23480
$\mu_g$ (E) [10 <sup>-30</sup> C · m]	29.8	26.4	25.3	28.7
$\Delta\mu$ (F,G) [10 <sup>-30</sup> C · m]	82.2	102.4	82.9	80.5
$\Delta\mu$ (H,I) [10 <sup>-30</sup> C · m]	76.8	102.1	126.0	68.9
$\mu_a$ (E-G) [10 <sup>-30</sup> C · m]	112.0	128.8	108.2	109.2
$\mu_g \cdot \Delta\mu$ (E-G) [10 <sup>-60</sup> C <sup>2</sup> · m <sup>2</sup> ]	2450	2700	2100	2300

**Tab. 3.18:** Elektrooptische Daten der Verbindungen *OPV[1]NO<sub>2</sub>*, *OPV[2]NO<sub>2</sub>* und *OPV[3]NO<sub>2</sub>* im Vergleich zur Referenzverbindung *DANS*; der statistische Regressionsfehler beträgt 1-5 % für  $\mu_g$  und 2-6 % für  $\mu_a$ ; in Klammern sind die Regressionskoeffizienten angegeben, aus denen der jeweilige Wert berechnet wurde

Vergleicht man zunächst den kürzesten Vertreter der Reihe *OPV[1]NO<sub>2</sub>* mit dem literaturbekannten *DANS*, so erkennt man, daß die Werte für  $\mu_g$  und  $\Delta\mu$  in der selben Größenordnung liegen. Durch die stärker elektronenschiebende Wirkung der langen Alkylketten besitzt *OPV[1]NO<sub>2</sub>* ein geringfügig höheres Grundzustandsdipolmoment, auch das Dipolmoment im angeregten Zustand ist etwas größer. Geht man von Verbindung *OPV[1]NO<sub>2</sub>* zu den konjugationsverlängerten Verbindungen dieser Reihe über, so verringert sich nun überraschenderweise das Dipolmoment im Grundzustand. Auch wenn die Änderungen der Dipolmomente nur gering sind, zeigt sich ein eindeutiger Trend dieser Abnahme von  $\mu_g$ . Die Dipolmomentdifferenzen  $\Delta\mu$ , die aus den Koeffizienten *F* und *G* bestimmt wurden, besitzen innerhalb der Reihe ein Maximum bei *OPV[2]NO<sub>2</sub>* und stimmen, im Rahmen der Meßgenauigkeit, recht gut mit den aus den Koeffizienten *H* und *I* ermittelten Werten überein. Für das längste Glied *OPV[3]NO<sub>2</sub>* differieren diese Werte jedoch stark, so daß für die Interpretation aus den oben bereits genannten Gründen der aus *F* und *G* berechnete Wert herangezogen werden muß.

Mit den Werten für  $\Delta\mu$  aus Tabelle 3.18 und dem in Kapitel 3.4.2.5 bestimmten Dipolübergangsmoment (vgl. Tab. 3.17) kann z.B. der von Wortmann eingeführte

Resonanzparameter  $c^2$  berechnet werden <sup>[107]</sup>:

$$c^2 = \frac{1}{2} \cdot \left[ 1 - \Delta\mu \cdot \left( 4 \cdot \mu_{ag}^2 + \Delta\mu^2 \right)^{-1/2} \right] \quad (31)$$

Der Resonanzparameter  $c^2$  stellt ein Maß für den Bindungslängenausgleich eines D-A-substituierten  $\pi$ -Systems dar. Innerhalb des zugrunde liegenden Modells <sup>1</sup>, bei dem der Grundzustand und der angeregte Zustand des Moleküls als Linearkombination einer neutralen und einer zwitterionischen Resonanzstruktur beschrieben werden kann, unterscheidet man zwischen Polyenen ( $c^2 \approx 0$ ), ungeladenen Cyaninen ( $c^2 \approx 0.5$ ) und Betainen ( $c^2 \approx 1$ ). Für den Resonanzparameter  $c^2$  ergibt sich gemäß Gl. (31) für alle Verbindungen in der Reihe **OPV[n]NO<sub>2</sub>** ein Wert von  $\sim 0.10$ , d.h. daß die zwitterionische Resonanzstruktur, unabhängig von der Länge des Systems, nur mit ca. 10 % am Grundzustand beteiligt ist.

Des weiteren besteht im Zweiniveau-Modell ein Zusammenhang zwischen den Größen  $\Delta\mu$ ,  $\mu_{ag}$  und der statischen Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung  $\beta_0$  <sup>[108]</sup>:

$$\beta_0 = 3 \cdot \mu_{ag}^2 \cdot \Delta\mu \cdot \lambda_{max}^2 / 2 \cdot (h \cdot c)^2 \quad (32)$$

Gl. (32) erlaubt somit die Abschätzung der NLO-Aktivität der OPVs. **Für OPV[1]NO<sub>2</sub>** ergibt sich mit den Werten aus den Tabellen 3.17 und 3.18 ein  $\beta_0$  von  $123 \cdot 10^{-30}$  esu. Da die Werte für das Dipolübergangsmoment  $\mu_{ag}$  mit zunehmender Konjugation ansteigen und dieses quadratisch in Gl. (32) eingeht, nimmt  $\beta_0$  in der Reihe ebenfalls zu: **OPV[2]NO<sub>2</sub>** besitzt ein  $\beta_0$  von  $185 \cdot 10^{-30}$  esu., **OPV[3]NO<sub>2</sub>** ein  $\beta_0$  von  $232 \cdot 10^{-30}$  esu <sup>2</sup>. Diese mit Verlängerung des  $\pi$ -Systems steigende Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung macht die OPVs zu interessanten Verbindungen für technische Anwendungen in der nichtlinearen Optik.

Aus den Ergebnissen der EOAM-Messungen läßt sich schlußfolgern, daß ein einfaches Resonanzmodell, wie z.B. das Modell der Bindungslängenalternanz <sup>[20]</sup>, zur Beschreibung D-A-substituierter  $\pi$ -Verbindungen für die in dieser Arbeit untersuchten OPVs nur bedingt angewendet werden kann. Da die OPVs aromatische Teilstrukturen in der  $\pi$ -Brücke enthalten,

<sup>1</sup> Es handelt sich um ein VB-Modell, dessen mathematischer Ansatz in Kap. 6.2 beschrieben wird.

<sup>2</sup> Die absolute Größe der ermittelten Werte ist aufgrund der Fehlerquellen bei der Bestimmung der Dipolübergangsmomente und bei der EOAM-Methode mit einem großen Fehler behaftet, die Tendenz ist jedoch eindeutig.

die selbst einen Bindungslängenausgleich anstreben (Energiegewinn durch Resonanz), kann sich die Übertragung der Ladung bei den konjugationsverlängerten OPVs nicht über das gesamte System ausdehnen. Für den Grundzustand ist eine geringfügige Beteiligung der zwitterionischen Resonanzstruktur gemäß dem VB-Modell durchaus gerechtfertigt, für den angeregten Zustand müßte sich die Beteiligung der Grenzstrukturen jedoch umkehren, was zu unrealistisch hohen Dipolmomenten im angeregten Zustand führen würde. Dies spiegelt sich in den Werten für  $\Delta\mu$  bzw.  $\mu_a$  wider, für die das *OPV[2]NO<sub>2</sub>* ein Maximum innerhalb der Reihe besitzt. Ob das Verhalten der nitrosubstituierten OPVs auf die übrigen D-A-substituierten OPVs übertragen werden kann, muß allerdings erst durch weitere EOAM-Messungen dieser Verbindungen überprüft werden. Semiempirische Molekülrechnungen, die im nächsten Kapitel beschrieben werden, sollen ebenfalls weitere Kenntnisse über die elektronischen Zustände der Oligo(phenylenvinyl)en liefern.

## 3.6 Semiempirische Molekülberechnungen

### 3.6.1 Theoretische Grundlagen der semiempirischen Quantenmechanik

Die Schrödinger-Gleichung für ein Atom oder Molekül mit mehreren Elektronen lautet

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (33),$$

wobei für den Hamilton-Operator gilt:

$$\hat{H} = \hat{T}_N(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{NN}(R) - \hat{V}_{Ne}(R, r) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (34)$$

Hierbei sind  $\hat{T}_N(R)$  die kinetische Energie der Kerne,  $\hat{T}_e(r)$  die kinetische Energie der Elektronen,  $\hat{V}_{NN}(R)$  die Wechselwirkungsenergie der Kerne untereinander,  $\hat{V}_{Ne}(R, r)$  die Wechselwirkungsenergie der Kerne mit den Elektronen und schließlich  $\hat{V}_{ee}(r)$  die Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander, die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Spin-Spin-Wechselwirkung werden darin vernachlässigt. Die Schrödinger-Gleichung ist für Moleküle mit mehreren Elektronen nicht exakt lösbar. Als erste Vereinfachung zur Lösung der Schrödinger-Gleichung betrachtet man die Bewegung der Kerne als stationär und daher unabhängig von der Bewegung der Elektronen, womit sich eine elektronische Schrödinger-Gleichung formulieren läßt:

$$\hat{H}_{el.} \Psi_{el.} = E_{el.} \Psi_{el.} \quad (34)$$

Für den Hamilton-Operator in Gl. (34) gilt dann:

$$\hat{H}_{el.} = \hat{T}_e(r) - \hat{V}_{Ne}(R, r) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (35)$$

Die Gesamtenergie des Moleküls ergibt sich somit aus der Summe der elektronischen Energie und einem Energieterm, der die Coulomb-Abstoßung der Kerne berücksichtigt:

$$E = E_{el.} + \hat{V}_{NN}(R) \quad (36)$$

Die Abtrennung der Kernbewegung von der Bewegung der Elektronen nennt man auch *Born-Oppenheimer-Näherung*. Um Gl. (34) lösen zu können, müssen jedoch noch weitere Näherungen eingeführt werden:

- ◆ Die Mehrelektronenwellenfunktion wird als Produkt aus Einelektronenfunktionen beschrieben: *Hartree-Fock-Näherung*
- ◆ Die Einelektronenwellenfunktionen (Molekülorbitale) werden als Produkt aus Atomorbitalen gebildet: *LCAO-Näherung* (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Die Wellenfunktion eines Molekülorbitals  $\psi_i$  wird im LCAO-Ansatz als Linearkombination der Wellenfunktionen der Atomorbitale  $\chi_\mu$  gebildet:

$$\psi_i \equiv \sum_{\mu} C_{\mu i} \cdot \chi_{\mu} \quad (37)$$

$C_{\mu i}$  sind hierbei die Molekülorbitalkoeffizienten, die man als Gewichtungsfaktoren der Atomorbitale betrachten kann. Für die in den LCAO-Ansatz eingesetzten Atomorbitale  $\chi_\mu$ , die man *Basisfunktionen* nennt, werden sogenannte Slater-Orbitale verwendet. Während bei quantenmechanischen ab initio Methoden alle Atomorbitale berücksichtigt werden, werden bei den semiempirischen Verfahren nur die Valenzorbitale eingesetzt, für Kohlenstoff z.B. nur die  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - und  $2p_z$ -Orbitale. Einen kompletten Satz solcher Valenzorbitale bezeichnet man als *Basissatz*.

Die Hartree-Fock-Gleichung ist eine Matrixgleichung und lautet:

$$F C = S C E \quad (38)$$

$F_{\mu\nu}$  ist dabei das Fock-Matrixelement der Atomorbitale  $\chi_\mu$  und  $\chi_\nu$ ,  $C_{\mu i}$  ist der MO-Koeffizient des Molekülorbitals  $\psi_i$ ,  $S_{\mu\nu}$  ist das Überlappungsintegral der Atomorbitale  $\chi_\mu$  und  $\chi_\nu$  und  $E_i$  ist die Energie des Orbitals  $\psi_i$ .  $F$  und  $S$  sind symmetrische Matrizen,  $E$  ist eine Diagonalmatrix. Die ab initio Verfahren lösen die Hartree-Fock-Gleichung vollständig, semiempirische Rechnungen machen an dieser Stelle häufig eine weitere Vereinfachung. Das Überlappungsintegral  $S$  unterschiedlicher Atomorbitale wird gleich null gesetzt; diese Näherung bezeichnet man als *ZDO-Approximation* (Zero Differential Overlap). Dadurch vereinfacht sich Gl. (38) zu:

$$FC = CE \quad (39)$$

Das Lösen von Gl. (39) erfolgt nach dem *Variationsprinzip*:

- ◆ ausgehend von einem einfachen Ansatz (z.B. Hückel-Methode) berechnet man die MO-Koeffizienten  $C$  und die Orbitalenergien  $E$
- ◆ daraus ergibt sich ein erster, noch ungefährender Wert für die Fock-Matrix  $F$
- ◆  $F$  wird daraufhin diagonalisiert, wodurch man  $C$  und  $E$  neu berechnen kann
- ◆ aus den so gewonnenen, verbesserten Koeffizienten  $C$ , wird wiederum  $F$  berechnet, was noch genauere Werte für  $C$  liefert

Man wiederholt diese Schritte nun so lange, bis die Werte für die Orbitalkoeffizienten konvergieren. Die elektronische Gesamtenergie ergibt sich durch Lösen der auf dieser Art und Weise erhaltenen Hartree-Fock-Gleichung:

$$E_{ges.} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (40)$$

$P_{\mu\nu}$  ist eine Dichtefunktion, das Matrixelement  $H_{\mu\nu}$  beinhaltet die Energie bezüglich der Bewegung der Elektronen, der Anziehung durch den Kern und der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen. Die rechnerisch aufwendigsten Elemente der Fock-Matrix sind hierbei die Elektronenrepulsionsintegrale. Da bei der Berücksichtigung von mehr als drei Slater-Atomorbitalen die Bestimmung der Repulsionsintegrale zeit- und kostenintensiv ist, müssen weitere Vereinfachungen getroffen werden. So werden alle Integrale mit drei oder mehr Zentren gleich null gesetzt. Das Ausmaß der verwendeten Näherung ist das jeweilige Merkmal des angewandten semiempirischen Verfahrens und spiegelt sich in dessen Namen wider: NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) <sup>[87, 109]</sup>. In der NDDO-Näherung, auf der die semiempirischen Methoden MNDO <sup>[86]</sup>, AM1 <sup>[110]</sup> und PM3 <sup>[111]</sup> beruhen, werden beispielsweise die Zweizentrenintegrale explizit berechnet, während die INDO/S-Methode <sup>[112]</sup> (S steht für Spektroskopie) auf empirische Formeln zurückgreift (vgl. Anhang), da der analytische Ansatz meist nicht die experimentellen Ergebnisse verifizieren kann.

### 3.6.2 Semiempirische Rechnungen unterschiedlich substituierter OPVs

In unserem Arbeitskreis wurden für eine Reihe stilbenoider Verbindungen semiempirische Molekülberechnungen durchgeführt<sup>1</sup>. Als Modellsysteme wurden das unsubstituierte Oligo(phenylenvinyl) *OPV[n]* und die beiden Reihen *OPV[n]CN* sowie *OPV[n]NO<sub>2</sub>* untersucht, wobei zur Minimierung des Rechenaufwandes anstelle der verzweigten Dialkylaminogruppen Dimethylaminogruppen verwendet wurden. Dazu wurden zunächst mit Hilfe der AM1-Methode die Grundzustandsgeometrien der konjugierten, planaren Verbindungen bestimmt. Aus diesen optimierten Geometrien wurden daraufhin mit der INDO/S-Methode die Form und Energien der Grenzorbitale<sup>2</sup> sowie die Energien und Oszillatorstärken der elektronischen Übergänge berechnet.

#### ◆ Bindungslängen und Molekülbau:

Die AM1-optimierten Verbindungen *OPV[n]*, *OPV[n]CN* und *OPV[n]NO<sub>2</sub>* (n = 1-4) besitzen weitgehend planare Strukturen. Die aromatischen Ringe liegen in einer Ebene, die Winkel an den olefinischen Doppelbindungen betragen nahezu 120°. Alle OPVs weisen eine Alternanz der Bindungslängen auf, die Größe der Alternanz nimmt in allen drei Reihen mit Verlängerung der Konjugation leicht zu. Dies entspricht den in den vorangegangenen Kapiteln bereits gemachten Beobachtungen, daß die Beteiligung der zwitterionischen Resonanzstrukturen (terminale Betainstruktur; vgl. Abb. 1.3) mit der Länge des konjugierten Systems abnimmt. Bestimmt man die Bindungslängenalternanz der drei zentralen Bindungen in den Stilbenen *OPV[1]*, *OPV[1]CN* und *OPV[1]NO<sub>2</sub>*<sup>3</sup>, so erhält man für die D-A-substituierten Verbindungen *OPV[1]CN* und *OPV[1]NO<sub>2</sub>* einen Wert von 0.105 Å, während das unsubstituierte *OPV[1]* einen Wert von 0.109 Å aufweist. Dies unterstützt die Theorie, daß die Beteiligung der chinoiden Resonanzstruktur im Grundzustand wesentlich von der Donor-Acceptorwechselwirkung abhängt. Die Differenzen in der Bindungslängenalternanz von derartigen stilbenoiden Systemen sind jedoch im Vergleich zu Polyenen nur sehr gering, was man darauf zurückführen kann, daß die aromatischen Teilstrukturen selbst einen Bindungslängenausgleich anstreben und das Überführen in die chinoide Form mit einem Verlust an Resonanzenergie verbunden ist.

<sup>1</sup> verwendet wurde die Software WinMOPAC, Version 2.0; nähere Spezifikationen finden sich im Anhang

<sup>2</sup> AM1 und INDO/S zeigen für die Grenzorbitale nur geringfügige Unterschiede

<sup>3</sup> die BLA berechnet sich wie folgt: Mittelwert der Länge der Einfachbindungen zwischen Aromat und Doppelbindung minus der Länge der olefinischen Bindung



◆ Mit der INDO/S-Methode berechnete Grenzorbitale und Elektronenspektren:

Die Abbildungen 3.42-3.44 zeigen jeweils die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMOs) sowie die zugehörigen Orbitalenergien (in eV) der drei Reihen *OPV[n]*, *OPV[n]CN* und *OPV[n]NO<sub>2</sub>*:

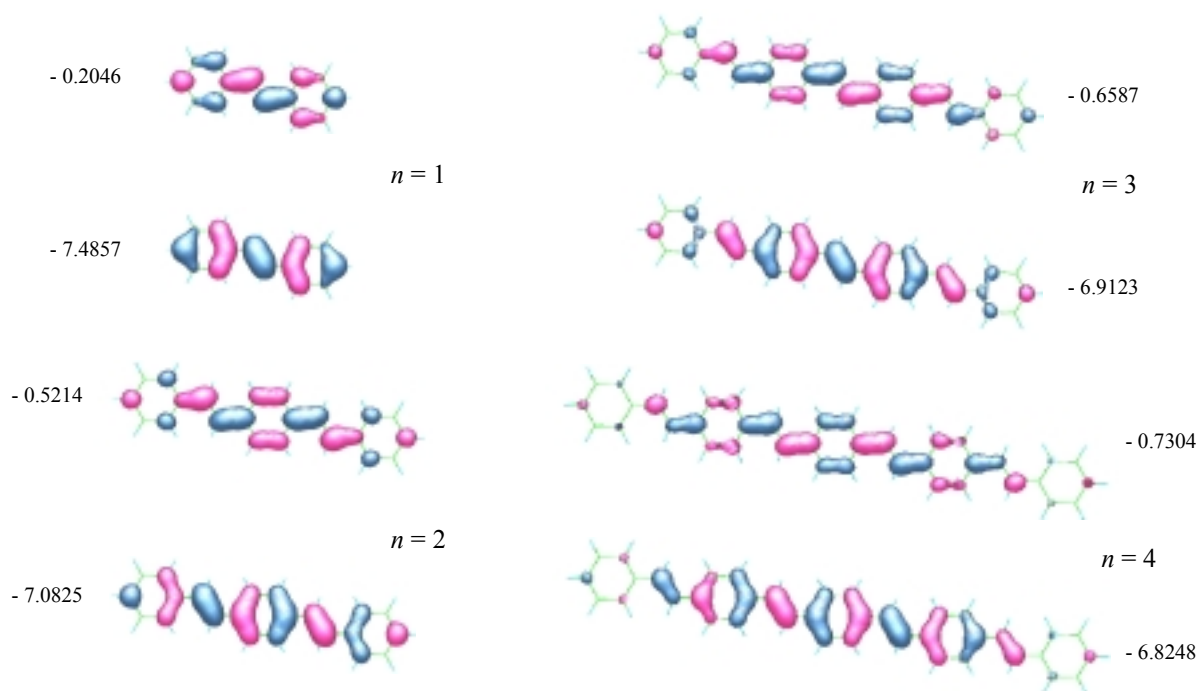


Abb. 3.42: Mit der INDO/S-Methode berechnete HOMOs und LUMOs der Reihe *OPV[n]*

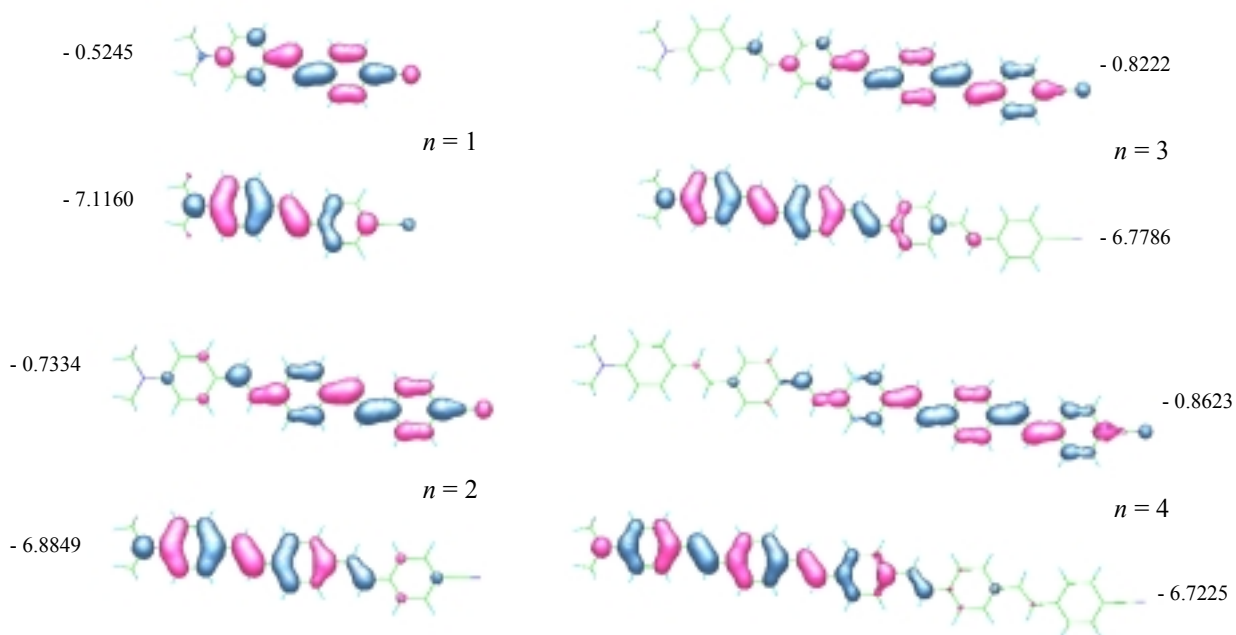


Abb. 3.43: Mit der INDO/S-Methode berechnete HOMOs und LUMOs der Reihe *OPV[n]CN*

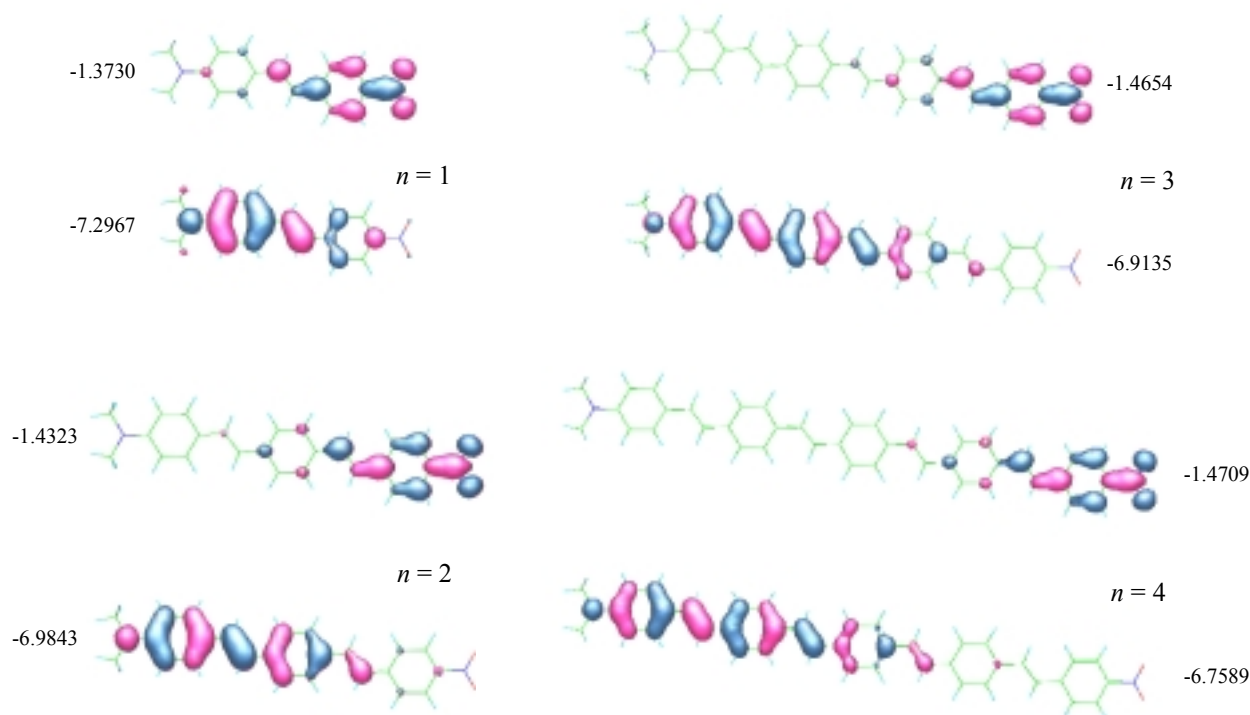


Abb. 3.44: Mit der INDO/S-Methode berechnete HOMOs und LUMOs der Reihe ***OPV[n]NO<sub>2</sub>***

Neben den Grenzorbitalen liefert die INDO/S-Methode auch die Oszillatorstärken  $f$  und die Energien der berechneten Elektronenübergänge. In Tabelle 3.19 sind diese für die drei homologen Reihen zusammengefasst und mit den experimentellen Daten verglichen:

Verbindung	$n$	$\lambda_{\max}^{\text{exp.}} [nm]$	$\lambda_{\max}^{\text{ber.}} [nm]$	$\Delta E$ [eV]	$f^{\text{exp.}}$	$f^{\text{ber.}}$
<b><i>OPV[n]</i></b>	1	367	302	0.73	*	1.27
	2	403	347	0.50	*	2.18
	3	419	371	0.38	*	2.88
	4	426	384	0.32	*	3.63
<b><i>OPV[n]CN</i></b> D = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	405	342	0.56	*	1.50
	2	425	369	0.44	*	2.34
	3	428	383	0.34	*	3.15
	4	430	389	0.30	*	3.90
<b><i>OPV[n]NO<sub>2</sub></i></b> D = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	462	375	0.62	0.68	1.28
	2	448	386	0.44	0.86	2.15
	3	436	391	0.33	1.40	3.02
	4	432	394	0.28	2.02	3.85

Tab. 3.19: Vergleich der berechneten spektroskopischen Daten mit den experimentellen Daten;  $\Delta E$  ist die Differenz der Energien der berechneten Elektronenübergänge in eV.

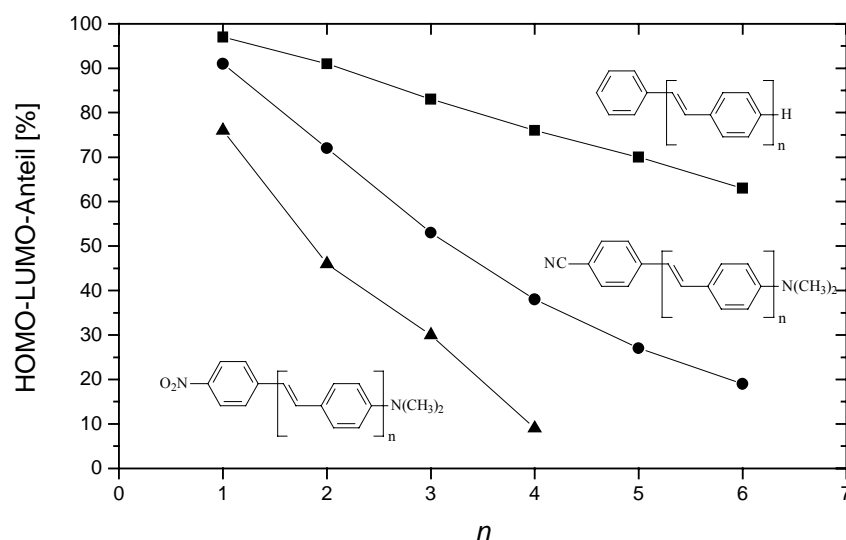
Die HOMOs und LUMOs der Verbindungen **OPV[n]** können keinen Charge-Transfer aufweisen. Die höchsten besetzten Molekülorbitale besitzen jeweils in den aromatischen Teilstrukturen Knotenebenen, die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale sind chinoider Natur. Deutlich erkennbar ist, daß die Orbitalkoeffizienten an den Atomen in der Molekülmitte am größten sind, wobei dieser Effekt bei Verlängerung der Konjugation immer ausgeprägter wird. Bei **OPV[4]** sind die Koeffizienten an den Atomen der äußeren Benzolringe fast null, d.h. die Überlappungsdichte zwischen HOMO und LUMO nimmt von außen nach innen zu. Für die langwellige Absorption der Verbindungen ist vor allem der HOMO → LUMO-Übergang verantwortlich, für das **OPV[1]** z.B. beträgt dessen Beteiligung am elektronischen Übergang 97 %. Dieser Anteil nimmt aber mit wachsendem *n* in der Reihe ab, so daß die Verbindung **OPV[4]** nur noch eine Beteiligung des HOMO → LUMO-Übergangs von 76 % aufweist, hier mischt der Elektronenübergang NHOMO → NLUMO zu 15 % ein (vgl. Abb. 3.45). Die Werte in Tabelle 3.19 zeigen, daß sowohl die berechneten als auch die experimentell ermittelten langwelligen Absorptionsmaxima mit zunehmender Länge des  $\pi$ -Systems bathochrom verschoben werden, die berechneten Werte weichen jedoch stark von den tatsächlichen Absorptionsmaxima ab (vgl.  $\Delta E$ ). Da sich die Molekülrechnungen auf die Gasphase beziehen und Lösungsmittelleffekte nicht berücksichtigt wurden, sind die durchweg hypsochromen Verschiebungen der berechneten Elektronenübergänge vertretbar, die Tendenz (bathochromer Shift bei Konjugationsverlängerung) wird durch die Rechnungen korrekt wiedergegeben.

Im Gegensatz zur unsubstituierten Reihe besitzt die cyanosubstituierte Reihe **OPV[n]CN** Grenzorbitale, die eine deutliche Ladungsverschiebung aufweisen. Das Stilben **OPV[1]CN** besitzt im HOMO die größten Koeffizienten auf der Seite des donorsubstituierten Phenylrings, während sich im LUMO die Elektronendichte auf der Acceptorseite konzentriert. Mit zunehmender Länge der Verbindungen nimmt dieser Charge-Transfer immer weiter zu, beim längsten Glied in der Reihe **OPV[4]CN** ist der Charge-Transfer dementsprechend am größten. Dies hat andererseits zur Folge, daß der Prozentsatz des HOMO → LUMO-Anteils am Elektronenübergang immer stärker abnimmt, und zwar von 91 % für **OPV[1]CN** auf 38 % für **OPV[4]CN**. Bei der letztgenannten Verbindung mischen sich vor allem der HOMO → NLUMO-Übergang (24 %) und der NHOMO → LUMO-Übergang (21 %) ein (vgl. Abb. 3.45). Wie schon bei der unsubstituierten Reihe **OPV[n]** werden die Absolutwerte der langwelligen Absorption in der Reihe **OPV[n]CN** durch die Rechnung nicht bestätigt, die bathochrome Verschiebung mit wachsendem *n* kann jedoch experimentell verifiziert werden.

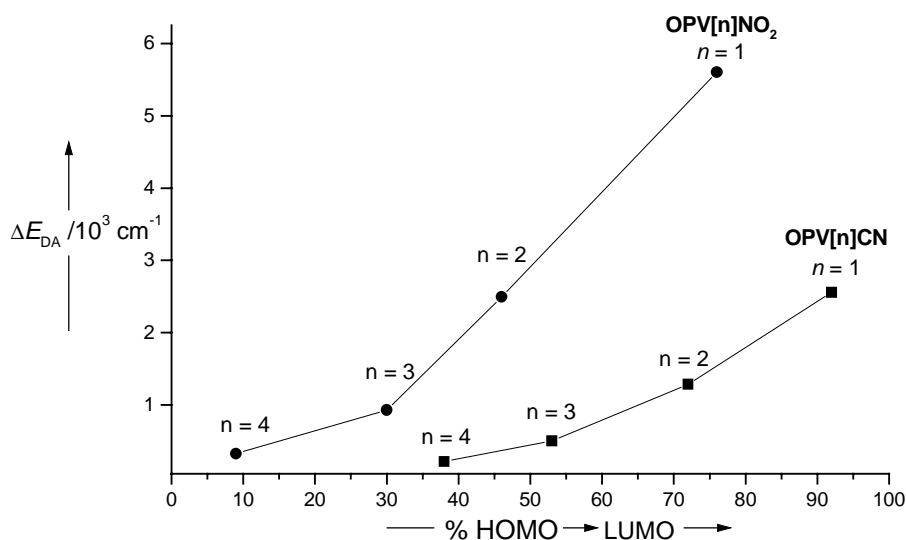
Der Charge-Transfer-Charakter ist, wie man Abbildung 3.44 entnehmen kann, in der homologen Reihe  $OPV[n]NO_2$  am größten. Im LUMO des Stilbens  $OPV[1]NO_2$  ist die Elektronendichte bereits weitestgehend in Richtung der Nitrogruppe verschoben, der Charge-Transfer ist noch stärker ausgeprägt als beim cyanosubstituierten Analogon  $OPV[1]CN$ . Bei Verlängerung um weitere Styryleinheiten ist die Ladungsdichte im HOMO komplett auf der Donorseite, im LUMO komplett auf der Seite des Acceptors lokalisiert. Dies führt dazu, daß schon für das  $OPV[3]NO_2$  der HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang mit nur 23 % nicht mehr den größten Anteil am Elektronenübergang besitzt, sondern der Übergang HOMO  $\rightarrow$  NLUMO (35 %). Für das  $OPV[4]NO_2$  spielt der HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang nur noch eine untergeordnete Rolle (9 %; vgl. Abb. 3.45). Die berechneten Absolutwerte der langwelligen Absorption weichen stark von den gemessenen Werten ab und geben in der Reihe  $OPV[n]NO_2$  auch nicht mehr den richtigen Trend wieder. Während  $\lambda_{\max}$  aus der INDO/S-Rechnung mit Verlängerung der Konjugation monoton wächst, beobachtet man experimentell ein gegenläufiges Verhalten. Interessanterweise sind die Differenzen  $\Delta E$  im Vergleich zu den beiden anderen Reihen in derselben Größenordnung, was für eine systematische Abweichung der berechneten Absolutwerte für  $\lambda_{\max}$  spricht. Die berechneten Oszillatorstärken  $f$  sind, verglichen mit den in Kap. 3.4.2.5 ermittelten Werten, für alle Verbindungen der Reihe etwa um den Faktor zwei zu hoch.

Fassen wir also die Ergebnisse der INDO/S-Rechnungen für die drei unterschiedlich substituierten, stilbenoiden Oligomerenreihen zusammen: In der völlig unsubstituierten Reihe  $OPV[n]$  dominiert der HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Anteil am elektronischen Übergang, es tritt kein Ladungstransfer auf. Die beiden D-A-substituierten Reihen  $OPV[n]CN$  und  $OPV[n]NO_2$  weisen einen Ladungstransfer auf, der mit zunehmender Länge des Systems immer ausgeprägter wird, gleichzeitig nimmt der Prozentsatz des HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergangs am langwelligen Elektronenübergang mit wachsendem  $n$  stark ab, und zwar am schnellsten für die nitrosubstituierte Reihe  $OPV[n]NO_2$ . Um dies zu veranschaulichen, wurde in Abbildung 3.45 der Prozentsatz des HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Anteils in Abhängigkeit von der Anzahl der Repetiereinheiten  $n$  für alle drei Reihen aufgetragen. Da die Größe des HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Anteils am langwelligen Elektronenübergang ausschlaggebend für den Ladungstransfer und damit für den ICT-Korrekturterm  $\Delta E_{DA}(n)$  ist (vgl. Kap. 3.4.2.2), kann ein einfacher Zusammenhang hergestellt werden. Trägt man den Korrekturterm  $\Delta E_{DA}(n)$  gegen den mit der INDO/S-Methode berechneten Prozentsatz des HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergangs auf, erkennt man, daß  $\Delta E_{DA}(n)$  umso größer ist, je größer der HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Anteil ist (siehe

Abbildung 3.46). Mit wachsendem  $n$  nimmt der HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Anteil und dadurch der ICT-Term  $\Delta E_{\text{DA}}(n)$  ab. Da in der Cyanoreihe die Abnahme von  $\Delta E_{\text{DA}}(n)$  weniger stark ausgeprägt ist als in der Nitroreihe, dominiert der Term  $E_{\text{D}}(n)$ , der die Ausdehnung der Konjugation berücksichtigt. Daher resultiert in der Reihe **OPV[n]CN** insgesamt eine bathochrome Verschiebung bei Konjugationsverlängerung. In der Nitroreihe **OPV[n]NO<sub>2</sub>** ist die Abnahme von  $\Delta E_{\text{DA}}(n)$  jedoch sehr viel stärker ausgeprägt, so daß dieser Effekt dominiert und zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums mit zunehmender Länge des  $\pi$ -Systems führt. Die semiempirische Quantenmechanik gibt also den experimentellen Trend richtig wieder:



**Abb. 3.45:** Auftragung des prozentualen HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Anteils am langwelligen Elektronenübergang gegen die Anzahl der Repetiereinheiten



**Abb. 3.46:** ICT-Korrekturterme  $\Delta E_{\text{DA}}$  in Abhängigkeit der prozentualen Beteiligung des HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergangs am langwelligen Elektronenübergang

Wie kann man nun das für die Oligomerenreihen gefundene Verhalten mit Hilfe eines einfachen quantenmechanischen Modells weiter untermauern? Im HMO-Modell wird der Hamilton-Operator beispielsweise als Summe von Einelektronenoperatoren geschrieben:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} H_{\mu} \quad (41)$$

Die Anregungsenergie ist in diesem Modell, welches die Elektronenwechselwirkung nicht explizit berücksichtigt, also gleich der Energiedifferenz der am Übergang beteiligten Molekülorbitale:

$$\Delta E_0 = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (42)$$

Bei einer Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung muß der Hamilton-Operator aus Gl. (41) in folgende Form gebracht werden:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} H_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} H_{\mu\nu} \quad (43)$$

Hierbei sind  $H_{\mu}$  ein Einelektronenoperator, der die kinetische und potentielle Energie des Elektrons  $\mu$  im Feld der Atomkerne bzw. Atomrümpfe angibt,  $H_{\mu\nu}$  beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen  $\mu$  und  $\nu$ . Die Anregungsenergien für den ersten angeregten Singulett- ( $S_1$ ) und Triplettzustand ( $T_1$ ) sind dann <sup>[101, 113]</sup>:

$${}^1\Delta E = \Delta E_0 - J_{\mu\nu} + 2 \cdot K_{\mu\nu} \quad (44)$$

$${}^3\Delta E = \Delta E - J_{\mu\nu} \quad (45)$$

Das Coulomb-Integral  $J_{\mu\nu}$  beschreibt hierbei die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Ladungsverteilungen  $|\psi_{\mu}|^2$  und  $|\psi_{\nu}|^2$ , das Austauschintegral  $K_{\mu\nu}$  ist durch die elektrostatische Wechselwirkung der Überlappungsdichte  $\psi_{\mu}^* \psi_{\nu}$  mit sich selbst gegeben. Im allgemeinen ist das Austauschintegral  $K$  sehr viel kleiner als das Coulomb-Integral  $J$ , die Differenz zwischen der Singulett-Anregungsenergie und der Triplett-Anregungsenergie entspricht dann gerade gleich zweimal dem Austauschintegral  $K$ . In Abbildung 3.47 ist das zugehörige Energieschema abgebildet:

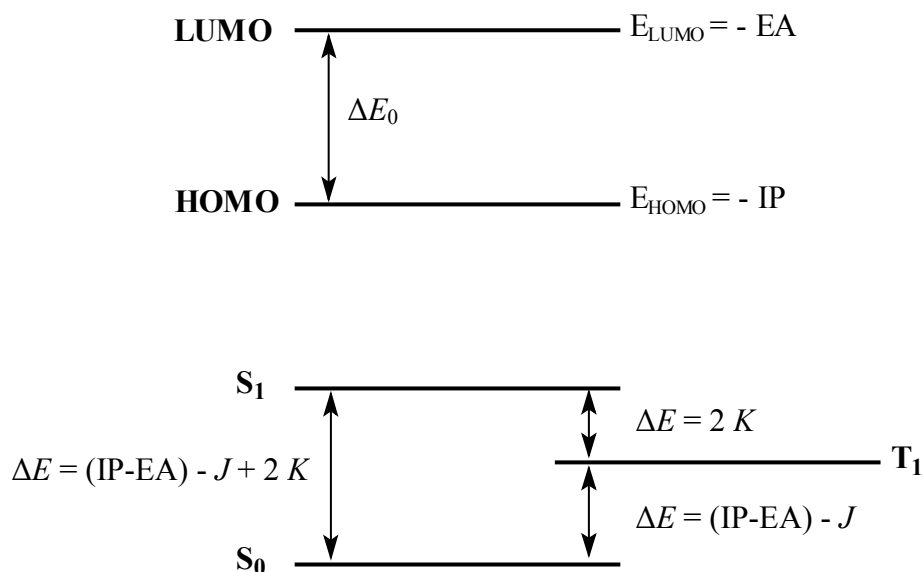


Abb. 3.47: Orbitalenergieschema ohne (oben) und mit (unten) Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung

Nach Koopmans Theorem sind die Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten gleich den negativen Energien der besetzten bzw. unbesetzten Orbitale ( $IP = -E_{\text{HOMO}}$ ,  $EA = -E_{\text{LUMO}}$ ). Kennt man die Anregungsenergien des Singulett- und Triplettzustands sowie das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität des Moleküls, kann man anhand der Gl. (44) und (45)  $J$  und  $K$  berechnen. Welche Konsequenzen ergeben sich aus dieser Betrachtung für die D-A-substituierten stilbenoiden Oligomeren **OPV[n]Acc**? Im wesentlichen bestimmen zwei Faktoren die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums:

- ◆ **Acceptorstärke:** Die elektronenziehende Wirkung des Acceptors reduziert die HOMO/LUMO-Energiedifferenz  $\Delta E_0$ ; gleichzeitig nimmt mit zunehmender Stärke des Acceptors die Überlappungsdichte  $\psi_\mu^* \psi_\nu$  und damit das Austauschintegral  $K$  stark ab. Beide Effekte bewirken einen bathochromen Shift des langwelligen Elektronenübergangs;  $J$  verändert sich bei konstantem  $n$  wenig.
- ◆ **Länge des  $\pi$ -konjugierten Systems:** Mit der Anzahl konjugierter Doppelbindungen nimmt  $\Delta E_0$  ab, was eine langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums nach sich zieht. Die Coulomb-Wechselwirkung  $J$  wird mit zunehmender Länge des  $\pi$ -Elektronensystems ebenfalls schnell kleiner, da die Überlappung der Molekülorbitale  $\psi_\mu$  und  $\psi_\nu$  abnimmt. Da  $J$  in Gl. (44) negativ eingeht, bewirkt die Abnahme der Coulomb-Wechselwirkung einen hypsochromen Shift der Absorptionsbande.

Die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung ( $J - 2K$ ) führt also beim Vergleich der unterschiedlich substituierten Oligomeren mit gleicher Anzahl an Repetiereinheiten  $n$

aufgrund der Abnahme von  $\Delta E_0$  und  $K$  zu einem bathochromen Shift des langwelligen Absorptionsmaximums mit zunehmender Acceptorstärke (in der Reihenfolge  $H < CN < CHO < NO_2$ ). Bei zunehmender Konjugation innerhalb der Reihen überwiegt im Falle der Nitroreihe ***OPV[n]NO<sub>2</sub>*** der hypsochrome Effekt aufgrund der Abnahme des Coulomb-Integrals  $J$ , so daß insgesamt eine hypsochrome Verschiebung mit wachsendem  $n$  resultiert. Bei den übrigen Reihen ist aufgrund des weniger stark ausgeprägten Charge-Transfers das Coulomb-Integral vom Betrag her sehr viel kleiner, so daß dessen Abnahme nicht mehr einen hypsochromen Shift des langwelligen Absorptionsmaximums zur Folge hat, sondern vom bathochromen Effekt, der durch die Abnahme von  $\Delta E_0$  bedingt ist, überkompensiert wird. Daher zeigen die Oligomerenreihen ***OPV[n]H***, ***OPV[n]CN*** und ***OPV[n]CHO*** bei Konjugationsverlängerung allesamt bathochrome Verschiebungen.



## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Teilbereiche gegliedert, wobei der erste Teil die Synthese und Eigenschaftsuntersuchung symmetrischer und unsymmetrischer, stilbenoider Squaraine mit ausgedehnter Konjugation (DAD-Systeme) betrifft. Im zweiten Teil der Arbeit werden als Modellverbindungen für diese Squaraine Oligo(phenylenvinylen)e mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution hergestellt. Diese homologen Reihen werden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht, wobei ein besonderes Interesse auf der UV/Vis-Spektroskopie, besonders der Lage des langwelligeren Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Acceptorstärke der Substituenten sowie der Länge des  $\pi$ -konjugierten Systems liegt. Mit Hilfe der spektroskopischen Eigenschaften der OPVs werden Rückschlüsse auf das ungewöhnliche Verhalten der Squaraine gezogen und mit semiempirischer Quantenmechanik in Zusammenhang gestellt.

### ◆ Squarainsynthesen

In dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Klassen von konjugationsverlängerten Squarainen synthetisiert: unsymmetrische und symmetrische Monosquaraine sowie Oligosquaraine mit zwei, drei oder vier Squarylium-Einheiten:

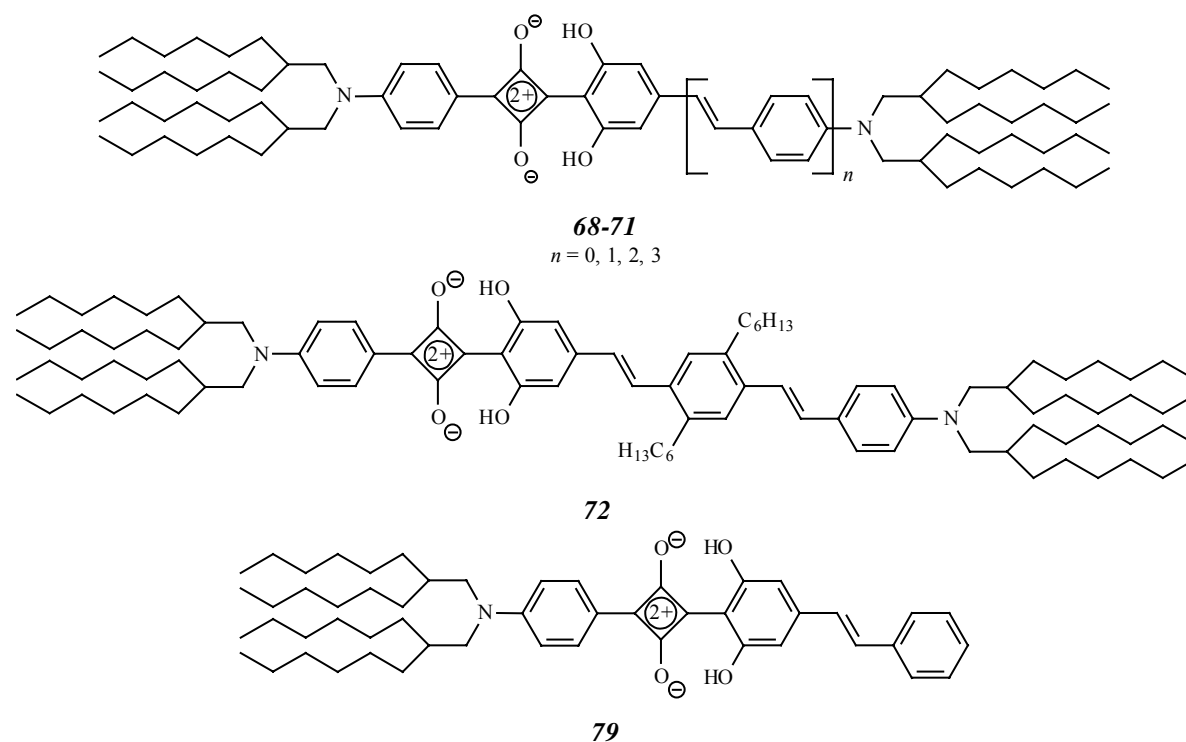


Abb. 4.1: Unsymmetrische Monosquaraine

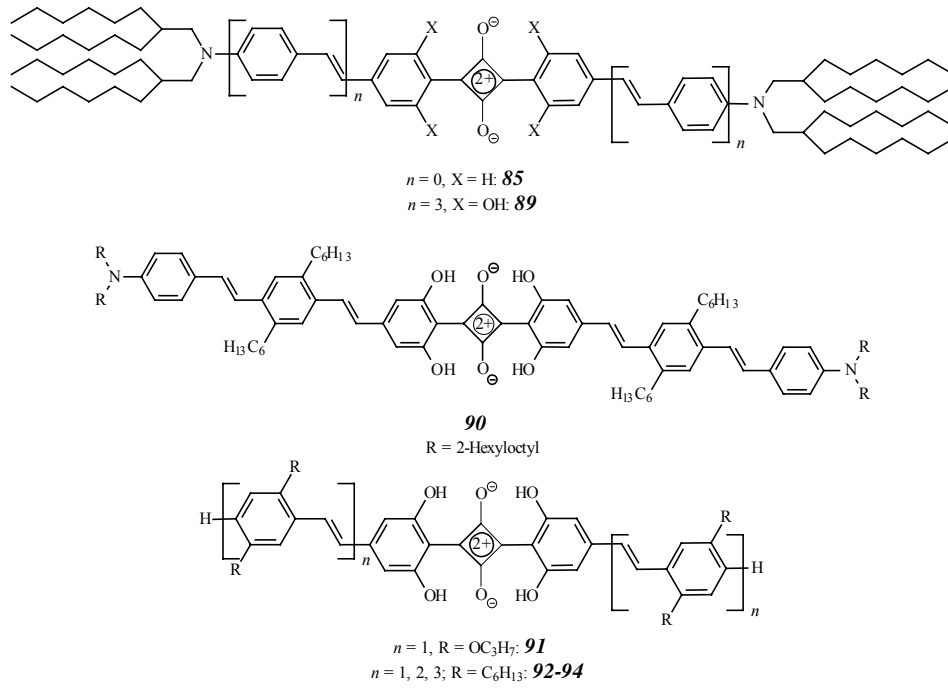


Abb. 4.2: Symmetrische Monosquaraine

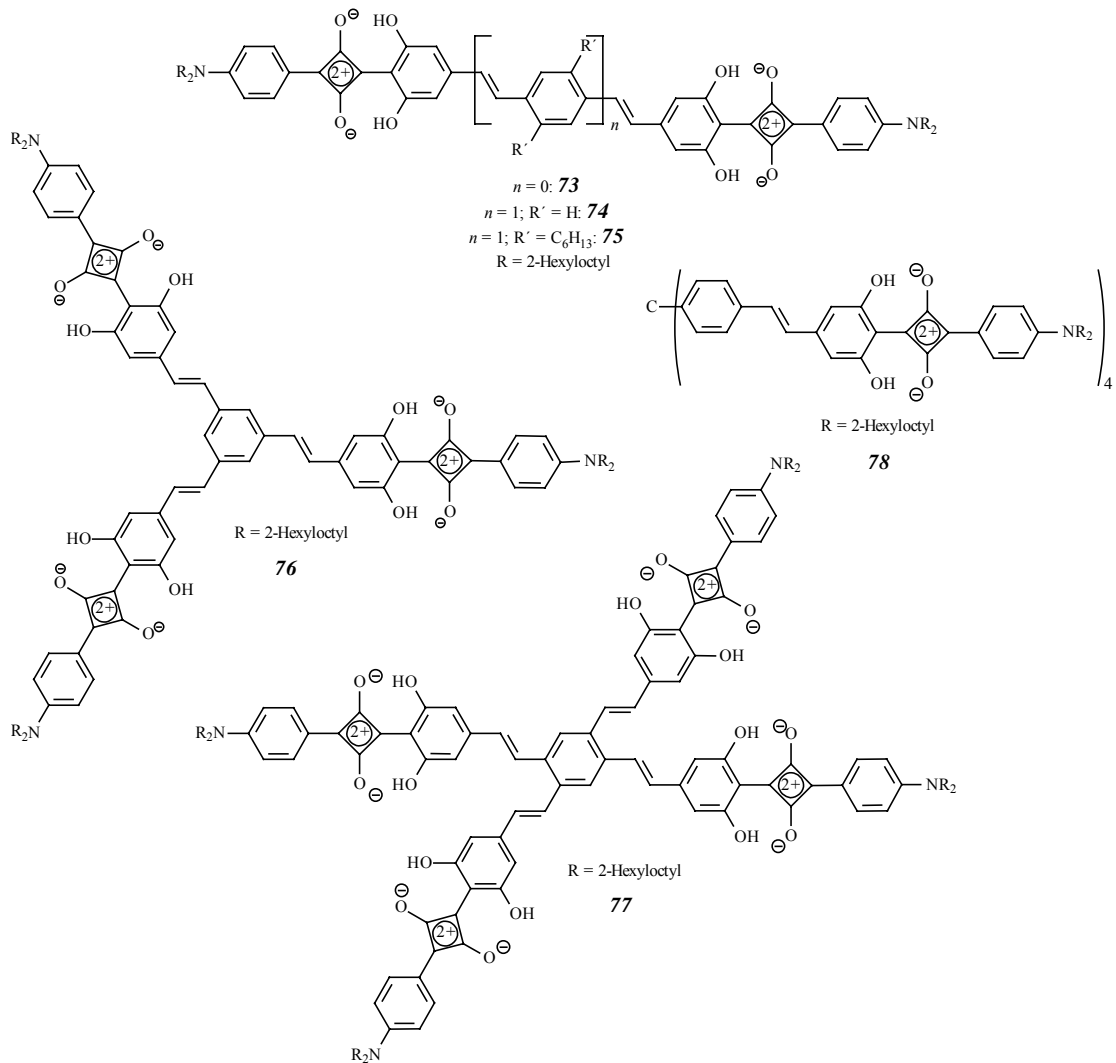


Abb. 4.3: Bis-, Tris- und Tetrakisquaraine

In den Abbildungen 4.1 - 4.3 sind die hier synthetisierten Zielstrukturen veranschaulicht. Um eine bessere Löslichkeit zu gewährleisten, tragen die meisten Verbindungen voluminöse, flexible Bis(2-hexyloctyl)amino-Reste. Teilweise konnte die Löslichkeit auch durch zusätzliche Hexylketten noch weiter verbessert werden. Der Aufbau der stilbenenoiden Resorcine, die zur Synthese der entsprechenden Squaraine benötigt werden, erfolgte fast ausschließlich über die Wittig-Horner-Reaktion mit Hilfe des Phosphonats **6**, bei dem die Hydroxygruppen bereits als Methylether geschützt sind. Die Methoxyschutzgruppen konnten nach der Doppelbindungsknüpfung auf einfache Weise mit Bortribromid abgespalten werden:

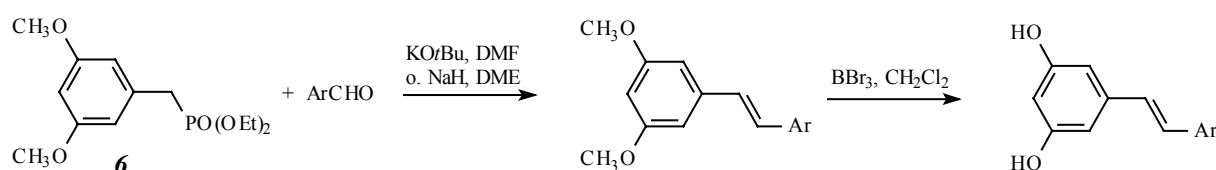


Abb. 4.4: Erzeugung der Resorcinstrukturen mit Hilfe des Phosphonats **6**

Die 3,5-Dihydroxysubstitution erhöht die Nucleophilie in der 4-Position, so daß sich die stilbenenoiden Resorcine in guten Ausbeuten mit Quadratsäure oder mit der Semiquadratsäure **66** zu den gewünschten Squarainen kondensieren ließen. Hierbei wurde nach der bewährten Methode von Ziegenbein und Sprenger<sup>[67]</sup> verfahren:

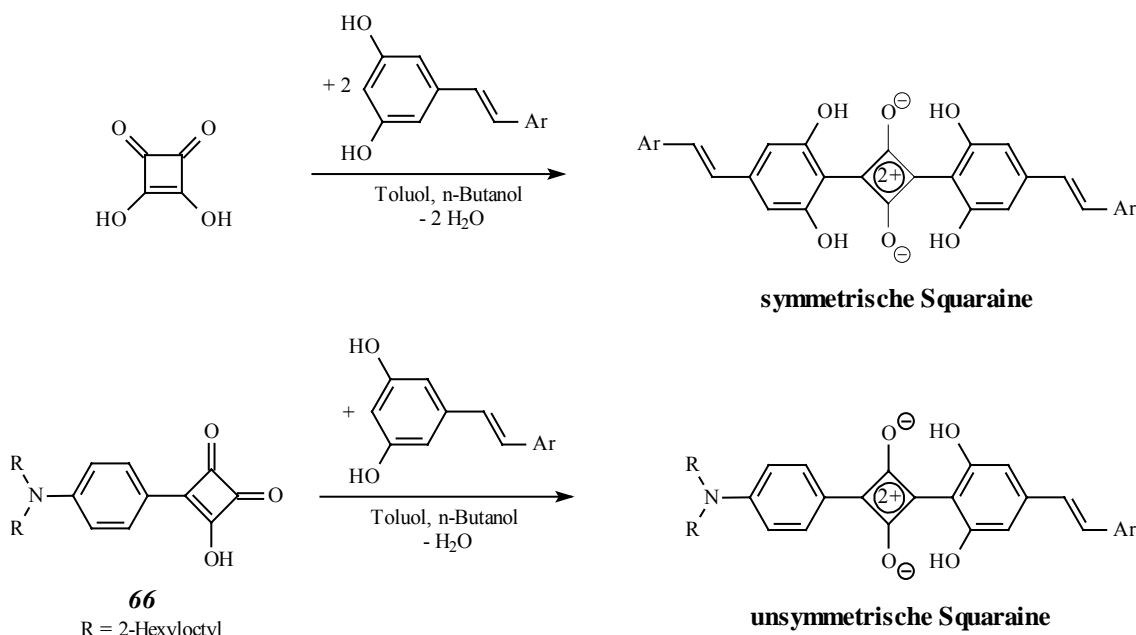
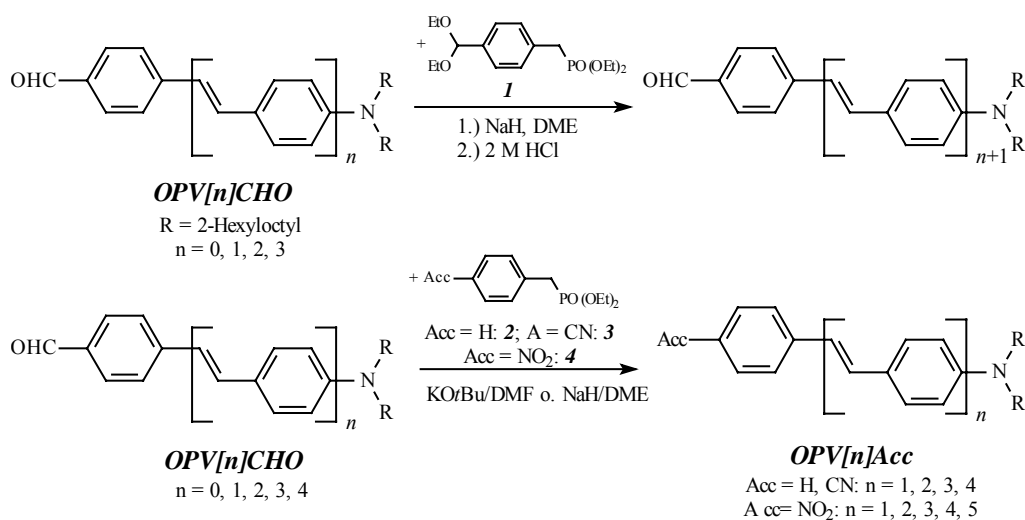


Abb. 4.5: Kondensationsreaktion zur Herstellung der symmetrischen und unsymmetrischen Squaraine

### ◆ Synthese der Oligo(phenylenvinylene)

Ausgangspunkt für die Herstellung der D-A-substituierten OPVs war der Aldehyd *OPV[0]CHO*. In einer stereoselektiven Wittig-Horner-Olefinierung kombiniert mit einer einfachen Schutzgruppentechnik wurde dieser mit dem als Verlängerungsbaustein dienenden Phosphonat **1** sukzessive zu den um ein bis vier Styryleinheiten verlängerten Aldehyden *OPV[n]CHO* ( $n = 1 - 4$ ) umgesetzt. Mit den Aldehyden konnten unter Zuhilfenahme der Phosphonate **2-4** die gewünschten Zielverbindungen synthetisiert werden:



**Abb. 4.6:** Konvergente, stereoselektive Synthesestrategie zur Herstellung der DA-OPVs

Wie schon bei den Squarainen wurden zur Löslichkeitsvermittlung lange, verzweigte Alkylreste am terminalen Aminosubstituenten eingeführt. Die Verbindungen *OPV[n]Acc* konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten und mit großer Stereoselektivität hergestellt werden. Mögliche *cis*-konfigurierte Isomere liegen unter der NMR-Nachweisgrenze (3-5 %).

### ◆ Eigenschaftsuntersuchungen der Squaraine

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten Squarainen handelt es sich um tieffarbige Verbindungen, die sich durch hohe Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{\text{max}} > 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und langwellige Absorptionsmaxima (bis weit ins nahe Infrarot) auszeichnen. Vornehmliches Interesse gilt dem UV/Vis-Verhalten der Squaraine in Abhängigkeit von der Länge des konjugierten  $\pi$ -Systems, das als Substituent an der zentralen Squarylium-Einheit angebracht ist. Erstaunlicherweise zeigte eine Reihe stilbenoider Squaraine mit terminaler Dialkylaminosubstitution, daß sich das langwellige Absorptionsmaximum zunächst

bathochrom und dann wieder hypsochrom verschiebt (vgl. Kap. 1.5, Abb. 1.8). Durch die Synthese des Squarains **89** konnte die hypsochrome Verschiebung bei weiterer Konjugationsverlängerung als Trend festgelegt werden. Auch die analoge Reihe stilbenoider, unsymmetrischer Squaraine **68-71** bestätigte diesen Effekt. Es konnte gezeigt werden, daß bei einer Protonierung der Squaraine der Donor-Acceptor-Donor-Charakter aufgehoben wird, so daß man wieder einen monotonen Anstieg des Absorptionsmaximums mit wachsender Anzahl konjugierter Einheiten erhält. Eine bathochrome Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  bei ausgedehnter Konjugation wurde schließlich auch bei den symmetrischen Squarainen **92-94** beobachtet, die anstelle der terminalen Dialkylaminosubstituenten nun Hexylseitenketten besitzen. Dort ist der Charge-Transfer-Charakter aufgrund der fehlenden Donorwirkung des Aminosubstituenten so weit herabgesetzt, daß der Konjugationseffekt überwiegt und das Absorptionsmaximum einem Grenzwert entgegenstrebt.

Mit Hilfe der Semiquadratsäure **66** war es auf einfache Weise möglich, eine Reihe von Bis-, Tris- und Tetrakisresorcinen mit stilbenoidem Grundkörper zu den neuartigen Oligosquarainen **73-78** zu kondensieren. Diese Verbindungen zeigen ebenfalls eine starke Abhängigkeit des langwelligen Absorptionsmaximums von der Art des konjugierten  $\pi$ -Systems. Hierbei spielt das Bissquarain **73** eine herausragende Rolle, es weist das langwelligste Absorptionsmaximum der untersuchten Oligosquaraine auf und erfährt als einziges eine hypsochrome Verschiebung bei Protonierung. Offensichtlich intensiviert die Nähe der beiden Squarylium-Einheiten die Acceptorstärke der Verbindung, so daß ein stärkerer Charge-Transfer resultiert, der zu einem bathochromen Shift führt. Die Extinktionskoeffizienten der Tris- und Tetrakisquaraine liegen zwischen  $4.0$  und  $8.0 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , was diese photoleitenden Verbindungen u.a. für einen Einsatz auf dem Gebiet der Halbleiterlaser-Technik interessant macht.

#### ◆ Eigenschaftsuntersuchungen der OPVs

Die Oligomerenreihen **OPV[n]Acc** zeigen ein Absorptionsverhalten, daß stark von der Art des vorhandenen Acceptors abhängt. Während die Reihen **OPV[n]H** und **OPV[n]CN** die erwartete bathochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums mit wachsendem  $n$  aufweisen, ist  $\lambda_{\max}$  in der Reihe **OPV[n]CHO** überraschenderweise nahezu unabhängig von  $n$ ; die Verbindungen **OPV[n]NO<sub>2</sub>** zeigen sogar einen völlig unerwarteten hypsochromen Shift bei Konjugationsverlängerung. Alle vier Reihen konvergieren gegen

einen gemeinsamen Grenzwert  $\lambda_\infty$ . Um diese Effekte zu erklären, wurden die Energiewerte der Elektronenübergänge  $E_{DA}(n)$  in zwei Anteile zerlegt. Der erste Anteil  $E_D(n)$  beschreibt das Absorptionsverhalten der rein donorsubstituierten Reihe **OPV[n]H**, also die monotone Abnahme der Anregungsenergie mit wachsendem  $n$  (Konjugationseffekt). Der zweite Anteil  $\Delta E_{DA}(n)$  berücksichtigt den durch die Acceptorgruppe induzierten intramolekularen Charge-Transfer und kann als eine Art Korrekturterm angesehen werden. Beide Terme können durch  $e$ -Funktionen beschrieben werden, so daß sich das Verhalten der Oligomerenreihen mit den Gleichungen (4) und (6) beschreiben läßt:

$$E_{DA}(n) = E_D(n) - \Delta E_{DA}(n) \quad (4)$$

$$E_{DA}(n) = E_\infty + [E_D(1) - E_\infty] \cdot e^{-a(n-1)} - [E_D(1) - E_{DA}(1)] \cdot e^{-\Delta a(n-1)} \quad (6)$$

Es konnte gezeigt werden, daß die Größe des Charge-Transfer-Korrekturterms  $\Delta E_{DA}(n)$  letztendlich das Absorptionsverhalten bestimmt und im Falle der nitrosubstituierten Verbindungen **OPV[n]NO<sub>2</sub>** zu einem hypsochromen Shift des langwelligen Absorptionsmaximums führt. Das Verhalten dieser Reihe steht damit im direkten Zusammenhang mit der hypsochromen Verschiebung in der Reihe der Squaraine **69-71** und **87-89**. Die zentrale Squarylium-Einheit dieser Verbindungen wirkt als starker Elektronenacceptor, was zur Folge hat, daß der Korrekturterm  $\Delta E_{DA}(n)$  dominiert und insgesamt ein hypsochromer Shift resultiert.

Die mit der INDO/S-Methode berechneten Grenzorbitale der Verbindungen **OPV[n]**, **OPV[n]CN** und **OPV[n]NO<sub>2</sub>** bestätigten, daß sich die Elektronendichten beim HOMO → LUMO-Übergang mit wachsendem  $n$  für die Reihe **OPV[n]NO<sub>2</sub>** am stärksten verschieben. Gleichzeitig nimmt der HOMO → LUMO-Anteil des langwelligen Elektronenübergangs mit Verlängerung der Konjugation schnell ab und es mischen sich zunehmend die Übergänge NHOMO → LUMO, HOMO → NLUMO und NHOMO → NLUMO ein. Die Korrelation des prozentualen Anteils des HOMO → LUMO-Übergangs mit dem ICT-Korrekturterm  $\Delta E_{DA}(n)$  ergab einen einfachen Zusammenhang:  $\Delta E_{DA}(n)$  ist umso größer, je größer der HOMO → LUMO-Anteil des langwelligen Elektronenübergangs ist. Die semiempirische Quantenmechanik konnte also den experimentell gefundenen Trend bestätigen.

EOAM-Messungen der Verbindungen **OPV[n]NO<sub>2</sub>** ( $n = 1-3$ ) lieferten überraschenderweise eine Abnahme des Grundzustanddipolmoments  $\mu_g$  mit wachsendem  $n$ , die Dipolmomente des

angeregten Zustands  $\mu_a$  sind wesentlich höher und durchlaufen für das **OPV[2]NO<sub>2</sub>** ein Maximum. Letzteres kann mit dem Einmischen der Übergänge NHOMO  $\rightarrow$  LUMO und HOMO  $\rightarrow$  NLUMO erklärt werden, was dazu führt, daß bei großem D-A-Abstand  $\mu_a$  kleiner wird. Die Berechnung des von Wortmann eingeführten Resonanzparameters  $c^2$  [107] zeigte, daß die zwitterionische Resonanzstruktur unabhängig von der Länge des Systems nur mit ca. 10 % am Grundzustand beteiligt ist. Da die OPVs aromatische Teilstrukturen in der  $\pi$ -Brücke enthalten, die selbst einen Bindungslängenausgleich anstreben, kann das Modell der Bindungslängenalternanz [20] zur Beschreibung D-A-substituierter  $\pi$ -Verbindungen für die in dieser Arbeit untersuchten OPVs nur bedingt angewendet werden.

#### ◆ Resümee und Ausblick

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften besitzen die in dieser Arbeit synthetisierten Substanzen ein erhebliches Potential für materialwissenschaftliche Anwendungen. Die verschiedenen stilbenoiden Squaraine sollten sich aufgrund ihrer intensiven Absorptionen bis in den NIR-Bereich als Farbstoffe für das Gebiet der Halbleiter-Laser eignen, die bei ca. 800 nm emittieren. Die gefundenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sollten es in Zukunft ermöglichen, maßgeschneidert Squaraine mit gewünschten spektroskopischen Eigenschaften herzustellen. Durch die Synthese der sternförmigen Oligosquaraine wurde eine völlig neuartige Verbindungsklasse erschlossen, die sich auch auf andere Grundkörper übertragen ließe, so daß man z.B. stilbenoide Squarain-Dendrimere synthetisieren könnte.

Die Eigenschaftsuntersuchungen an den  $\pi$ -konjugierten Oligomeren **OPV[n]Acc** konnten zur Aufklärung des ungewöhnlichen spektroskopischen Verhaltens der Squaraine beitragen. Es wurde ein mathematischer Ansatz entwickelt, der das Absorptionsverhalten D-A-substituierter Oligo(phenylenvinyl)en exakt beschreiben kann. Semiempirische Rechnungen und EOAM-Messungen an diesen Verbindungen bestätigten die experimentell gefundenen Trends. Da DA-OPVs vor allem für die nichtlineare Optik (NLO) von großem Interesse sind, tragen die experimentellen und theoretischen Erkenntnisse dieser Arbeit dazu bei, zukünftige NLO-Chromophore besser optimieren zu können. Um die Theorie weiter vertiefen zu können, werden aber noch andere Reihen  $\pi$ -konjugierter Verbindungen hergestellt und untersucht werden müssen. Dazu müssen neue Acceptorgruppen eingeführt und konjugierte Brücken verwendet werden, deren  $\pi$ -Elektronensystem leichter polarisiert werden kann (z.B. Thiophen- oder Thiazoleinheiten).

## 5. Experimenteller Teil

### Allgemeines

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

<b>IR-Spektren / FT-IR-Spektren</b>	Beckman AccuLab 4 / Perkin-Elmer Spectrum GX als KBr-Preßling oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten
<b>NMR-Spektren</b>	Bruker AC200, AM400 und Avance 600 als Lösungsmittel dienten $\text{CDCl}_3$ , $\text{DMSO-d}_6$ , Aceton- $\text{d}_6$ , $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ und Tetrachlorethan- $\text{d}_2$
<b>FD-Massenspektren</b>	Finnigan MAT 95 Emitterheizrate 10mA/min, Saugspannung 3 bzw. 4 kV, Beschleunigungsspannung 5 kV
<b>EI-Massenspektren</b>	Varian MAT CH7A 70 eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß
<b>MALDI-TOF-Massenspektren</b>	Micromass TOF spec E
<b>UV/Vis-Spektren</b>	Zeiss MCS 320/340 Diodenarray- Spektrometer
<b>Fluoreszenzspektren</b>	Perkin-Elmer LS 50B-Spektrometer

Die Schmelzpunkte wurden an einer elektrisch beheizten Büchi-Schmelzpunktapparatur gemessen und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt. Für die säulenchromatographische Trennung wurde Kieselgel der Firma Merck (60, 70-230 mesh ASTM) verwendet.

Die im folgenden verwendete Numerierung der Verbindungen entspricht nicht in allen Fällen der IUPAC-Nomenklatur und dient ausschließlich der Zuordnung der NMR-Daten.



## 5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 5.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Bouveault-Reaktion

1 Äquivalent Bromaromat wird unter Argonatmosphäre in wasserfreiem Diethylether oder THF gelöst und auf - 10 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 1.5 Äquivalente einer 2.7 M n-Butyllithium-Lösung (in Hexan) durch ein Septum zugegeben. Man rührt das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei -10 °C und spritzt dann 2.5 Äquivalente getrocknetes DMF hinzu. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird durch Zugabe von 6 N HCl abgebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

### 5.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Horner-Reaktion

**Variante A:** mit KO $t$ Bu als Base und DMF oder THF als Lösungsmittel

Äquimolare Mengen des entsprechenden Aldehyds und des Phosphonesters werden in wasserfreiem DMF bzw. THF gelöst und tropfenweise in eine Lösung von KO $t$ Bu (2,5-facher Überschuß) in DMF bzw. THF eingetropft. Man rührt anschließend bei Raumtemperatur, bis die Reaktion beendet ist. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen und die wäßrige Phase dreimal mit Dichlormethan oder Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt.

**Variante B:** mit NaH als Base und DME als Lösungsmittel

Zu einer Suspension aus NaH (60 % in Paraffin, 2,5-facher Überschuß) und wasserfreiem DME tropft man zunächst eine Lösung des entsprechenden Phosphonesters in DME zu. Nach beendeter Zugabe wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und der Aldehyd, ebenfalls gelöst in wasserfreiem DME, tropfenweise zugegeben. Man läßt bei Raumtemperatur rühren, gegebenenfalls muß die Reaktionsmischung zur Vervollständigung des Umsatzes refluxiert werden. Nach vorsichtigem Quenchen mit Wasser erfolgt die weitere Aufarbeitung analog zu Variante A.

### 5.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Methyletherspaltung mit Bortribromid

Der Arylmethylether wird unter Argonatmosphäre in wasserfreiem Dichlormethan gelöst und bei - 20 °C (Eis/Kochsalz-Kühlung) tropfenweise mit einer BBr<sub>3</sub>-Lösung (1 M in Hexan) versetzt. Pro Methoxysubstituent wird dabei ein 2.5-facher Überschuß an BBr<sub>3</sub> verwendet. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt dann mehrere Stunden bei Raumtemperatur. In manchen Fällen muß die Reaktionsmischung für einige Stunden unter Rückfluß gekocht werden. Nach beendeter Reaktion wird vorsichtig mit Wasser gequench und mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert. Man extrahiert die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

### 5.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Palladium-katalysierte Allyletherspaltung

Der Allylether wird in wasserfreiem THF gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> versetzt (0.01 Äquivalente pro Allyloxyfunktion). Nach fünf Minuten werden 2 Äquivalente NaBH<sub>4</sub> pro Allyloxyfunktion hinzugegeben. Anschließend wird bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Zugabe von 2 M HCl. Man extrahiert mit Dichlormethan, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

### 5.1.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Squaraine

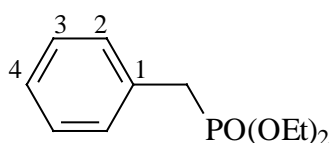
Quadratsäure (zur Synthese der unsymmetrischen Squaraine Semiquadratsäure) und das entsprechende Resorcin (oder Dialkylanilin) werden in einem Toluol/n-Butanol-Gemisch vom Verhältnis 3:1 unter Rückfluß gekocht. Entstehendes Kondensationswasser wird durch ein mit Natriumsulfat gefülltes Filterpapier zwischen Reaktionskolben und Rückflußkühler aufgefangen. Der Reaktionsverlauf wird alle 30 Minuten durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion engt man die Reaktionslösung im Vakuum bis zur Trockene ein.

## 5.2 Synthese der Oligo(phenylenvinyl)en OPV[n]Acc

### 5.2.1 Synthese der Phosphonate

Das Phosphonat **1** wird in einer dreistufigen Synthese ausgehend von 4-(Diethoxymethyl)benzaldehyd <sup>[40]</sup>, das Phosphonat **3** aus 4-Cyanobenzylbromid und Triethylphosphit <sup>[41]</sup> gemäß der Literatur hergestellt.

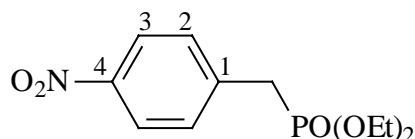
#### 5.2.1.1 Benzylphosphonsäurediethylester **2** <sup>[114]</sup>



10.0 g Benzylbromid (58 mmol) werden zusammen mit 97 g Triethylphosphit (58 mmol) 2 h bei 160 °C gekocht. Bei der Reaktion entstehendes Bromethan wird über einen Liebig-Kühler abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Vakuumdestillation. Ausbeute: 8.3 g (62 %, Lit.: 95 %) einer klaren Flüssigkeit; Sdp.: 155-165 °C bei 10 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 1.97 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 3.12 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 22.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>P); 3.96 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>); 7.25 (m, 5 H, arom. H).

#### 5.2.1.2 4-Nitrobenzylphosphonsäurediethylester **4** <sup>[115]</sup>



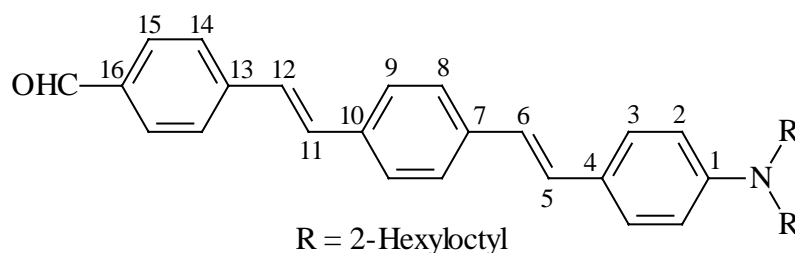
10.0 g 4-Nitrobenzylbromid (46 mmol) und 7.7 g Triethylphosphit (46 mmol) werden 2 h bei 160 °C erhitzt. Bei der Reaktion entstehendes Bromethan wird über einen Liebig-Kühler abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Essigester). Ausbeute: 11.7 g (93 %, Lit.: 84 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 1.22 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 3.20 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 22.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>P); 4.00 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>); 7.43 (dd, 2 H, 2-H); 8.13 (d, 2 H, 3-H).

## 5.2.2 Formylsubstituierte Systeme OPV[n]CHO

Über die Synthese von 4-[N,N-Bis(2-hexyloctyl)amino]-benzaldehyd **OPV[0]CHO** und 4-((*E*)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)benzaldehyd **OPV[1]CHO** ist bereits an anderer Stelle berichtet worden <sup>[43]</sup>.

### 5.2.2.1 4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}benzaldehyd OPV[2]CHO

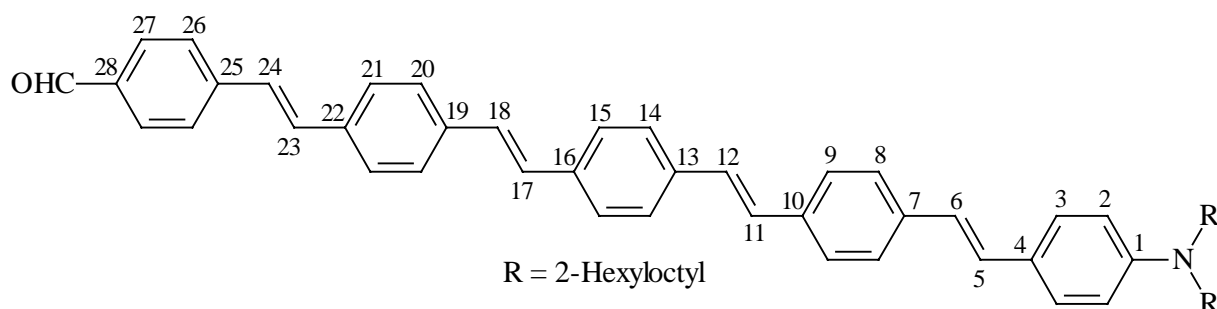


Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Horner-Reaktion, 5.1.2, Variante A. Vor der Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit 2 M HCl angesäuert. Ansatz: 8.0 g **OPV[1]CHO** (13.0 mmol), 4.3 g Phosphonat **I** (13.0 mmol), 3.6 g KO*t*Bu (32.5 mmol), 250 ml getrocknetes DMF. Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Essigester, Ausbeute: 7.2 g (77 %) orangefarbene Kristalle. Smp.: 95-98 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.87 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 2 H, CH); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 6-H); 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 5-H); 7.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 1 H, 12-H); 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 1 H, 11-H); 7.36 (d, 2 H, 3-H); 7.47 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 7.63 (d, 2 H, 14-H); 7.84 (d, 2 H, 15-H); 9.97 (s, 1 H, CHO). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.0 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.4, 29.7, 31.6, 31.8 (20 C, CH<sub>2</sub>); 35.6 (2 C, CH); 56.6 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 112.8 (2 C, C-2); 122.9 (1 C, C-6); 124.3 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 126.2, 126.7, 127.1 (6 C, C-8, C-9, C-14); 126.3 (1 C, C-12); 127.6 (2 C, C-3); 129.6 (1 C, C-5); 130.1 (2 C, C-15); 132.0 (1 C, C-11); 134.6 (1 C<sub>q</sub>, C-16); 135.2 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 138.8 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 143.6 (1 C<sub>q</sub>, C-13); 148.3 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 191.3 (1 C, CHO). - MS (FD): m/z (%) = 720 (17), 719 (58), 718 (100) [M<sup>+</sup>]. - IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2840, 1680, 1595, 1575, 1510, 1455, 1295, 1200, 1180, 1170, 1160, 960, 825. - EA (C<sub>51</sub>H<sub>75</sub>NO, 718.16): ber. C 85.30 H 10.53; gef. C 85.29 H 10.51. - UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 430 nm; log ε = 4.67.



### 5.2.2.3 4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[4-((E)-2-[4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl]ethenyl)phenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl}ethenyl)benzaldehyd OPV[4]CHO

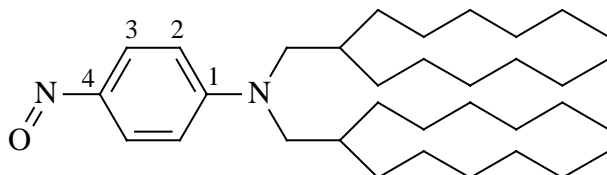


Allgemeine Arbeitsvorschrift 5.1.2, Variante A. Vor der Aufarbeitung wird mit 2 M HCl angesäuert. Ansatz: 1.0 g **OPV[3]CHO** (1.2 mmol), 396 mg Diethyl 4-(diethoxymethyl)benzylphosphonat **I** (1.2 mmol), 342 mg KO<sup>t</sup>Bu (3.0 mmol), 50 ml getrocknetes THF. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 25 cm, Dichlormethan). Ausbeute: 685 mg (62 %) orangefarbene Kristalle, Smp.: 190-195 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (10 mg in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.87 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.24 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.83 (m, 2 H, CH); 3.20 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.61 (d, 2 H, 2-H); 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 1 H, 6-H); 7.03, 7.09, 7.12, 7.24 (m, 7 H, 5-H, 11-H, 12-H, 17-H, 18-H, 23-H, 24-H); 7.35 (d, 2 H, 3-H); 7.45 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 7.50, 7.52 (2 s, 8 H, 14-H, 15-H, 20-H, 21-H); 7.64 (d, 2 H, 26-H); 7.85 (d, 2 H, 27-H); 9.97 (s, 1 H, CHO). - **<sup>13</sup>C-NMR** ist aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht meßbar. - **MS** (FD): m/z (%) = 925 (10), 924 (31), 923 (100), 922 (97) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1685, 1600, 1590, 1575, 1510, 1460, 1180, 1170, 960, 835. - **EA** (C<sub>67</sub>H<sub>87</sub>NO, 922.44): ber. C 87.24 H 9.51 N 1.52; gef. C 87.18 H 9.38 N 1.69. - **UV-VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 430 nm; log ε = 4.93.

### 5.2.3 Nitrosubstituierte Systeme OPV[n]NO<sub>2</sub>

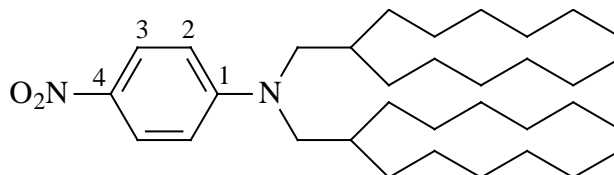
#### 5.2.3.1 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-nitrosoanilin **5**



Man löst 500 mg N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin **OPV[0]H** (1.0 mmol) in 10 ml Dioxan und gibt unter Eiskühlung eine eisgekühlte Natriumnitrit-Lösung aus 80 mg Natriumnitrit (1.2 mmol), gelöst in einem Dioxan/Wasser-Gemisch vom Verhältnis 5:1, hinzu. Das Hydrochlorid der Nitrosoverbindung fällt dabei als gelber Feststoff aus. Man läßt noch 30 Minuten Rühren, neutralisiert mit Natriumcarbonat-Lösung und extrahiert noch zweimal mit Diethylether. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt eine tiefgrüne Flüssigkeit, die über Kieselgel (8 · 10 cm, Petrolether/Diethylether 15:1) gereinigt wird. Man erhält 364 mg einer tiefgrünen, viskosen Substanz (69 %).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 515 (24) [ $M^+$ ]; 331.3 (24) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ]; 148.9 (32) [ $M^+ - 2 C_{13}H_{27}$ ]. -  **$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.85 (t, 12 H,  $CH_3$ ); 1.24 (m, 40 H,  $CH_2$ ); 1.87 (m, 2 H, CH); 3.35 (d, 4 H,  $NCH_2$ ); 6.63 (m, 2 H, 2-H). -  **$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 50.3 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4 C,  $CH_3$ ); 22.6, 26.4, 29.7, 31.5, 31.7 (20 C,  $CH_2$ ); 36.1 (2 C, CH); 57.0 (2 C,  $NCH_2$ ); 110.9 (2 C, C-2); 154.2 (1  $C_q$ , C-1); 162.8 (1  $C_q$ , C-4). - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2940  $cm^{-1}$ , 2900, 2840, 1590, 1505, 1455, 1380, 1300, 1210, 1100, 990, 815. - **EA** ( $C_{34}H_{62}N_2O$ , 514.88): ber. C 79.31 H 12.14 N 5.44; gef. C 78.98 H 12.23 N 5.50

### 5.2.3.2 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-nitroanilin OPV[0]NO<sub>2</sub>

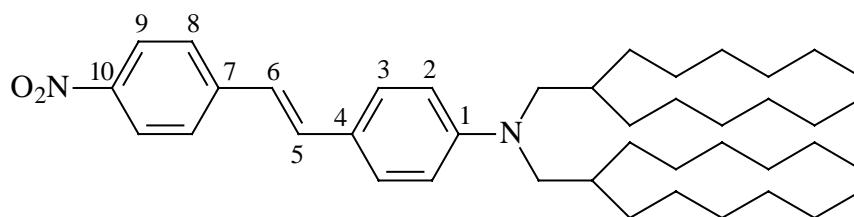


173 mg *m*-Chlorperbenzoesäure (0.70 mmol) werden innerhalb von 15 Minuten unter Rühren zu einer Lösung aus 300 mg N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-nitrosoanilin (0.58 mmol) in 15 ml Chloroform gegeben. Nach weiteren 30 Minuten extrahiert man mit wässriger NaOH-Lösung, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die weitere Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Petrolether/Diethylether 10:1). Man erhält 220 mg (71 %) eines gelben Öls, das teilweise auskristallisiert.

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.85 (t, 12 H,  $CH_3$ ); 1.24 (m, 40 H,  $CH_2$ ); 1.82 (m, 2 H, CH); 3.28 (d, 4 H,  $NCH_2$ ); 6.55 (d, 2 H, 2-H); 8.06 (d, 2 H, 3-H). -  **$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 50.3 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4 C,  $CH_3$ ); 22.6, 26.4, 29.7, 31.5, 31.8 (20 C,  $CH_2$ ); 35.6 (2 C, CH); 56.8 (2

C, NCH<sub>2</sub>); 110.9 (2 C, C-2); 126.2 (2 C, C-3); 136.3 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 152.9 (1 C<sub>q</sub>, C-1). - **MS** (ED): m/z (%) = 531 (3), 530 (7) [M<sup>+</sup>]; 348 (24), 347 (100) [(M-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>)<sup>+</sup>]; 166 (4), 165 (35) [(M-2 C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>)<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2900, 2840, 1585, 1500, 1480, 1450, 1365, 1305, 1230, 1195, 1110, 990, 820, 750. - **EA** (C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 530.88): ber. C 76.92 H 11.77 N 5.28; gef. C 77.01 H 11.69 N 5.25. - **UV-VIS** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 408 nm; log  $\epsilon$  = 4.38.

### 5.2.3.3 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-[(E)-2-(4-nitrophenyl)ethenyl]anilin OPV[1]NO<sub>2</sub>

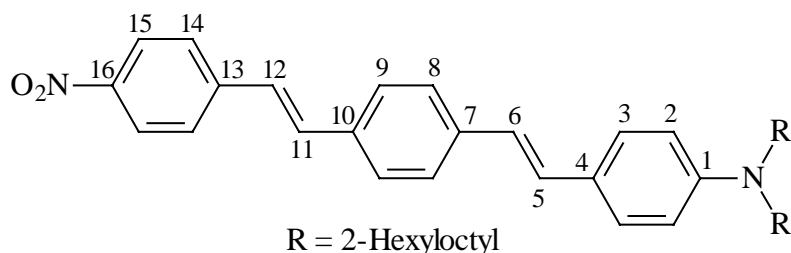


Gemäß 5.1.2, Variante A. Ansatz: 1.1 g **OPV[0]CHO** (2.1 mmol), 583 mg Diethyl 4-nitrobenzylphosphonat **4** (2.1 mmol), 600 mg KO<sup>t</sup>Bu (5.3 mmol), 100 ml getrocknetes DMF. Beim Gießen des Reaktionsgemisches auf Eis fallen rote Kristalle aus, die aus Ethanol umkristallisiert werden. Ausbeute: 880 mg (65 %) rote Kristalle; Smp.: 60-62 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.24 (s, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.83 (s, 2 H, CH); 3.23 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, 6-H); 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, 5-H); 7.38 (d, 2 H, 3-H); 7.52 (d, 2 H, 8-H); 8.15 (d, 2 H, 9-H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.5, 29.8, 31.7, 31.8 (20 C, CH<sub>2</sub>); 35.6 (2 C, CH); 56.6 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 112.7 (2 C, C-2); 120.9 (1 C, C-6); 123.3 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 124.2 (2 C, C-9); 125.9 (2 C, C-8); 128.4 (2 C, C-3); 133.9 (1 C, C-5); 145.3 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 145.8 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 149.1 (1 C<sub>q</sub>, C-1). - **MS** (FD): m/z (%) = 634 (50), 633 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2840, 1600, 1575, 1505, 1460, 1450, 1370, 1330, 1180, 1100, 960, 830, 800. - **EA** (C<sub>42</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 633.02): ber. C 79.69 H 10.83 N 4.43; gef. C 80.02 H 10.66 N 4.18. - **UV-VIS** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 461 nm; log  $\epsilon$  = 4.46.



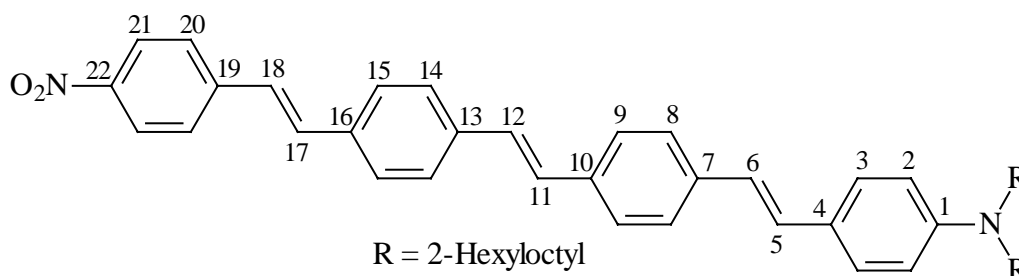
### 5.2.3.4 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-nitrophenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)anilin OPV[2]NO<sub>2</sub>



Analog Arbeitsvorschrift 5.1.2, Variante B. Ansatz: 400 mg **OPV[1]CHO** (0.65 mmol), 178 mg Diethyl 4-nitrobenzylphosphonat **4** (0.65 mmol), 260 mg Natriumhydrid (60 % in Paraffin, 6.5 mmol), 50 ml getrocknetes DME. Man kocht zwei Stunden unter Rückfluß. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Dichlormethan). Ausbeute: 450 mg (94 %) orangefarbene Kristalle; Smp.: 92-94 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.88 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (s, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (s, 2 H, CH); 3.22 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 6-H); 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 5-H); 7.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 12-H); 7.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 11-H); 7.37 (d, 2 H, 3-H); 7.48 (s, 4 H, 8-H, 9-H); 7.61 (d, 2 H, 14-H); 8.20 (d, 2 H, 15-H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.0 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 27.1, 29.8, 31.7, 31.8 (20 C, CH<sub>2</sub>); 35.6 (2 C, CH); 56.7 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 112.8 (2 C, C-2); 122.9 (1 C, C-6); 124.1 (2 C, C-15); 124.3 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 125.3 (1 C, C-12); 126.3 (2 C, C-8); 126.7 (2 C, C-14); 127.4 (2 C, C-9); 127.7 (2 C, C-3); 129.9 (1 C, C-5); 133.2 (1 C, C-11); 134.2 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 139.2 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 144.1 (1 C<sub>q</sub>, C-13); 146.6 (1 C<sub>q</sub>, C-16); 148.3 (1 C<sub>q</sub>, C-1). - MS (FD): m/z (%) = 737 (15), 736 (54), 735 (100) [M<sup>+</sup>]. - IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1600, 1580, 1515, 1460, 1340, 1185, 1175, 1110, 965, 845. - EA (C<sub>50</sub>H<sub>74</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 735.15): ber. C 81.69 H 10.15 N 3.81; gef. C 81.68 H 10.03 N 3.66. - UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 450 nm; log ε = 4.55.

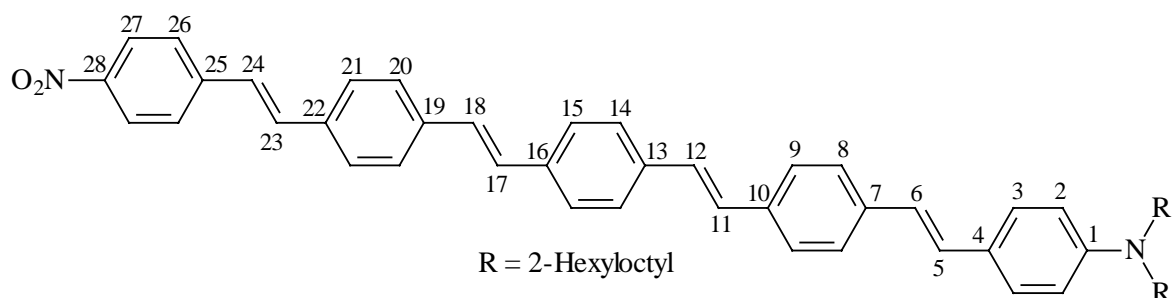
### 5.2.3.5 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-nitrophenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}anilin OPV[3]NO<sub>2</sub>



Gemäß 5.1.2, Variante A. Ansatz: 500 mg **OPV[2]CHO** (0.70 mmol), 190 mg Diethyl 4-nitrobenzylphosphonat **4** (0.70 mmol), 195 mg KO<sup>t</sup>Bu (1.7 mmol), 50 ml getrocknetes DMF. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 20 cm, Toluol/Petrolether 1:2) gereinigt. Ausbeute: 140 mg (24 %) rotes, viskoses Wachs.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.87 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.24 (m, 40H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 2 H, CH); 3.23 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.3 Hz, 1 H, 6-H); 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.3 Hz, 1 H, 5-H); 7.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.3 Hz, 1 H, 12-H); 7.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.3 Hz, 1 H, 18-H); 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.3 Hz, 1 H, 11-H); 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.3 Hz, 1 H, 17-H); 7.36 (d, 2 H, 3-H); 7.46 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 7.52 (s, 4 H, 14-H, 15-H); 7.61 (d, 2 H, 20-H); 8.20 (d, 2 H, 21-H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.0 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.5, 29.8, 31.7, 31.8 (20 C, CH<sub>2</sub>); 35.6 (2 C, CH); 56.6 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 112.8 (2 C, C-2); 123.1 (1 C, C-6); 124.1 (2 C, C-21); 124.4 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 125.8 (1 C, C-18); 126.2 (2 C, C-8); 126.7 (2 C, C-20); 126.8 (4 C, C-9, C-14); 127.0 (1 C, C-12); 127.3 (2 C, C-15); 127.5 (2 C, C-3); 129.2 (1 C, C-5); 129.3 (1 C, C-11); 132.9 (1 C, C-17); 135.2 (2 C<sub>q</sub>, C-10, C-16); 138.2 (2 C<sub>q</sub>, C-7, C-13); 143.9 (1 C<sub>q</sub>, C-19); 146.7 (1 C<sub>q</sub>, C-22); 148.3 (1 C<sub>q</sub>, C-1). - **MS** (FD): m/z (%) = 839 (18), 838 (39), 837 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2840, 1590, 1575, 1510, 1450, 1330, 1180, 1165, 1105, 960, 840, 820. - **EA** (C<sub>58</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 837.29): ber. C 83.20 H 9.63 N 3.35; gef. C 82.97 H 9.92 N 3.10. - **UV-VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 436 nm; log ε = 4.77.

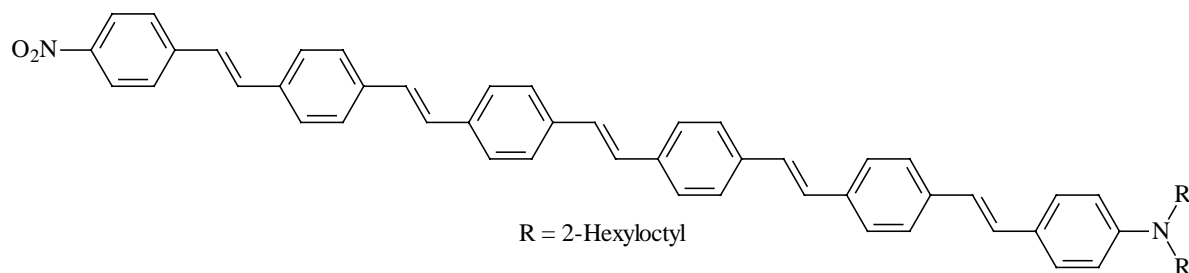
### 5.2.3.6 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-nitrophenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]anilin OPV[4]NO<sub>2</sub>



Durchführung analog 5.1.2, Variante B. Ansatz: 200 mg **OPV[3]CHO** (0.24 mmol), 67 mg Diethyl 4-nitrobenzylphosphonat **4** (0.24 mmol), 50 mg NaH (60 % in Paraffin, 1.2 mmol), 20 ml getrocknetes DME. Nach Abbruch der Reaktion fallen dunkelrote Kristalle aus, die abgesaugt und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 25 cm, Dichlormethan) gereinigt werden. Ausbeute: 120 mg (52 %) eines roten, viskosen Wachses.

<sup>1</sup>H-NMR (3 mg in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ = 0.89 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.27 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.85 (m, 2 H, CH); 3.25 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.66 (d, 2 H, 2-H); 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 6-H); 7.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 5-H); 7.15, 7.19 (m, 4 H, 11-H, 12-H, 17-H, 18-H); 7.21, 7.32 (AB, 2 H, 23-H, 24-H); 7.36 (d, 2 H, 3-H); 7.49 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 7.55, 7.59 (2 s, 8 H, 14-H, 15-H, 20-H, 21-H); 7.68 (d, 2 H, 6-H); 8.21 (d, 2 H, 27-H). - <sup>13</sup>C-NMR (aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht meßbar). - MS (FD): m/z (%) = 942 (36), 941 (75), 939 (100) [M<sup>+</sup>]. - IR (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1600, 1590, 1580, 1510, 1460, 1335, 1180, 1170, 1110, 960, 840. - UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 433 nm; log ε = 4.98.

### 5.2.3.7 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-nitrophenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl]anilin OPV[5]NO<sub>2</sub>

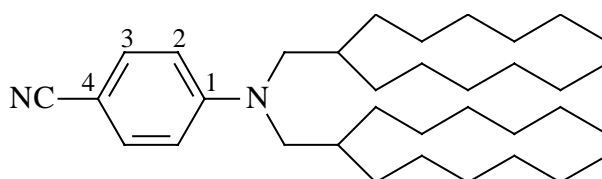


Analog zu 5.1.2, Variante B. Ansatz: 310 mg **OPV[4]CHO** (0.34 mmol), 92 mg Diethyl 4-nitrobenzylphosphonat **4** (0.34 mmol), 134 mg NaH (60 % in Paraffin, 3.4 mmol), 25 ml DME. Man kocht sechs Stunden unter Rückfluß und filtriert nach Abkühlen der Reaktionslösung die orangebraunen Kristalle ab. Zur Reinigung des Rohproduktes extrahiert man den verbleibenden Rückstand in einem Soxhlet-Extraktor nacheinander mit Toluol und Chloroform. Ausbeute: 40 mg (11 %) eines orangefarbenen, viskosen Wachses.

$^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  sind aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht meßbar. - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 1044 (44), 1043 (100), 1042 (91)  $[(M+2H)^+]$ . **UV-VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 433 \text{ nm}$ ; ( $\log \epsilon$  ist nicht bestimmbar).

## 5.2.4 Cyanosubstituierte Systeme OPV[n]CN

### 5.2.4.1 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]benzonitril OPV[0]CN

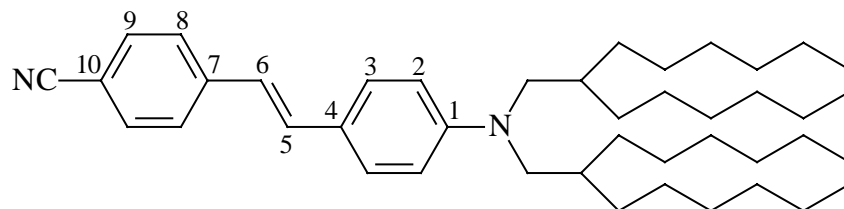


Zu einer Lösung aus 2.4 g N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin **OPV[0]H** (5.0 mmol) in 35 ml DMF wird 1.0 g Phosphorylchlorid (6.5 mmol) so zugetropft, daß die Innentemperatur 35 °C nicht übersteigt. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur, erwärmt auf 125 °C und gibt portionsweise 1.4 g Hydroxylammoniumhydrochlorid (20.0 mmol) hinzu, wobei die Reaktionsmischung stark zu schäumen beginnt. Nachdem sich alles Hydroxylammoniumhydrochlorid gelöst hat, kühlt man auf Raumtemperatur ab, gießt auf Eis und extrahiert mit Diethylether. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 2.3 g einer braunen Flüssigkeit. Die Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (10 · 15 cm, Petrolether/Essigester 50:1), man isoliert 1.9 g (76 %) einer bräunlichen, viskosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.86$  (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.23 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.79 (m, 2 H, CH); 3.22 (d, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ); 6.57 (d, 2 H, 2-H); 7.39 (d, 2 H, 3-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 14.1$  (4 C,  $\text{CH}_3$ ); 22.6, 26.4, 29.7, 31.5, 31.8 (20 C,  $\text{CH}_2$ ); 35.4 (2 C, CH); 56.6 (2 C,  $\text{NCH}_2$ ); 96.3 (1  $\text{C}_q$ , C-4); 112.0 (2 C, C-2); 120.9 (1 C, CN); 133.3 (2 C, C-3); 150.8 (1  $\text{C}_q$ , C-1). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 512 (40), 511 (100)  $[M^+]$ . - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ , 2920,

2850, 2220, 1600, 1510, 1460, 1400, 1370, 1360, 1240, 1180, 1110, 1000, 815, 720. - **EA** ( $C_{35}H_{62}N_2$ , 510.89): ber. C 82.28 H 12.23 N 5.48; gef. C 82.32 H 12.25 N 5.52. - **UV-VIS** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 308$  nm;  $\log \varepsilon = 4.48$ .

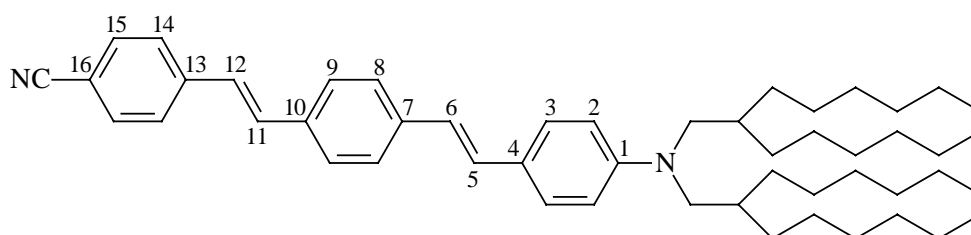
#### 5.2.4.2 4-((E)-2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)benzonitril OPV[1]CN



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Horner-Reaktion, 5.1.2, Variante A. Ansatz: 600 mg **OPV[0]CHO** (1.2 mmol), 295 mg Diethyl 4-cyanobenzylphosphonat **3** (1.2 mmol), 273 mg  $KOtBu$  (2.4 mmol), 50 ml getrocknetes DMF. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 35 cm, Petrolether/Essigester 30:1). Ausbeute: 500 mg (70 %) gelbe, fluoreszierende Kristalle; Smp.: 59-60 °C.

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.87$  (t, 12 H,  $CH_3$ ); 1.25 (m, 40 H,  $CH_2$ ); 1.84 (m, 2 H, CH); 3.23 (d, 4 H,  $NCH_2$ ); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.82 (d,  $^3J_{H,H} = 16.4$  Hz, 1 H, 6-H); 7.12 (d,  $^3J_{H,H} = 16.4$  Hz, 1 H, 5-H); 7.36 (d, 2 H, 3-H); 7.52 (q, 4 H, 8-H, 9-H). -  **$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 14.1$  (4 C,  $CH_3$ ); 22.7, 26.5, 29.7, 31.6, 31.9 (20 C,  $CH_2$ ); 35.6 (2 C, CH); 56.7 (2 C,  $NCH_2$ ); 109.0 (1  $C_q$ , C-10); 112.6 (2 C, C-2); 119.5 (1 C, CN); 121.3 (1 C, C-6); 123.2 (1  $C_q$ , C-4); 126.1 (2 C, C-8); 128.2 (2 C, C-3); 132.4 (2 C, C-9); 132.8 (1 C, C-5); 143.1 (1  $C_q$ , C-7); 148.8 (1  $C_q$ , C-1). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 615 (10), 614 (47), 613 (100) [ $M^+$ ]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu} = 2940$   $cm^{-1}$ , 2920, 2840, 2220, 1600, 1580, 1510, 1460, 1390, 1360, 1180, 1170, 960, 820. - **EA** ( $C_{43}H_{68}N_2$ , 613.03): ber. C 84.25 H 11.18 N 4.57; gef. C 84.35 H 11.19 N 4.56. - **UV-VIS** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 401$  nm;  $\log \varepsilon = 4.27$ .

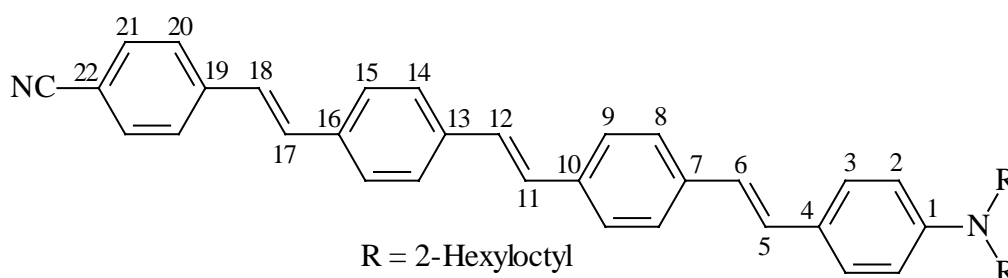
#### 5.2.4.3 4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}benzonitril OPV[2]CN



Analog 5.1.2, Variante B. Ansatz: 500 mg **OPV[1]CHO** (0.81 mmol), 206 mg Diethyl 4-cyanobenzylphosphonat **3** (0.81 mmol), 195 mg NaH (60 % in Paraffin, 8.1 mmol), 50 ml getrocknetes DME. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 35 cm, Petrolether/Diethylether 20:1) gereinigt. Ausbeute: 330 mg (57 %) gelbe, fluoreszierende Kristalle; Smp.: 101-103 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.87 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 2 H, CH); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 6-H); 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 12-H); 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 5-H); 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 11-H); 7.36 (d, 2 H, 3-H); 7.47 (m, 4 H, 8-H, 9-H); 7.55 (d, 2 H, 14-H); 7.61 (d, 2 H, 15-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 13.8 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.4, 26.3, 29.6, 31.5, 31.6 (20 C, CH<sub>2</sub>); 35.4 (2 C, CH); 56.5 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 110.1 (1 C<sub>q</sub>, C-16); 112.6 (2 C, C-2); 118.8 (1 C, CN); 122.7 (1 C, C-6); 124.1 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 125.5 (1 C, C-12); 126.1 (2 C, C-8); 126.5 (2 C, C-14); 127.0 (2 C, C-9); 127.5 (2 C, C-3); 129.5 (1 C, C-5); 132.1 (1 C, C-11); 132.2 (2 C, C-15); 134.2 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 138.8 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 141.9 (1 C<sub>q</sub>, C-13); 148.2 (1 C<sub>q</sub>, C-1). - **MS** (FD): m/z (%) = 717 (18), 716 (53), 715 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2900, 2830, 2205, 1595, 1575, 1510, 1180, 1160, 960, 830. - **EA** (C<sub>51</sub>H<sub>74</sub>N<sub>2</sub>, 715.17): ber. C 85.65 H 10.43 N 3.92; gef. C 85.56 H 10.48 N 3.90. - **UV-VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 425 nm; log ε = 4.68.

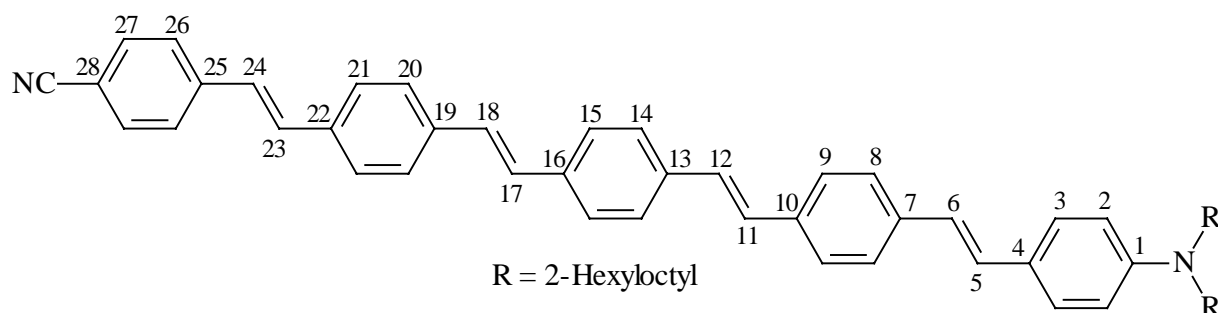
#### 5.2.4.4 4-[(E)-2-(4-[(E)-2-[4-[(E)-2-[4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl)ethenyl]benzotrinitril OPV[3]CN



Analog zu 5.1.2, Variante B. Ansatz: 160 mg **OPV[2]CHO** (0.22 mmol), 56 mg Diethyl 4-cyanobenzylphosphonat **3** (0.22 mmol), 53 mg NaH (60 % in Paraffin, 2.2 mmol), 50 ml getrocknetes DME. Nach dem Abbruch der Reaktion fallen orangefarbene Kristalle aus, die abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert werden. Ausbeute: 100 mg (55 %) orangefarbene Kristalle; Smp.: 158-162 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.26 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.84 (m, 2 H, CH); 3.22 (d, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ); 6.64 (d, 2 H, 2-H); 6.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$  Hz, 1 H, 6-H); 7.05 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$  Hz, 1 H, 5-H); 7.07, 7.13 (m, 3 H, 11-H, 12-H, 18-H); 7.19 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.2$  Hz, 1 H, 17-H); 7.36 (d, 2 H, 3-H); 7.46 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 7.51 (s, 4 H, 14-H, 15-H); 7.56 (2 H, 20-H); 7.61 (2 H, 21-H). -  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4 C,  $\text{CH}_3$ ); 22.7, 26.4, 29.8, 31.6, 31.9 (20 C,  $\text{CH}_2$ ); 35.6 (2 C, CH); 56.7 (2 C,  $\text{NCH}_2$ ); 110.5 (1  $\text{C}_q$ , C-22); 112.7 (2 C, C-2); 119.0 (1 C, CN); 123.1 (1 C, C-6); 124.3 (1  $\text{C}_q$ , C-4); 126.2 (2 C, C-8); 126.3 (1 C, C-18); 126.8 (4 C, C-9, C-14); 127.1 (1 C, C-12); 127.3 (2 C, C-15); 127.6 (2 C, C-3); 129.1 (1 C, C-11); 129.2 (1 C, C-5); 132.0 (1 C, C-17); 132.5 (2 C, C-21); 135.3 (2  $\text{C}_q$ , C-10, C-16); 138.0 (1  $\text{C}_q$ , C-7); 138.2 (1  $\text{C}_q$ , C-13); 141.9 (1  $\text{C}_q$ , C-19); 148.2 (1  $\text{C}_q$ , C-1). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 819 (21), 818 (42), 817 (100) [ $\text{M}^+$ ]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu} = 2950$   $\text{cm}^{-1}$ , 2920, 2850, 2220, 1595, 1580, 1510, 1185, 1175, 960, 840. - **EA** ( $\text{C}_{59}\text{H}_{80}\text{N}_2$ , 817.30): ber. C 86.71 H 9.87 N 3.43; gef. C 86.51 H 9.71 N 3.18. - **UV-VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 428$  nm;  $\log \varepsilon = 4.80$ .

#### 5.2.4.5 4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)benzonitril OPV[4]CN



Gemäß 5.1.2, Variante B. Ansatz: 510 mg **OPV[3]CHO** (0.62 mmol), 157 mg Diethyl 4-cyanobenzylphosphonat **3** (0.62 mmol), 150 mg NaH (60 % in Paraffin, 6.2 mmol), 50 ml getrocknetes DME. Nach der Zugabe von Wasser fallen orangefarbene Kristalle aus, die aus Essigester/Methanol 2:1 umkristallisiert werden. Ausbeute: 140 mg (24 %) orangefarbene Kristalle; Smp.: > 240 °C.

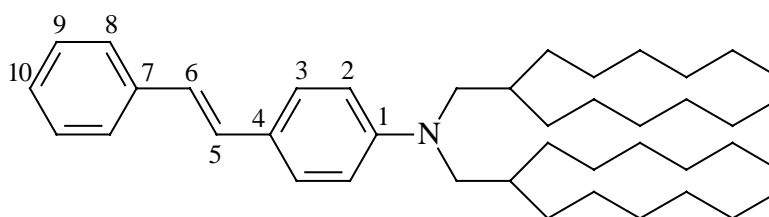
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.25 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.81 (m, 2 H, CH); 3.19 (d, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ); 6.55 (d, 2 H, 2-H); 6.80 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$  Hz, 1 H, 6-H); 6.96 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$  Hz, 1 H, 5-H); 7.02, 7.07, 7.14 (m, 6 H, olefin. H, 11-H, 12-H, 17-H, 18-H, 23-H, 24-H); 7.29 (d, 2 H, 3-H); 7.40 (AB, 4 H, 8-H, 9-H); 7.46, 7.48 (2 s, 8 H, 14-H, 15-H, 20-H, 21-H); 7.55 (AB, 4 H, 26-H, 27-H). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 922 (10), 921 (33), 920 (94), 919

(100)  $[M^+]$ . - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$ , 2910, 2840, 2220, 1590, 1575, 1510, 1180, 1165, 960, 840. - **EA** ( $C_{67}H_{86}N_2$ , 919.44): ber. C 87.53 H 9.43 N 3.05; gef. C 87.16 H 9.21 N 2.83. - **UV-VIS** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ ;  $\log \varepsilon = 4.94$ .

### 5.2.5 Donorsubstituierte Systeme OPV[n]H

Die Synthese von N,N-Bis-(2-hexyloctyl)anilin **OPV[0]H** ist bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben worden <sup>[43]</sup>.

#### 5.2.5.1 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-[(E)-2-phenylethenyl]anilin OPV[1]H

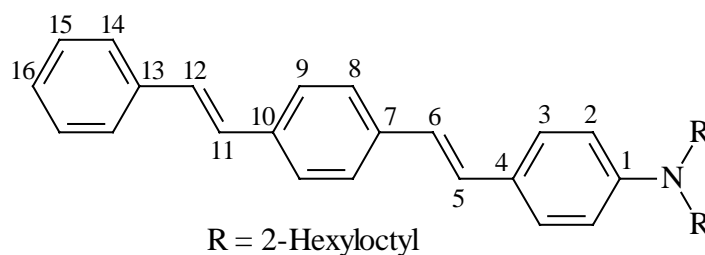


Gemäß 5.1.2, Variante B. Ansatz: 2.25 g **OPV[0]CHO** (4.4 mmol), 1.0 g Diethylbenzylphosphonat **2** (4.4 mmol), 1.8 g NaH (60 % in Paraffin, 44 mmol), 100 ml getrocknetes DME. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Filtration über Kieselgel (15 · 20 cm, Petrolether). Ausbeute: 1.5 g (57 %) gelbliche Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.89$  (t, 12 H,  $CH_3$ ); 1.27 (m, 40 H,  $CH_2$ ); 1.85 (m, 2 H, CH); 3.22 (d, 4 H,  $NCH_2$ ); 6.64 (d, 2 H, 2-H); 6.88 (d,  $^3J_{H,H} = 16.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 6-H); 7.04 (d,  $^3J_{H,H} = 16.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 5-H); 7.18 (m, 1 H, 10-H); 7.35 (m, 4 H, 3-H, 9-H); 7.47 (d, 2 H, 8-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** ( $CDCl_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 14.1$  (4 C,  $CH_3$ ); 22.7, 26.5, 29.9, 31.7, 31.9 (20 C,  $CH_2$ ); 35.6 (2 C, CH); 56.8 (2 C,  $NCH_2$ ); 112.8 (2 C, C-2); 123.7 (1 C, C-6); 124.5 (1  $C_q$ , C-4); 126.0 (2 C, C-8); 126.5 (1 C, C-10); 127.6 (2 C, C-3); 128.6 (2 C, C-9); 129.0 (1 C, C-5); 138.5 (1  $C_q$ , C-7); 148.1 (1  $C_q$ , C-1). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 590 (12), 589 (46), 588 (100)  $[M^+]$ . - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu} = 3200 \text{ cm}^{-1}$ , 2960, 2860, 1605, 1590, 1515, 1465, 1380, 1240, 1185, 960, 810, 750. - **EA** ( $C_{42}H_{69}N$ , 588.02): ber. C 85.79 H 11.83 N 2.38; gef. C 85.88 H 12.16 N 2.96. - **UV-VIS** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$ ;  $\log \varepsilon = 4.29$ .



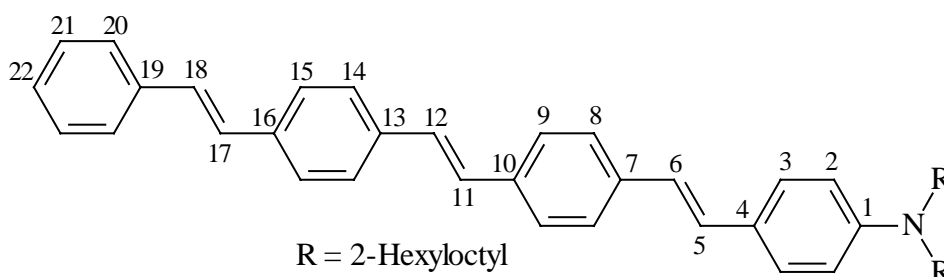
### 5.2.5.2 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-((E)-2-{4-[(E)-2-phenylethenyl]phenyl}ethenyl)anilin OPV[2]H



Analog zur Arbeitsvorschrift 5.1.2, Variante A. Ansatz: 250 mg **OPV[1]CHO** (0.4 mmol), 93 mg Diethylbenzylphosphonat **2** (0.4 mmol), 228 mg KO $t$ Bu (2 mmol), 50 ml getrocknetes DMF. Der Rückstand wird durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Petrolether) gereinigt. Ausbeute: 100 mg (36 %) gelbes, viskoses Wachs.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.89 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.26 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.84 (m, 2 H, CH); 3.22 (d, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ); 6.64 (d, 2 H, 2-H); 6.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$  Hz, 1 H, 6-H); 7.05 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$  Hz, 1 H, 5-H); 7.10 (s, 2 H, 11-H, 12-H); 7.24 (m, 1 H, 16-H); 7.36 (m, 4 H, 3-H, 15-H); 7.46 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 7.51 (d, 2 H, 14-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4 C,  $\text{CH}_3$ ); 22.7, 26.5, 29.8, 31.6, 31.9 (20 C,  $\text{CH}_2$ ); 35.6 (2 C, CH); 56.8 (2 C,  $\text{NCH}_2$ ); 112.7 (2 C, C-2); 123.2 (1 C, C-6); 124.4 (1 C $_q$ , C-4); 126.2 (2 C, C-8); 126.4 (2 C, C-14); 126.8 (2 C, C-9); 127.4 (1 C, C-16); 127.6 (2 C, C-3); 127.8 (1 C, C-12); 128.5 (1 C, C-11); 128.7 (2 C, C-15); 129.0 (1 C, C-5); 135.5 (1 C $_q$ , C-10); 137.5 (1 C $_q$ , C-13); 137.9 (1 C $_q$ , C-7); 148.1 (1 C $_q$ , C-1). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 693 (16), 692 (57), 691 (100) [(M+H) $^+$ ]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2940  $\text{cm}^{-1}$ , 2900, 2850, 1600, 1580, 1510, 1460, 1180, 1170, 960, 810. - **EA** ( $\text{C}_{50}\text{H}_{75}\text{N}$ , 690.16): ber. C 87.02 H 10.95 N 2.03; gef. C 86.52 H 10.95 N 1.97. - **UV-VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 400 nm;  $\log \epsilon$  = 4.47.

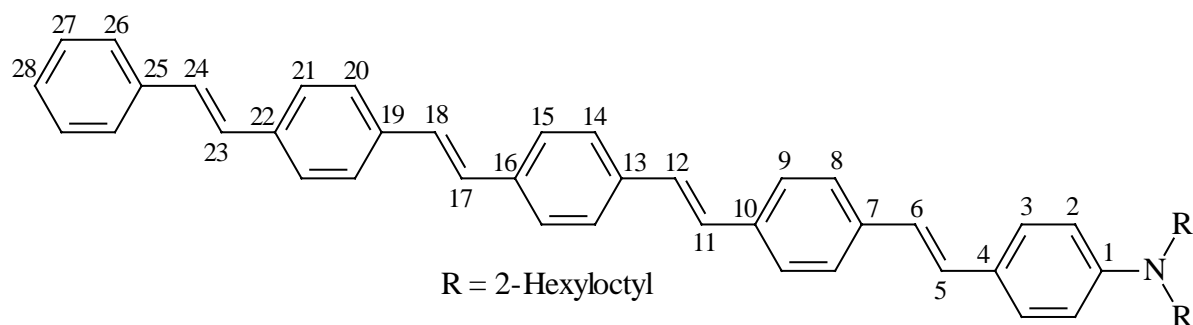
### 5.2.5.3 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-((E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-phenylethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl)anilin OPV[3]H



Gemäß 5.1.2, Variante B. Ansatz: 150 mg **OPV[2]CHO** (0.21 mmol), 48 mg Diethylbenzylphosphonat **2** (0.21 mmol), 50 mg NaH (60 % in Paraffin, 2.1 mmol), 25 ml getrocknetes DME. Nach dem Abbruch der Reaktion fallen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 63 mg (38 %) gelbe Kristalle; Smp.: 156-158 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.88 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.26 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 2 H, CH); 3.22 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.64 (d, 2 H, 2-H); 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 6-H); 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 5-H); 7.10 (m, 4 H, 11-H, 12-H, 17-H, 18-H); 7.25 (m, 1 H, 22-H); 7.36 (m, 4 H, 3-H, 21-H); 7.46 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 7.50 (s, 4 H, 14-H, 15-H); 7.51 (d, 2 H, 20-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.1 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 26.5, 29.8, 31.6, 31.9 (20 C, CH<sub>2</sub>); 35.6 (2 C, CH); 56.7 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 112.7 (2 C, C-2); 123.2 (1 C, C-6); 124.4 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 126.2 (2 C, C-8); 126.5 (2 C, C-20); 126.8 (6 C, C-9, C-14, C-15); 127.4 (1 C, C-12); 127.6 (3 C, C-3, C-22); 128.3 (1 C, C-18); 128.4 (2 C, C-11, C-17); 128.7 (2 C, C-21); 129.0 (1 C, C-5); 135.5 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 136.5 (2 C<sub>q</sub>, C-16); 136.9 (1 C<sub>q</sub>, C-13); 137.4 (1 C<sub>q</sub>, C-19); 137.9 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 148.1 (1 C<sub>q</sub>, C-1). - **MS** (FD): m/z (%) = 795 (22), 794 (56), 793 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2860, 1600, 1515, 1460, 1185, 1175, 965, 830, 760, 690. - **EA** (C<sub>58</sub>H<sub>81</sub>N, 792.29): ber. C 87.93 H 10.30 N 1.77; gef. 87.54 H 10.02 N 1.73. - **UV-VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 419 nm; log ε = 4.84.

#### 5.2.5.4 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[4-((E)-2-[4-[(E)-2-phenylethenyl]phenyl]ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]anilin OPV[4]H



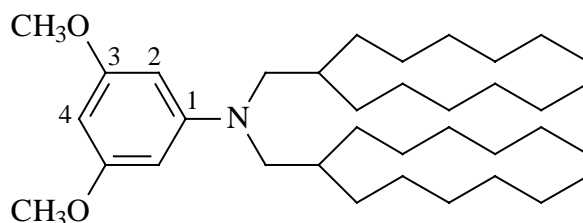
Analog 5.1.2, Variante B. Ansatz: 50 mg **OPV[3]CHO** ( $6.1 \cdot 10^{-5}$  mol), 14 mg Diethylbenzylphosphonat **2** ( $6.1 \cdot 10^{-5}$  mol), 15 mg NaH (60 % in Paraffin, 0.61 mmol), 15 ml getrocknetes DME. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Chloroform). Ausbeute: 13 mg (24 %) eines gelben, viskosen Wachses.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.87$  (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.24 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.83 (m, 2 H, CH); 3.21 (d, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ); 6.61 (d, 2 H, 2-H); 6.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$  Hz, 1 H, 6-H); 7.04 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$  Hz, 1 H, 5-H); 7.11 (m, 6 H, olefin. H); 7.25 (m, 1 H, 28-H); 7.35 (m, 4 H, 3-H, 27-H); 7.46 (m, 4 H, 8-H, 9-H); 7.50 (m, 10 H, 14-H, 15-H, 20-H, 21-H, 26-H). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 896 (27), 895 (73), 894 (100) [ $\text{M}^+$ ]. - **UV-VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 426$  nm

## 5.3 Synthese der Resorcine

### 5.3.1 Synthese der unsubstituierten Systeme

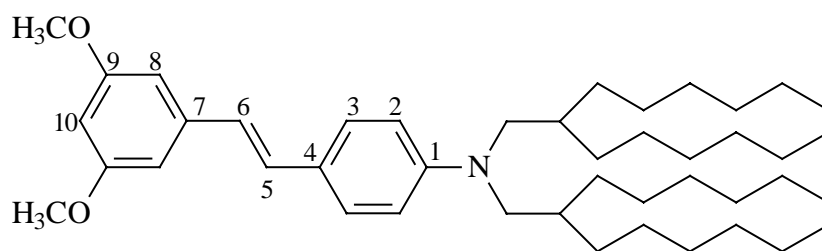
#### 5.3.1.1 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-3,5-dimethoxyanilin 13 <sup>[36b]</sup>



14.2 g 2-Hexyloctylbromid (51 mmol), 3.7 g 3,5-Dimethoxyanilin (24 mmol), 7 g Kaliumcarbonat (51 mmol) und eine Spatelspitze Kaliumiodid werden unter Argonatmosphäre für drei Tage bei 140 °C gekocht. Man filtriert das Kaliumcarbonat ab, wäscht dieses gründlich mit Petrolether und trocknet das Filtrat über Magnesiumsulfat. Durch Filtration über Kieselgel (10 · 20 cm, Petrolether/Diethylether 30:1) erhält man 6.2 g (47 %, Lit.: 31 %) einer bräunlichen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.86$  (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.24 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.83 (m, 2 H, CH); 3.14 (d, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ); 3.75 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ); 5.82 (m, 3 H, 2-H, 4-H).

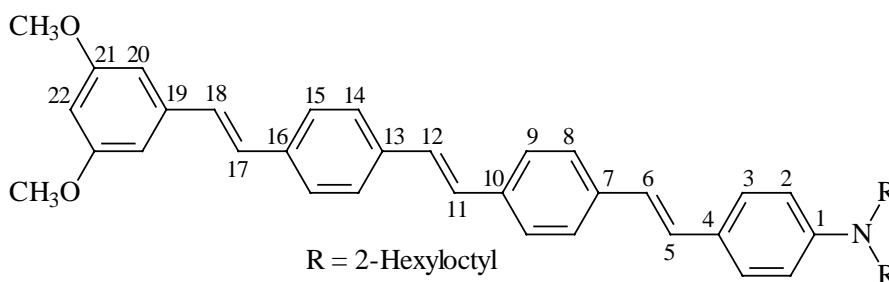
#### 5.3.1.2 4-[(E)-2-(3,5-Dimethoxyphenyl)ethenyl]-N,N-bis(2-hexyloctyl)anilin 7 <sup>[36b]</sup>



Analog 5.1.2, Variante B. Ansatz: 1.0 g **OPV[0]CHO** (1.9 mmol), 561 mg Phosphonat **6** (1.9 mmol), 778 mg NaH (60 % in Paraffin, 19 mmol), 50 ml getrocknetes DME. Reinigung des Produktes durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Petrolether). Man erhält 930 mg (74 %, Lit: 87 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.88 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.26 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.85 (m, 2 H, CH); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 3.82 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 6.33 (t, 1 H, 10-H); 6.62 (d, 2 H, 8-H); 6.62 (d, 2 H, 2-H); 6.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 1 H, 6-H); 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 1 H, 5-H); 7.34 (d, 2 H, 3-H).

### 5.3.1.3 N-(4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(3,5-Dimethoxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)-N,N-bis(2-hexyloctyl)amin **9**

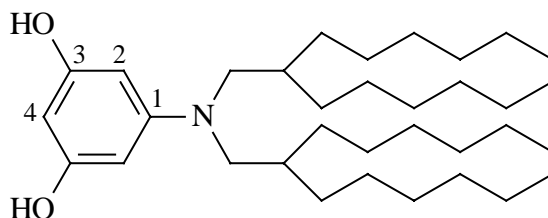


Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.1.2, Variante A. Ansatz: 1.6 g **OPV[2]CHO** (2.2 mmol), 0.64 g Phosphonat **6** (2.2 mmol), 0.63 g KO<sup>t</sup>Bu (5.6 mmol), 100 ml getrocknetes DMF. Die Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (10 · 15 cm, Toluol/Essigester 20:1). Ausbeute: 1.3 g (68 %) eines orangefarbenen, viskosen Waxes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.87 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 2 H, CH); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 3.83 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 6.39 (t, 1 H, 4-H); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.67 (d, 2 H, 20-H); 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 6-H); 7.04 (d, 1 H, 5-H); 7.03, 7.08, 7.12 (4 d, 4 H, 11-H, 12-H, 17-H, 18-H); 7.36 (d, 2 H, 3-H); 7.46 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 7.49 (s, 4 H, 14-H, 15-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.0 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.5, 29.8, 31.7, 31.9 (20 C, CH<sub>2</sub>); 35.7 (2 C, CH); 55.3 (2 C, OCH<sub>3</sub>); 56.8 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 99.0 (1 C, C-22); 104.0 (2 C, C-20); 112.6 (2 C, C-2); 123.2 (1 C, C-6); 124.3 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 126.2, 126.7, 126.8, 126.9 (8 C, C-8, C-9, C-14, C-15); 127.3, 128.4, 128.5, 128.8, 129.0 (5 C, C-5, C-11, C-12, C-17, C-18); 127.6 (2 C, C-3); 135.5, 136.3, 137.0, 138.0 (4 C<sub>q</sub>, C-7, C-10, C-13, C-16); 139.4 (1 C<sub>q</sub>, C-19); 148.1 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 159.9 (2 C<sub>q</sub>, C-9). - **MS** (FD): m/z (%) = 854 (12), 853 (42), 852 (100)

[M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2900, 2840, 1575, 1500, 1445, 1190, 1170, 1140, 1070, 955, 820. - **EA** (C<sub>60</sub>H<sub>85</sub>NO<sub>2</sub>, 852.35): ber. C 84.55 H 10.05 N 1.64; gef. C 85.17 H 10.43.

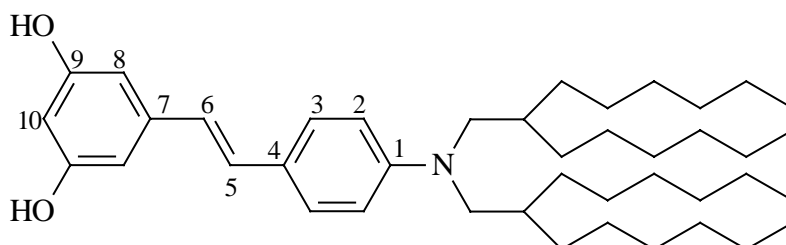
#### 5.3.1.4 5-[Bis(2-hexyloctyl)amino]-1,3-dihydroxybenzol **14** <sup>[36b]</sup>



Reaktionsführung gemäß 5.1.3. Ansatz: 1.0 g N,N-Bis(2-hexyloctyl)-3,5-dimethoxyanilin (1.8 mmol), 6.2 ml 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung (in Hexan, 6.2 mmol), 50 ml getrocknetes Dichlormethan. Reinigung durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Toluol /Essigester 5:1). Ausbeute: 300 mg (32 %, Lit.: 55 %) eines bräunlichen, viskosen Wachses.

**MS** (FD): m/z (%) = 1037 (6), 1036 (4) [2M<sup>+</sup>]; 520 (8), 519 (37), 518 (100) [M<sup>+</sup>].

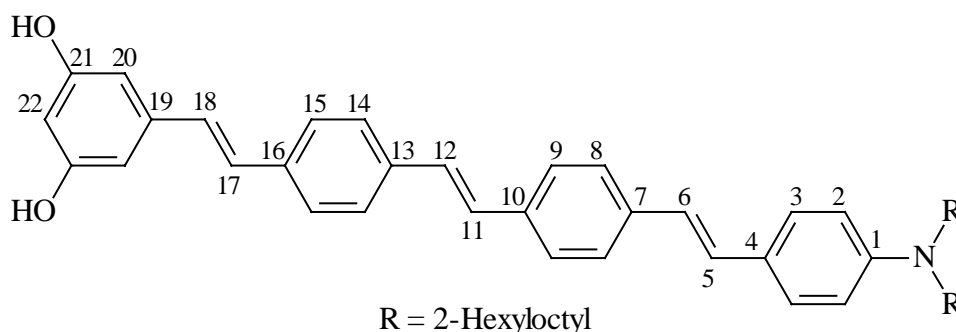
#### 5.3.1.5 5-((E)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)-1,3-dihydroxybenzol **10** <sup>[36b]</sup>



Durchführung gemäß 5.1.3. Ansatz: 0.5 g 4-[(E)-2-(3,5-Dimethoxyphenyl)ethenyl]-N,N-bis(2-hexyloctyl)anilin **7** (0.77 mmol), 2.6 ml 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung (in Hexan, 2.6 mmol), 100 ml Dichlormethan. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (10 · 15 cm, Petrolether/Essigester 5:1). Ausbeute: 350 mg (48 %, Lit: 63 %) eines roten, viskosen Öls.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.80 (m, 2 H, CH); 3.20 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 5.10 (br. s, 2 H, OH); 6.20 (t, 1 H, 10-H); 6.51 (d, 2 H, 8-H); 6.60 (d, 2 H, 2-H); 6.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 6-H); 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 5-H); 7.32 (d, 2 H, 3-H).

### 5.3.1.6 5-[(E)-2-(4-[(E)-2-[4-[(E)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl)ethenyl]-1,3-dihydroxybenzol 12



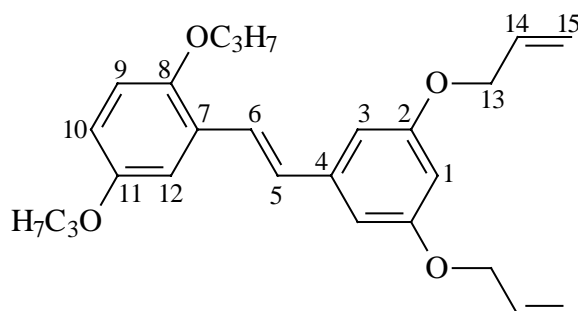
Durchführung analog zu 5.1.3. Ansatz: 500 mg Verbindung **9** (0.59 mmol), 2.9 ml 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung (in Hexan, 2.9 mmol), 40 ml getrocknetes Dichlormethan. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (4 · 60 cm, Petrolether/Essigester 5:2). Ausbeute: 170 mg (35 %) orangefarbenes, viskoses Wachs.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.87 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.83 (m, 2 H, CH); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.25 (t, 1 H, 22-H); 6.55 (d, 2 H, 20-H); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 1 H, 6-H); 6.93, 7.01, 7.04, 7.05, 7.10 (5 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 5 H, olefin. H); 7.35 (d, 2 H, 3-H); 7.45 (m, 8 H, 8-H, 9-H, 14-H, 15-H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.0 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.5, 29.8, 31.7, 31.9 (20 C, CH<sub>2</sub>); 35.7 (2 C, CH); 56.8 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 102.4 (1 C, C-22); 106.3 (2 C, C-20); 112.9 (2 C, C-2); 123.3 (1 C, C-6); 124.6 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 126.3, 126.8, 126.9, 127.0 (8 C, C-8, C-9, C-14, C-15); 127.4, 127.8, 128.7, 129.1, 129.3 (5 C, C-5, C-11, C-12, C-17, C-18); 127.6 (2 C, C-3); 135.6, 136.2, 137.3, 138.1, 140.2 (5 C<sub>q</sub>, C-7, C-10, C-13, C-16, C-19); 148.4 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 157.0 (2 C<sub>q</sub>, C-21). - MS (FD): m/z (%) = 826 (22), 825 (63), 824 (100) [M<sup>+</sup>]. - IR (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup>, 2940, 2920, 2840, 1595, 1510, 1450, 1140, 960. - EA (C<sub>58</sub>H<sub>81</sub>NO<sub>2</sub>, 824.29): ber. C 84.51 H 9.90 N 1.70; gef. C 83.17 H 10.21 N 1.49 <sup>[118]</sup>.

### 5.3.2 Synthese der propoxysubstituierten Verbindungen

Die Herstellung von 2,5-Dipropoxybenzaldehyd erfolgt gemäß der Literatur <sup>[34]</sup>.

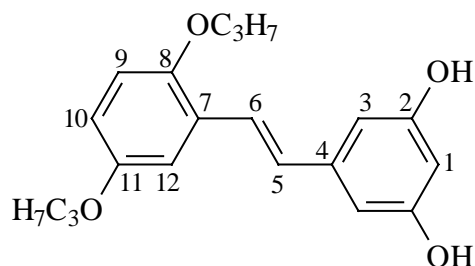
#### 5.3.2.1 2-{(E)-2-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]ethenyl}-1,4-dipropoxybenzol **17**



Gemäß 5.1.2, Variante B. Ansatz: 250 mg 3,5-Bis(allyloxy)benzylphosphonsäurediethylester **16** (0.73 mmol), 163 mg 2,5-Dipropoxybenzaldehyd (0.73 mmol), 12 mg NaH (60 % in Paraffin, 7.3 mmol), 20 ml getrocknetes DME. Man erhitzt 30 Minuten unter Rückfluß und reinigt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 30 cm, Petrolether/Essigester 5:1). Ausbeute: 240 mg (80 %) einer gelben, viskosen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.05 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.80 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 3.91 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>); 4.53 (d, 4 H, 13-H); 5.28, 5.41 (2 dd, 4 H, 15-H); 6.06 (m, 2 H, 14-H); 6.40 (t, 1 H, 1-H); 6.68 (d, 2 H, 3-H); 6.75 (dd, 1 H, 10-H); 6.80 (d, 1 H, 9-H); 7.00, 7.40 (2 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 2 H, 5-H, 6-H); 7.11 (d, 1 H, 12-H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 10.4, 10.6 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.7 (2 C, CH<sub>2</sub>); 68.9 (2 C, C-13); 70.2, 71.1 (2 C, OCH<sub>2</sub>); 101.3 (1 C, C-1); 105.7 (2 C, C-3); 112.6 (1 C, C-12); 114.0, 114.7 (2 C, C-9, C-10); 117.5 (2 C, C-15); 124.2 (1 C, olefin. C); 127.4 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 129.0 (1 C, olefin. C); 133.3 (2 C, C-14); 140.0 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 151.0, 153.3 (2 C<sub>q</sub>, C-8, C-11); 159.9 (2 C<sub>q</sub>, C-2). - MS (FD): m/z (%) = 410 (23), 409 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - IR (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2920, 2850, 1570, 1485, 1455, 1410, 1380, 1280, 1200, 1150, 1050, 1000, 960, 920, 820, 800, 680. - EA (C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, 408.54): ber. C 76.44 H 7.90; gef. C 76.23 H 7.81.

### 5.3.2.2 5-[(E)-2-(2,5-Dipropoxyphenyl)ethenyl]-1,3-dihydroxybenzol **18**

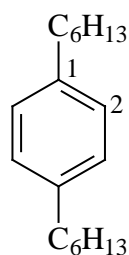


Reaktionsführung analog zu 5.1.4. Ansatz: 100 mg Verbindung **17** (0.24 mmol), 37 mg  $\text{NaBH}_4$  (9.8 mmol), 11 mg  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (9.8 mmol), 20 ml getrocknetes THF. Man rührt bei Raumtemperatur für 14 Stunden und reinigt nach Aufarbeitung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 35 cm, Toluol/Essigester 10:1). Es werden 45 mg (56 %) eines gelbbraunen, viskosen Waxes isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 1.00 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.77 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 3.89 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ); 6.26 (t, 1 H, 1-H); 6.55 (d, 2 H, 3-H); 6.77 (m, 2 H, 9-H, 10-H); 6.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.6$  Hz, 1 H, olefin. H); 7.08 (d, 1 H, 12-H); 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.6$  Hz, 1 H, olefin. H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta$  = 10.5, 10.7 (2 C,  $\text{CH}_3$ ); 22.7, 22.8 (2 C,  $\text{CH}_2$ ); 70.4, 71.3 (2 C,  $\text{OCH}_2$ ); 102.3 (1 C, C-1); 106.2 (2 C, C-3); 112.7 (1 C, C-12); 114.2, 114.9 (2 C, C-9, C-10); 124.2 (1 C, olefin. C); 127.4 (1  $\text{C}_q$ , C-7); 128.6 (1 C, olefin. C); 140.6 (1  $\text{C}_q$ , C-4); 151.0, 153.2 (2  $\text{C}_q$ , C-8, C-11); 156.9 (2  $\text{C}_q$ , C-2). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 330 (21), 329 (100)  $[(\text{M}+\text{H})^+]$ . - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ , 2960, 2860, 1585, 1490, 1465, 1210, 1150, 1000. - **EA** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , 328.41): ber. C 73.15 H 7.37; gef. C 71.11 H 7.51 <sup>[118]</sup>.

### 5.3.3 Synthese der hexylsubstituierten Verbindungen

#### 5.3.3.1 1,4-Dihexylbenzol **19** <sup>[50]</sup>

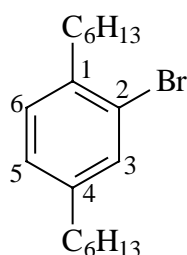




19.45 g Magnesiumspäne (0.80 mol) werden in einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter in ca. 30 ml getrocknetem Diethylether vorgelegt und 20 ml n-Hexylbromid ohne Rühren zugetropft. Da die Reaktion nicht von alleine einsetzt, erwärmt man die Eintropfstelle kurzzeitig, woraufhin die Reaktion kurze Zeit später heftig einsetzt. Unter Eiskühlung wird nun das restliche n-Hexylbromid (insgesamt 120.38 g, 0.73 mol), gelöst in 200 ml Diethylether, tropfenweise zugegeben. Nach erfolgter Zugabe refluxiert man noch für 2 h. Die Grignard-Lösung wird unter Argonatmosphäre abfiltriert und in einen Tropftrichter gegeben. 68.38 g 1,4-Dibrombenzol (0.29 mol) werden in getrocknetem Diethylether gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 400 mg [1,3-Bis-(diphenylphosphino)propan]-nickel(II)chlorid (0.73 mmol) versetzt. Man tropft die Grignard-Lösung langsam zu und refluxiert anschließend für 3 d. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch vorsichtige Zugabe von Wasser. Man säuert mit 2 M HCl an, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es verbleiben 65.5 g einer gelblichen Flüssigkeit. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation (105 °C bei 0.008 Torr). Ausbeute: 29.8 g (42 %, Lit.: 87 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.90$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.32, 1.59 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ); 2.58 (t, 4 H,  $\text{ArCH}_2$ ); 7.10 (s, 4 H, arom. H).

### 5.3.3.2 2-Brom-1,4-Dihexylbenzol **20**

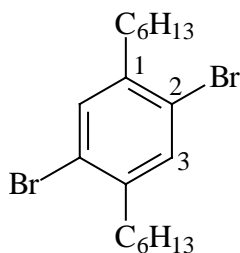


In einem 50 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Gasableitungsschlauch und Tropftrichter werden 10.0 g Dihexylbenzol **19** (40.6 mmol) und eine Spatelspitze Iod vorgelegt. Unter Eiskühlung und Lichtausschluß werden 6.5 g Brom (40.6 mmol) so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 5 °C steigt. Nach erfolgter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere 24 h. Die Reaktion wird durch Zugabe von 25 ml 20 % iger KOH-Lösung abgebrochen und die Reaktionslösung für 30 Minuten auf 40 °C erwärmt. Man trennt die bräunliche organische Phase ab, extrahiert die wässrige Phase

noch zweimal mit Diethylether und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 13.14 g eines rötlich-braunen Öls. Die Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (10 · 15 cm, Petrolether). Ausbeute 11.53 g (87 %) klare Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.88 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.30, 1.58 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>); 2.60 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 7.01 (dd, 1 H, 5-H); 7.09 (d, 1 H, 6-H); 7.34 (d, 1 H, 3-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 29.0, 30.0, 31.3, 31.7 (8 C, CH<sub>2</sub>); 35.1, 35.8 (2 C, ArCH<sub>2</sub>); 124.2 (1 C<sub>q</sub>, C-2); 127.4, 128.2, 132.5 (3 C, C-3, C-5, C-6); 139.2, 142.4 (2 C<sub>q</sub>, C-1, C-4). - **MS** (EI): m/z (%) = 326 (31), 324 (32) [M<sup>+</sup>]; 255 (39), 253 (41) [(M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sup>+</sup>]; 175 (100) [(M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br)<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1600, 1485, 1460, 1395, 1375, 1060, 1040. - **EA** (C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>Br, 325.34): ber. C 66.45 H 8.98; gef. C 66.54 H 8.80.

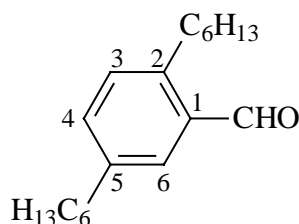
### 5.3.3.3 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol **21** <sup>[50]</sup>



Durchführung analog zu 5.3.3.2. Ansatz: 5 g Dihexylbenzol **19** (20.3 mmol), 6.7 g Brom (41.9 mmol), Spatelspitze Iod. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 6.9 g einer orangefarbenen Flüssigkeit. Der Rückstand wird in 50 ml Ethanol aufgenommen und im Kühlschrank auskristallisiert. Ausbeute: 4.4 g (54 %, Lit.: 90 %) cremefarbige Kristalle, Smp.: 30 °C (Lit.: 33.2 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.88 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.30 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>); 1.54 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 2.62 (t, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 7.33 (s, 2 H, 3-H).

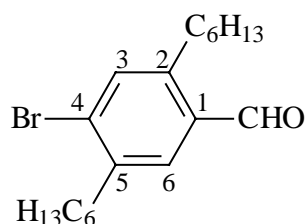
### 5.3.3.4 2,5-Dihexylbenzaldehyd **22**



Durchführung analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.1.1. Ansatz: 11.0 g 2-Brom-1,4-dihexylbenzol **20** (33.8 mmol), 19 ml 2.7 M BuLi-Lösung (51.3 mmol), 6.2 g getrocknetes DMF (84.5 mmol), 100 ml getrockneter Diethylether. Man reinigt das Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel (10 · 20 cm, Petrolether). Es verbleiben 7.2 g einer gelblichen Flüssigkeit (77 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.27, 1.58 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>); 2.61, 2.95 (2 t, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 7.15 (d, 1 H, 3-H); 7.29 (dd, 1 H, 4-H); 7.62 (d, 1 H, 6-H); 10.26 (s, 1 H, CHO). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.0 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.5, 28.9, 29.2, 31.2, 31.6, 32.0, 32.5, 35.2 (10 C, CH<sub>2</sub>); 130.7, 130.8 (2 C, C-3, C-6); 133.5 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 133.9 (1 C, C-4); 141.0, 143.1 (2 C<sub>q</sub>, C-2, C-5); 192.3 (1 C, CHO). - **MS** (EI): m/z (%) = 275 (22), 274 (100) [M<sup>+</sup>]; 217 (42) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]; 204 (13), 203 (25) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]; 189 (26) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1690, 1460, 1230, 1155. - **EA** (C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O, 274.45): ber. C 83.15 H 11.02; gef. C 83.13 H 11.00.

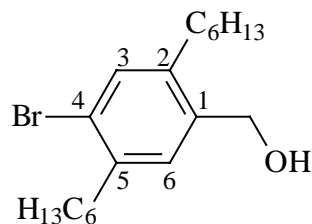
### 5.3.3.5 4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd **23**



Reaktionsführung gemäß 5.1.1. Ansatz: 20.0 g Dibromdihexylbenzol **21** (49.5 mmol), 20.1 ml 2.7 M BuLi-Lösung (54.4 mmol), 5.4 g getrocknetes DMF (74.2 mmol), 300 ml getrockneter Diethylether. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 16.2 g einer orangefarbenen Flüssigkeit (93 %), die ohne weitere Reinigung für die nachfolgenden Synthesen eingesetzt werden kann.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.87 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.30, 1.57 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>); 2.71, 2.91 (2 t, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 7.43 (s, 1 H, 3-H); 7.62 (s, 1 H, 6-H); 10.20 (s, 1 H, CHO). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 29.1, 29.2, 29.7, 31.6, 32.2, 35.6 (10 C, CH<sub>2</sub>); 131.1 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 132.4 (1 C, C-3); 132.7 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 135.0 (1 C, C-6); 140.5, 144.5 (2 C<sub>q</sub>, C-2, C-5); 191.4 (1 C, CHO). - **MS** (FD): m/z (%) = 355 (100), 354 (6), 353 (54) [M<sup>+</sup>]; **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1690, 1590, 1540, 1460, 1230, 980. - **EA** (C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>BrO, 353.40): ber. C 64.59 H 8.27; gef. C 64.31 H 8.58.

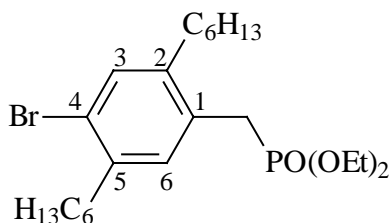
### 5.3.3.6 (4-Bromo-2,5-dihexylphenyl)methanol **24**



In einem 200-ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem Calciumchloridrohr legt man 148 mg Lithiumaluminiumhydrid (3.9 mmol) in 50 ml getrockneter Diethylether vor und tropft 5.0 g 4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd **23** (14.1 mmol), gelöst in 50 ml getrockneter Diethylether so zu, daß der Diethylether mäßig siedet. Nach beendeter Zugabe kocht man noch zwei Stunden unter Rückfluß. Der Kolben wird mit Eiswasser gekühlt und vorsichtig so lange mit eiskaltem Wasser versetzt, wie noch eine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Anschließend gibt man so viel 10%ige Schwefelsäure hinzu, daß sich der gebildete Aluminiumhydroxidniederschlag gerade auflöst. Man trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether. Die organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 4.8 g (95 %) eines hellgelben Feststoffs; Smp.: 50-52 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.87 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.31, 1.53 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>); 2.60 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 4.61 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH); 7.19, 7.32 (2 s, 2 H, 3-H, 6-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 29.2, 29.3, 29.7, 30.1, 31.0, 31.7, 35.8 (10 C, CH<sub>2</sub>); 62.6 (1 C, CH<sub>2</sub>OH); 123.6 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 129.8, 133.2 (2 C, C-3, C-6); 137.4 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 139.7, 140.2 (2 C<sub>q</sub>, C-2, C-5). - **MS** (EI): m/z (%) = 356 (43), 354 (43) [M<sup>+</sup>]; 338 (98), 336 (100) [(M-H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 3300 cm<sup>-1</sup>, 2900, 2840, 1470, 1450, 1380, 1230, 1040, 960, 880, 720. - **EA** (C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>BrO, 355.36): ber. C 64.22 H 8.79; gef. C 64.86 H 8.65.

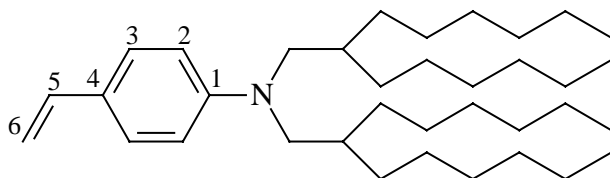
### 5.3.3.7 4-Brom-2,5-dihexylbenzylphosphonsäurediethylester **25**



Man löst 4.5 g (4-Bromo-2,5-dihexylphenyl)methanol **24** (12.7 mmol) in 50 ml getrocknetes Toluol und tropft unter Eiskühlung 1.1 g Phosphortribromid (4.2 mmol), gelöst in 50 ml getrocknetes Toluol, hinzu. Man rührt noch 30 Minuten bei 0 °C und 2 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, zweimal mit Diethylether extrahiert und die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 5.1 g einer leicht bräunlichen Flüssigkeit, die ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wird. Zusammen mit 2.0 g Triethylphosphit (12.2 mmol) wird der Rückstand für 3 h unter Rückfluß erhitzt. Bei der Reaktion entstehendes Bromethan wird über eine Liebigapparatur abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Filtration über Kieselgel (10 · 15 cm, Toluol/Essigester 10:1). Man erhält 4.33 g einer gelben Flüssigkeit (72 % Gesamtausbeute).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.20 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.29, 1.51 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>); 2.60 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.07 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 22.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>P); 3.95 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>); 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 2.4 Hz, 1 H, 6-H); 7.29 (s, 1 H, 3-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH<sub>3</sub>); 16.3, 16.4 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 28.6, 29.1, 29.3, 30.0, 30.5, 31.4, 31.7, 32.3, 35.6 (10 C, CH<sub>2</sub>); 30.0 (1 C, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 138.9 Hz, 1 C, CH<sub>2</sub>P); 62.0, 62.1 (2 C, OCH<sub>2</sub>); 122.9 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 128.8 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 132.4 (1 C, C-6); 133.1 (1 C, C-3); 139.3 (1 C<sub>q</sub>, C-5); 141.0 (1 C<sub>q</sub>, C-2). - **MS** (FD): m/z (%) = 478 (23), 477 (74), 476 (20), 475 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1480, 1460, 1385, 1250, 1160, 1095, 1050, 1025, 960, 850, 800. - **EA** (C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>BrO<sub>3</sub>P, 475.45): ber. C 58.10 H 8.48; gef. C 58.08 H 8.53.

### 5.3.3.8 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-vinylanilin **95**

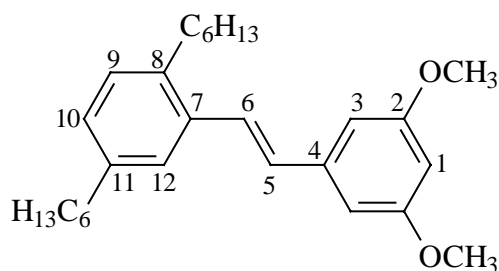


2.5 ml 2.7 M n-Butyllithium-Lösung (6.8 mmol) werden in 100 ml wasserfreiem Diethylether aufgenommen und 2.1 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (5.7 mmol) über einen Zeitraum von 15 Minuten portionsweise zugegeben. Zur Bildung des Phosphonium-Ylides läßt man vier Stunden rühren und tropft daraufhin 3.0 g **OPV[0]CHO**, gelöst in 50 ml getrockneter Diethylether, langsam hinzu. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur

bricht man die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von Wasser ab. Man trennt bei der Reaktion entstandenes Phosphinoxid durch Filtration ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (15 · 20 cm, Toluol). Man erhält 2.5 g (84 %) einer gelben Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.87 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.24 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.81 (m, 2 H, CH); 3.18 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 4.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.2 Hz, 1 H, 6-H); 5.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 17.6 Hz, 1 H, 6'-H); 6.59 (m, 3 H, 2-H, 5-H); 7.25 (m, 2 H, 3-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.1 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 26.5, 26.9, 29.7, 29.9, 31.7, 31.9 (20 C, CH<sub>2</sub>); 35.5 (2 C, CH); 56.8 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 108.5 (1 C, vinyl. CH<sub>2</sub>); 112.6 (2 C, C-2); 124.8 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 127.1 (2 C, C-3); 136.7 (1 C, vinyl. CH); 148.2 (1 C<sub>q</sub>, C-1). - **MS** (FD): m/z (%) = 514 (12), 513 (45), 512 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1600, 1510, 1460, 1370, 1180, 985, 880, 820. - **EA** (C<sub>36</sub>H<sub>65</sub>N, 511.92): ber. C 84.47 H 12.80 N 2.74; gef. C 84.31 H 12.79 N 2.70.

### 5.3.3.9 2-[(E)-2-(3,5-Dimethoxyphenyl)ethenyl]-1,4-dihexylbenzol 30

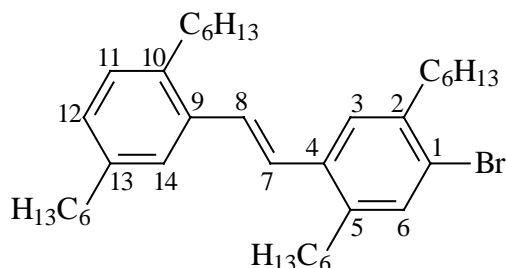


Die Umsetzung erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Horner-Reaktion, 5.1.2, Variante A. Ansatz: 1.0 g 2,5-Dihexylbenzaldehyd (3.6 mmol), 1.1 g 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester **6** (3.6 mmol), 1.0 g KOtBu (9.1 mmol), 50 ml getrocknetes DMF. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 30 cm, Petrolether/Diethylether 30:1). Ausbeute: 0.97 g (65 %) einer farblosen Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.89 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.32, 1.59 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>); 2.64 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.83 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 6.40 (t, 1 H, 1-H); 6.68 (d, 2 H, 3-H); 6.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, olefin. H); 7.01 (dd, 1 H, 10-H); 7.08 (d, 1 H, 9-H); 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, olefin. H); 7.40 (s, 1 H, 12-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 29.3, 31.0, 31.3, 31.6, 31.7, 31.8, 33.1, 35.7 (10 C, CH<sub>2</sub>); 55.4 (2 C, OCH<sub>3</sub>); 99.7 (1 C, C-1); 104.7 (2 C, C-3); 125.7, 127.3, 127.9, 129.5 (5 C, C-5, C-6, C-9, C-10, C-12); 135.4 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 138.1 (1 C<sub>q</sub>, C-11); 140.0, 140.7 (2 C<sub>q</sub>, C-4, C-8); 161.0 (2 C<sub>q</sub>, C-2). - **MS** (FD): m/z (%) =

818 (7) [2 M<sup>+</sup>]; 410 (12), 409 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1590, 1485, 1420, 1340, 1290, 1205, 1150, 1065, 960, 825. - **EA** (C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>, 408.63): ber. C 82.30 H 9.87; gef. C 82.22 H 9.85.

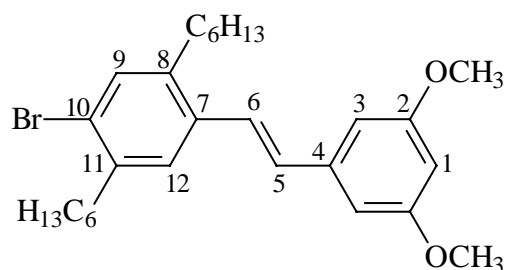
### 5.3.3.10 1-Brom-4-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylbenzol 26



Analog 5.1.2, Variante A. Ansatz: 1.5 g 2,5-Dihexylbenzaldehyd **22** (5.5 mmol), 2.6 g Phosphonat **25** (5.5 mmol), 1.5 g KO<sup>t</sup>Bu (13.7 mmol), 150 ml getrocknetes DMF. Man reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (5 · 30 cm, Petrolether/Diethylether 20:1). Ausbeute: 3.0 g (92 %) gelbliche Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen auskristallisiert; Smp.: 35 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.89 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.31, 1.59 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>); 2.70 (m, 8 H, ArCH<sub>2</sub>); 7.05 (dd, 1 H, 12-H); 7.10 (d, 1 H, 11-H); 7.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 1 H, 7-H); 7.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 1 H, 8-H); 7.35 (s, 1 H, 6-H); 7.36 (d, 1 H, 14-H); 7.38 (s, 1 H, 3-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 29.1, 31.7, 31.8, 32.8, 33.2, 35.7, 35.9 (20 C, CH<sub>2</sub>); 123.3 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 125.9 (1 C<sub>q</sub>, C-14); 127.0 (1 C, C-7); 127.6 (1 C, C-3); 127.9 (1 C, C-12); 128.8 (1 C, C-8); 129.6 (1 C, C-11); 133.4 (1 C, C-6); 135.9 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 136.0 (1 C<sub>q</sub>, C-9); 138.1 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 139.6 (1 C<sub>q</sub>, C-2); 140.0 (1 C<sub>q</sub>, C-5); 140.7 (1 C<sub>q</sub>, C-13). - **MS** (FD): m/z (%) = 598 (17), 597 (100), 596 (27), 595 (43) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2840, 1480, 1450, 1370, 960. - **EA** (C<sub>38</sub>H<sub>59</sub>Br, 595.80): ber. C 76.61 H 9.98; gef. C 76.11 H 10.02.

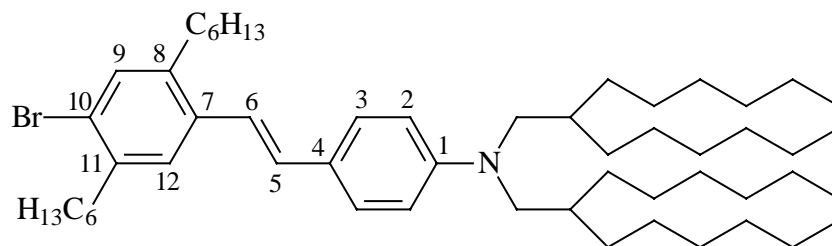
### 5.3.3.11 1-Bromo-4-[(E)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylbenzol 46



Gemäß 5.1.2, Variante A. Ansatz: 2.0 g 4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd **23** (5.7 mmol), 1.6 g Phosphonat **6** (5.7 mmol), 1.6 g KO $t$ Bu (14.3 mmol), 100 ml getrocknetes DMF. Man reinigt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (10 · 20 cm, Petrolether/Diethylether 30:1). Ausbeute: 2.3 g (82 %) einer gelben Flüssigkeit, die nach längerem Stehen auskristallisiert; Smp.: 39 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.44, 1.59 (2 m, 6 H, CH<sub>2</sub>); 2.67 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.83 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 6.41 (t, 1 H, 1-H); 6.66 (d, 2 H, 3-H); 6.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 1 H, 5-H); 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 1 H, 6-H); 7.32 (s, 1 H, 9-H); 7.40 (s, 1 H, 12-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.0, 14.1 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 29.2, 31.0, 31.6, 31.7, 32.7, 35.9 (10 C, CH<sub>2</sub>); 55.3 (2 C, OCH<sub>3</sub>); 99.8 (1 C, C-1); 104.7 (2 C, C-3); 123.5 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 126.1 (1 C, C-6); 127.3 (1 C, C-12); 130.2 (1 C, C-5); 133.4 (1 C, C-9); 134.9 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 139.6 (1 C<sub>q</sub>, C-8); 139.7 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 140.0 (1 C<sub>q</sub>, C-11); 161.0 (2 C<sub>q</sub>, C-2). - **MS** (FD): m/z (%) = 490 (30), 489 (88), 488 (31), 487 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1585, 1470, 1450, 1415, 1340, 1280, 1200, 1150, 1065, 960, 825. - **EA** (C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>BrO<sub>2</sub>, 487.53): ber. C 68.98 H 8.06; gef. C 68.77 H 8.16.

### 5.3.3.12 4-[(E)-2-(4-Bromo-2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-N,N-bis(2-hexyloctyl)anilin **36**



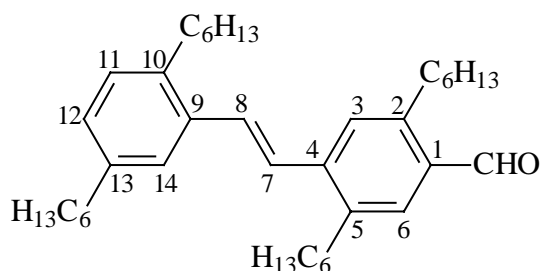
Analog 5.1.2, Variante A. Ansatz: 1.4 g **OPV[0]CHO** (2.7 mmol), 1.3 g 4-Brom-2,5-dihexylbenzylphosphonsäurediethylester **25** (2.7 mmol), 0.8 g KO $t$ Bu (6.8 mmol), 100 ml getrocknetes THF. Die Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (10 · 20 cm, Petrolether). Ausbeute: 2.0 g (91 %) gelbes, viskoses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>); 1.83 (m, 2 H, CH); 2.65 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.62 (d, 2 H, 2-H); 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, 6-H); 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, 5-H); 7.28 (s, 1 H, 12-H); 7.34 (d, 2 H, 3-H); 7.37 (s, 1 H, 9-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.0 (6 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.5, 29.2, 29.8, 30.1,



30.7, 31.7, 31.9, 32.7 (30 C, CH<sub>2</sub>); 35.6 (2 C, CH); 56.8 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 112.9 (2 C, C-2); 120.5 (1 C, C-6); 122.3 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 124.8 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 126.9 (1 C, C-12); 127.6 (2 C, C-3); 130.5 (1 C, C-5); 133.2 (1 C, C-9); 136.1 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 139.5 (2 C<sub>q</sub>, C-8, C-11); 148.3 (1 C<sub>q</sub>, C-1). - **MS** (FD): m/z (%) = 837 (52), 836 (100), 835 (45), 834 (93) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2900, 2840, 1590, 1505, 1450, 1230, 1180, 1120, 955, 800. - **EA** (C<sub>54</sub>H<sub>92</sub>BrN, 835.24): ber. C 77.65 H 11.10 N 1.68; gef. C 78.04 H 10.93 N 1.61.

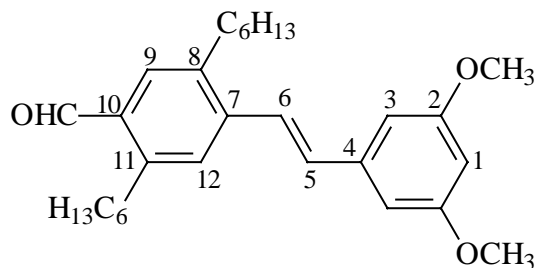
### 5.3.3.13 4-[(E)-2-(2,5-Dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylbenzaldehyd **27**



Synthese analog 5.1.2. Ansatz: 1.73 g Verbindung **26** (2.9 mmol), 1.6 ml 2.7 M n-Butyllithium-Lösung (4.4 mmol), 0.53 g DMF (7.3 mmol), 100 ml wasserfreier Diethylether. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (10 · 15 cm, Petrolether/Essigester 50:1). Ausbeute: 1.1 g (66 %) gelbliche, viskose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.32, 1.60 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>); 2.61 (t, 2 H, ArCH<sub>2</sub>); 2.74 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.01 (t, 2 H, ArCH<sub>2</sub>); 7.06 (d, 1 H, 12-H); 7.10 (d, 1 H, 11-H); 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.9 Hz, 1 H, 7-H); 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.9 Hz, 1 H, 8-H); 7.37 (s, 1 H, 14-H); 7.43 (s, 1 H, 3-H); 7.64 (s, 1 H, 6-H); 10.24 (s, 1 H, CHO). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 29.0, 29.2, 30.8, 31.4, 31.7, 32.2, 32.4, 32.9, 33.1, 35.6 (20 C, CH<sub>2</sub>); 125.9 (1 C, C-14); 126.5, 128.1, 128.3 (3 C, C-7, C-8, C-12); 129.6 (1 C, C-11); 130.9 (1 C, C-3); 132.5 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 132.5 (1 C, C-6); 135.6 (1 C<sub>q</sub>, C-9); 138.4, 138.7, 140.8, 142.0 (4 C<sub>q</sub>, C-4, C-5, C-10, C-13); 143.3 (1 C<sub>q</sub>, C-2); 191.7 (1 C, CHO). - **MS** (FD): m/z (%) = 546 (34), 545 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2840, 1685, 1590, 1545, 1460, 1370, 960. - **EA** (C<sub>39</sub>H<sub>60</sub>O, 544.91): ber. C 85.97 H 11.10; gef. C 85.81 H 10.92.

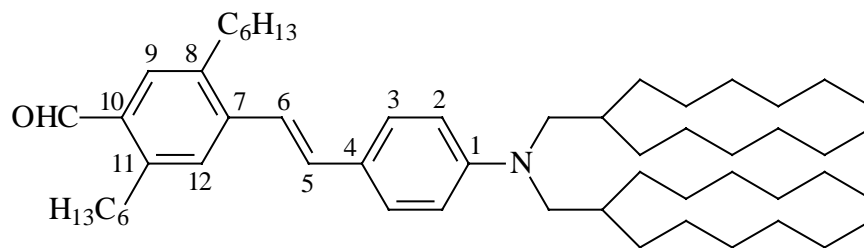
## 5.3.3.14 4-[(E)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylbenzaldehyd 47



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.1.2. Ansatz: 0.4 g Verbindung **46** (0.8 mmol), 0,5 ml 2.7 M n-Butyllithium-Lösung (1.2 mmol), 0.15 g DMF (2.1 mmol), 50 ml getrockneter Diethylether. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Petrolether/Diethylether 30:1). Ausbeute: 120 mg (33 %) einer gelben, viskosen Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.31, 1.62 (2 m, 16 H, CH<sub>2</sub>); 2.74, 2.99 (2 t, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.83 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 6.43 (t, 1 H, 1-H); 6.68 (d, 2 H, 3-H); 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 5-H); 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 6-H); 7.45 (s, 1 H, 12-H); 7.62 (s, 1 H, 9-H); 10.22 (s, 1 H, CHO). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2 C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 29.2, 29.3, 30.9, 31.6, 31.7, 32.3, 32.6, 32.9 (10 C, CH<sub>2</sub>); 55.4 (2 C, OCH<sub>3</sub>); 100.2 (1 C, C-1); 105.0 (2 C, C-3); 125.8, 128.0 (2 C, C-5, C-6); 132.5 (2 C, C-9, C-12); 132.6 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 138.8, 139.1 141.1 (3 C<sub>q</sub>, C-4, C-7, C-8); 143.4 (1 C<sub>q</sub>, C-11); 161.0 (2 C<sub>q</sub>, C-2); 191.8 (1 C, CHO). - **MS** (FD): m/z (%) = 439 (5), 438 (30), 437 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2850, 1680, 1590, 1540, 1460, 1420, 1200, 1190, 1150, 1065, 960, 830. - **EA** (C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>, 436.64): ber. C 79.77 H 9.23; gef. C 80.01 H 9.11.

## 5.3.3.15 4-((E)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)-2,5-dihexylbenzaldehyd 37



a) Synthese gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Bouveault-Reaktion, 5.1.1:

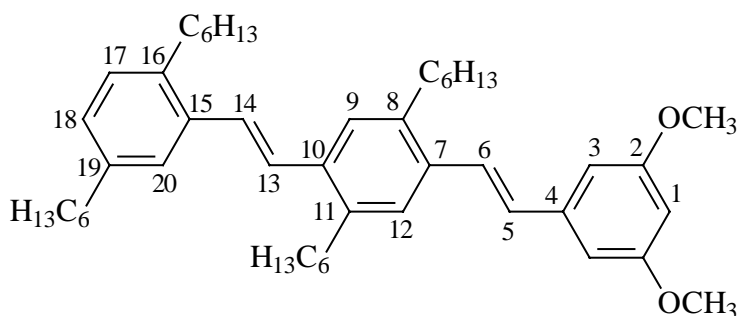
Ansatz: 2.4 g Verbindung **36** (2.8 mmol), 1.6 ml 2.7 M n-Butyllithium-Lösung (4.2 mmol), 0.5 g DMF (7.1 mmol), 100 ml getrockneter Diethylether. Reinigung durch Filtration über Kieselgel (10 · 15 cm, Petrolether/Essigester 30:1). Ausbeute: 1.2 g (55 %) einer orangefarbenen, viskosen Flüssigkeit.

b) Synthese mittels Heck-Reaktion:

In eine ausgeheizte Apparatur gibt man unter Argonatmosphäre 908 mg N,N-Bis(2-hexyloctyl)-4-vinylaniline **95** (1.8 mmol), 500 mg 4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd **23** (1.4 mmol), 5 ml getrocknetes DMF und 1 ml Triethylamin. Man entgast die Reaktionslösung mehrfach und gibt nun im Argon-Gegenstrom 3.2 mg Palladium(II)acetat ( $1.4 \cdot 10^{-6}$  mol) und 17.2 mg Tris(*o*-tolyl)phosphin ( $5.6 \cdot 10^{-6}$  mol) hinzu. Nach 8 Stunden Rühren bei 110 °C bricht man die Reaktion durch Zugabe von Wasser ab. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Nach Filtration über Kieselgel (15 · 20 cm, Petrolether/Diethylether 30:1) verbleiben 980 mg (89 %) einer orangefarbenen Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.87 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>); 1.30 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>); 1.59 (m, 2 H, CH); 2.73 (t, 2 H, ArCH<sub>2</sub>); 2.98 (t, 2 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.59 (d, 2 H, 2-H); 7.03, 7.11 (2d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 2 H, 5-H, 6-H); 7.37 (d, 2 H, 3-H); 7.44 (s, 1 H, 12-H); 7.60 (s, 1 H, 9-H); 10.20 (s, 1 H, CHO). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.1 (6 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 29.3, 29.7, 30.3, 30.8, 31.7, 31.9, 32.2, 32.4, 32.6, 32.9 (30 C, CH<sub>2</sub>); 35.6 (2 C, CH); 56.8 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 112.6 (2 C, C-2); 119.6 (1 C, C-6); 124.2 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 127.1 (1 C, C-12); 128.0 (2 C, C-3); 131.8 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 132.6, 132.9 (2 C, C-5, C-9); 137.9, 142.4, 143.4 (3 C<sub>q</sub>, C-7, C-8, C-11); 148.5 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 191.7 (1 C, CHO). - **MS** (FD): m/z (%) = 787 (19), 786 (56), 785 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2900, 2840, 2700, 1675, 1580, 1530, 1505, 1455, 1365, 1230, 1175, 955, 800, 720. - **EA** (C<sub>55</sub>H<sub>93</sub>NO, 784.36): ber. C 84.22 H 11.95 N 1.79; gef. C 84.21 H 11.71 N 1.69.

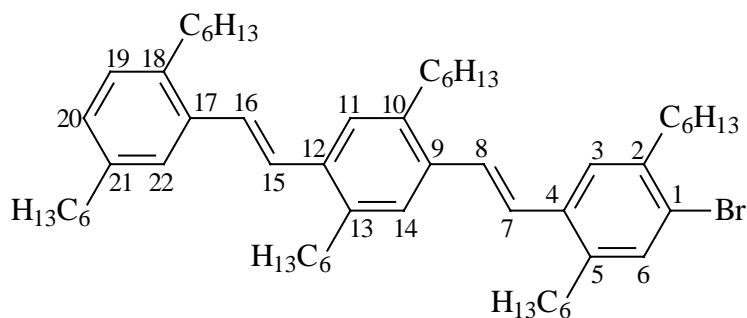
**5.3.3.16 1-[(E)-2-(2,5-Dihexylphenyl)ethenyl]-4-[(E)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylbenzol 31**



Durchführung gemäß 5.1.2, Variante A. Ansatz: 1.0 g Aldehyd **27** (1.8 mmol), 530 mg 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester **6** (1.8 mmol), 515 mg KO<sup>t</sup>Bu (4.6 mmol), 100 ml getrockneter Diethylether. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 30 cm, Petrolether/Diethylether 40:1) und anschließende Umkristallisation aus Essigester/Methanol 1:1. Man erhält 920 mg (74 %) gelbliche, watteartige Kristalle; Smp.: 56 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.88 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.31, 1.35 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>); 1.61 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>); 2.61 (t, 2 H, ArCH<sub>2</sub>); 2.74 (m, 6 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.84 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 6.40 (t, 1 H, 1-H); 6.68 (d, 2 H, 3-H); 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 5-H); 7.03 (dd, 1 H, 18-H); 7.09 (d, 1 H, 17-H); 7.18, 7.23 (2 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 2 H, 13-H, 14-H); 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, 6-H); 7.38 (s, 1 H, 20-H); 7.38 (s, 1 H, 9-H); 7.42 (s, 1 H, 12-H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.0 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 29.3, 31.8, 33.3, 35.7 (20 C, CH<sub>2</sub>); 55.4 (2 C, OCH<sub>3</sub>); 99.8 (1 C, C-1); 104.8 (2 C, C-3); 125.9 (1 C, C-20); 126.8 (1 C, C-6); 126.8 (1 C, C-12); 127.1 (1 C, C-9); 127.4 (1 C, C-13); 127.6 (1 C, C-18); 127.9 (1 C, C-14); 129.4 (1 C, C-5); 129.5 (1 C, C-17); 134.8 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 136.0 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 136.3 (1 C<sub>q</sub>, C-15); 138.1 (1 C<sub>q</sub>, C-16); 138.6 (2 C<sub>q</sub>, C-8, C-11); 140.0 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 140.7 (1 C<sub>q</sub>, C-19); 161.1 (2 C<sub>q</sub>, C-2). - MS (FD): m/z (%) = 681 (11), 680 (42), 679 (100) [M<sup>+</sup>]. - IR (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2860, 1590, 1490, 1465, 1320, 1210, 1160, 1070, 970, 960, 830. - EA (C<sub>48</sub>H<sub>70</sub>O<sub>2</sub>, 679.09): ber. C 84.90 H 10.39; gef. C 84.74 H 10.36.

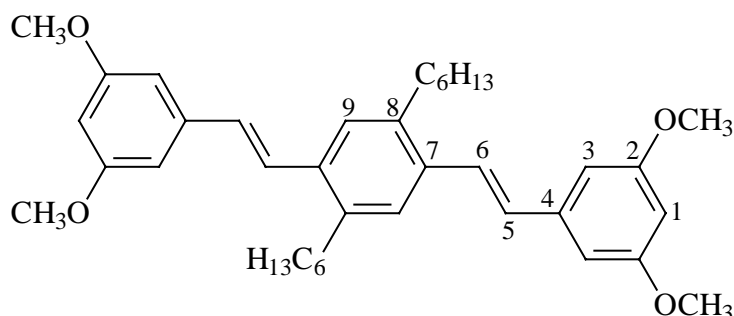
**5.3.3.17 2-Bromo-4-((E)-2-{4-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-1,4-dihexylbenzol 28**



Die Synthese erfolgt analog zu 5.1.2, Variante B. Ansatz: 0.5 g Aldehyd **27** (0.9 mmol), 460 mg Phosphonat **25** (0.9 mmol), 370 mg NaH (60 % in Paraffin, 9 mmol), 50 ml getrocknetes DME. Die Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (8 · 15 cm, Petrolether). Ausbeute: 440 mg (55 %) gelbliche Kristalle; Smp.: 79-82 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.89 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>); 1.31 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 1.58 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>); 2.61, 2.77 (2 m, 12 H, ArCH<sub>2</sub>); 7.04 (dd, 1 H, 20-H); 7.10 (d, 1 H, 19-H); 7.12, 7.19, 7.25 (4 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 4 H, 7-H, 8-H, 15-H, 16-H); 7.34 (s, 1 H, 6-H); 7.37, 7.38, 7.39 (m, 4 H, 3-H, 11-H, 14-H, 22-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.1 (6 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 29.2, 29.3, 30.1, 31.0, 31.3, 31.5, 31.7, 32.9, 33.2, 33.4, 35.7, 35.9 (30 C, CH<sub>2</sub>); 123.3 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 125.8 (1 C, C-22); 126.6, 126.9, 127.0, 127.3, 127.5, 127.7, 127.9, 128.0 (8 C, C-3, C-7, C-8, C-11, C-14, C-15, C-16, C-20); 129.5 (1 C, C-19); 133.4 (1 C, C-6); 135.2, 135.7, 135.9, 136.1 (4 C<sub>q</sub>, C-4, C-9, C-12, C-17); 138.1 (1 C<sub>q</sub>, C-18); 138.5 (2 C<sub>q</sub>, C-10, C-13); 139.6 (1 C<sub>q</sub>, C-2); 140.0 (1 C<sub>q</sub>, C-5); 140.7 (1 C<sub>q</sub>, C-21). - **MS** (FD): m/z (%) = 870 (19), 869 (68), 868 (100), 867 (83), 866 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2850, 1480, 1460, 1370, 960, 890. - **EA** (C<sub>58</sub>H<sub>89</sub>Br, 866.26): ber. C 80.42 H 10.36; gef. C 80.28 H 10.13.

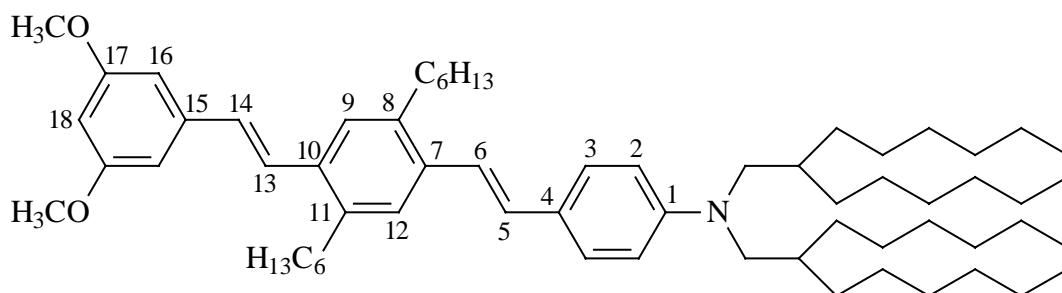
### 5.3.3.18 1,4-Bis[(E)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylbenzol 48



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.1.2, Variante A. Ansatz: 400 mg Aldehyd **47** (0.92 mmol), 264 mg 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester **6** (0.92 mmol), 260 mg KO $t$ Bu (2.3 mmol), 100 ml getrocknetes DMF. Das Produkt wird durch Umkristallisation aus Essigester/Methanol 1:1 gereinigt. Ausbeute: 300 mg (58 %) gelbe, fluoreszierende Kristalle; Smp.: 104 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.30 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>); 1.59 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 2.74 (t, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>); 3.83 (s, 12 H, OCH<sub>3</sub>); 6.40 (t, 2 H, 1-H); 6.68 (d, 4 H, 3-H); 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 2 H, 5-H); 7.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 2 H, 6-H); 7.41 (s, 2 H, 9-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 14.1 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 29.4, 31.4, 31.7, 33.3 (10 C, CH<sub>2</sub>); 55.4 (4 C, OCH<sub>3</sub>); 99.7 (2 C, C-1); 104.7 (4 C, C-3); 126.7, 126.8 (4 C, C-6, C-9); 129.4 (2 C, C-5); 135.0 (2 C<sub>q</sub>, C-7); 138.7 (2 C<sub>q</sub>, C-8); 139.9 (2 C<sub>q</sub>, C-4); 161.0 (4 C<sub>q</sub>, C-2). - **MS** (FD): m/z (%) = 573 (6), 572 (43), 571 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 3030 cm<sup>-1</sup>, 2990, 2940, 2920, 2840, 1590, 1445, 1420, 1360, 1295, 1200, 1185, 1155, 1065, 1055, 965, 935, 880, 830, 690. - **EA** (C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, 570.82): ber. C 79.96 H 8.83; gef. C 79.92 H 8.92.

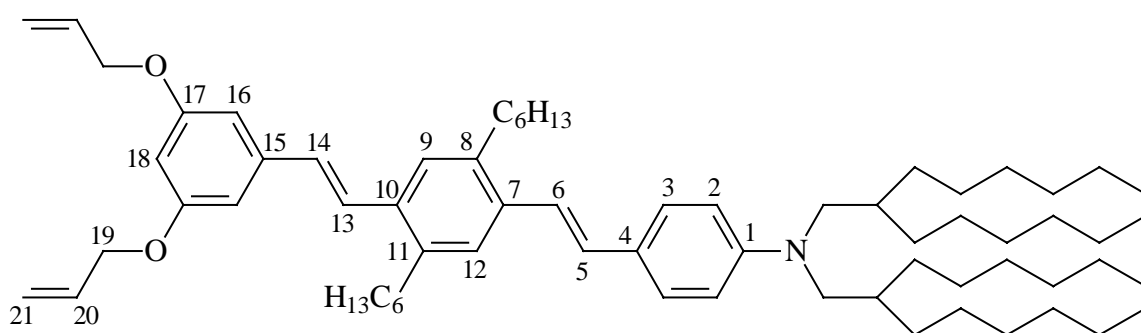
### 5.3.3.19 4-((E)-2-{4-[(E)-2-(3,5-Dimethoxyphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-N,N-bis(2-hexyloctyl)anilin 38



Synthese gemäß 5.1.2, Variante B. Ansatz: 250 mg Aldehyd **37** (0.32 mmol), 92 mg Phosphonat **6** (0.32 mmol), 127 mg NaH (60 % in Paraffin, 3.2 mmol), 50 ml getrocknetes DME. Reinigung des Produktes durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 30 cm, Petrolether/Diethylether 40:1). Ausbeute: 260 mg (89 %) einer orangegelben, viskosen Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.88 (t, 18 H, CH<sub>3</sub>); 1.26, 1.57 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>); 1.85 (m, 2 H, CH); 2.72 (t, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.22 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 3.83 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 6.39 (t, 1 H, 18-H); 6.65 (m, 4 H, 2-H, 16-H); 6.91, 6.92, 7.12, 7.30 (4 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16 Hz, 4 H, olefin. H); 7.37 (m, 4 H, 3-H, 9-H, 12-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.1 (6 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 26.5, 29.9, 30.1, 30.7, 31.7, 31.9, 33.3 (30 C, CH<sub>2</sub>); 35.6 (2 C, CH); 55.4 (2 C, OCH<sub>3</sub>); 56.8 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 99.6 (1 C, C-18); 104.6 (2 C, C-16); 112.7 (2 C, C-2); 120.9 (1 C, C-6); 125.0 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 126.2, 126.7, 126.9, 128.7, 129.7 (5 C, C-5, C-9, C-12, C-13, C-14); 127.5 (2 C, C-3); 133.7 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 136.2 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 137.9, 138.5 (2 C<sub>q</sub>, C-8, C-11); 140.1 (1 C<sub>q</sub>, C-15); 148.0 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 161.0 (2 C<sub>q</sub>, C-17). - **MS** (FD): m/z (%) = 920 (23), 919 (79), 918 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2840, 1580, 1505, 1455, 1195, 1175, 1145, 1060, 950, 800, 745. - **EA** (C<sub>64</sub>H<sub>103</sub>NO<sub>2</sub>, 918.53): ber. C 83.69 H 11.30 N 1.52; gef. C 83.30 H 11.60 N 1.46.

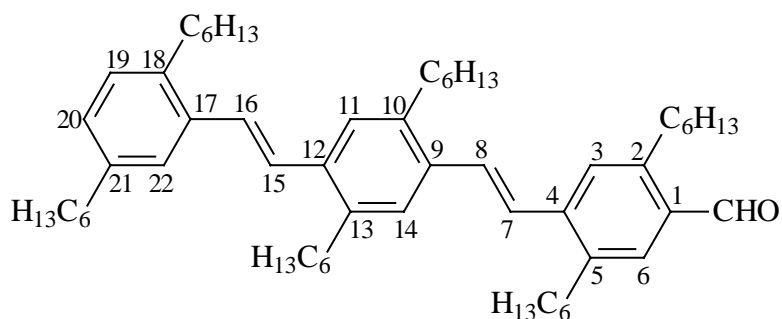
### 5.3.3.20 4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]ethenyl}-2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-N,N-bis(2-hexyloctyl)anilin **39**



Durchführung gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Horner-Reaktion, 5.1.2, Variante B. Ansatz: 0.5 g Aldehyd **37** (0.64 mmol), 220 mg Phosphonat **16** (0.64 mmol), 250 mg NaH (60 % in Paraffin, 6.4 mmol), 50 ml getrocknetes DME. Reinigung durch Filtration über Kieselgel (10 · 15 cm, Petrolether). Ausbeute: 580 mg (94 %) eines orangefarbenen, viskosen Öls.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.88 (t, 18 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>); 1.85 (m, 2 H, CH); 2.72 (t, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 4.55 (d, 4 H, 19-H); 5.36 (m, 4 H, 21-H); 6.06 (m, 2 H, 20-H); 6.42 (t, 1 H, 18-H); 6.64 (d, 2 H, 2-H); 6.69 (d, 2 H, 16-H); 6.90, 6.93, 7.10, 7.30 (4 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16 Hz, 4 H, olefin. H); 7.37 (m, 4 H, 3-H, 9-H, 12-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.1 (6 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 26.4, 29.2, 29.7, 29.8, 30.1, 30.7, 31.7, 31.9, 32.7 (30 C, CH<sub>2</sub>); 35.5 (2 C, CH); 56.8 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 68.9 (2 C, C-19); 101.0 (1 C, C-18); 105.6 (2 C, C-16); 112.6 (2 C, C-2); 117.8 (2 C, C-20); 120.9 (1 C, C-6); 124.9 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 126.2, 126.6, 126.8, 128.6, 129.7 (5 C, C-5, C-9, C-12, C-13, C-14); 127.5 (2 C, C-3); 133.2 (2 C, C-21); 133.7 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 136.1 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 138.5, 138.9 (2 C<sub>q</sub>, C-8, C-11); 140.0 (1 C<sub>q</sub>, C-15); 147.9 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 159.9 (2 C<sub>q</sub>, C-17). - **MS** (FD): m/z (%) = 973 (33), 972 (93), 971 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - **IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1590, 1510, 1460, 1370, 1240, 1170, 1060, 960, 925, 825, 810. - **EA** (C<sub>68</sub>H<sub>107</sub>NO<sub>2</sub>, 970.61): ber. C 84.15 H 11.11 N 1.44; gef. C 83.99 H 11.15 N 1.39.

### 5.3.3.21 3-((E)-2-{4-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-2,5-dihexylbenzaldehyd **29**



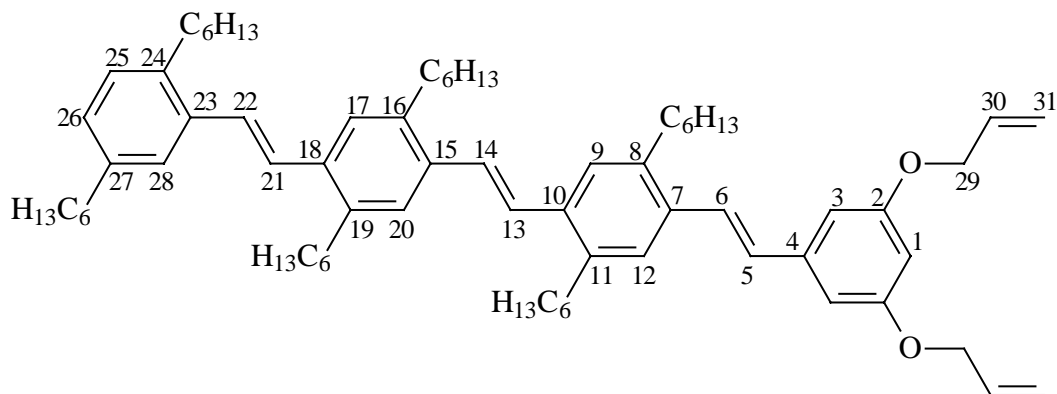
Versuchsdurchführung gemäß 5.1.1. Ansatz: 400 mg Verbindung **28** (0.46 mmol), 0.3 ml 2.7 M n-Butyllithium-Lösung (0.69 mmol), 84 mg DMF (1.2 mmol), 25 ml getrockneter Diethylether. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 35 cm, Petrolether/ Essigester 50:1). Ausbeute: 235 mg (62 %) gelbe Kristalle; Smp.: 101-103 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.88 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>); 1.31, 1.38, 1.63 (3 m, 48 H, CH<sub>2</sub>); 2.61, 2.71, 2.77, 3.01 (4 t, 12 H, ArCH<sub>2</sub>); 7.04 (dd, 1 H, 20-H); 7.09 (d, 1 H, 19-H); 7.19, 7.21, 7.25, 7.34 (4 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 4 H, 7-H, 8-H, 15-H, 16-H); 7.38, 7.40 (2 m, 3 H, 11-H, 14-H, 22-H); 7.44 (s, 1 H, 3-H); 7.64 (s, 1 H, 6-H); 10.24 (s, 1 H, CHO). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.1 (6 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 29.1, 29.2, 29.3, 30.9, 31.3, 31.4, 31.5, 31.7, 32.3,



32.5, 33.0, 33.2, 33.3, 35.7 (30 C, CH<sub>2</sub>); 125.8 (1 C, C-22); 126.2, 127.0, 127.1, 127.7, 128.0, 128.2 (7 C, C-7, C-8, C-11, C-14, C-15, C-16, C-20); 129.6 (1 C, C-19); 130.3 (1 C, C-3); 132.4 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 132.5 (1 C, C-6); 134.8 (1 C<sub>q</sub>, C-9); 136.0 (1 C<sub>q</sub>, C-12); 136.4 (1 C<sub>q</sub>, C-17); 138.1 (1 C<sub>q</sub>, C-18); 138.6, 138.7, 138.9, 140.7, 141.9 (5 C<sub>q</sub>, C-4, C-5, C-10, C-13, C-21); 143.4 (1 C<sub>q</sub>, C-2); 191.8 (1 C, CHO). - **MS** (FD): m/z (%) = 818 (23), 817 (65), 816 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1690, 1675, 1590, 1460, 960. **EA** (C<sub>59</sub>H<sub>90</sub>O, 815.37): ber. C 86.91 H 11.13; gef. C 86.40 H 10.85.

### 5.3.3.22 1-[(E)-2-(4-[(E)-2-[3,5-bis(allyloxy)phenyl]ethenyl]-2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-4-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylbenzol **32**

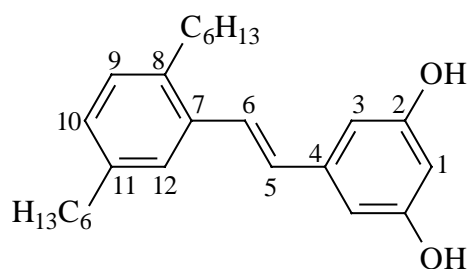


Analog 5.1.2, Variante B. Ansatz: 100 mg Aldehyd **29** (0.12 mmol), 42 mg Phosphonat **16** (0.12 mmol), 20 mg NaH (60 % in Paraffin, 1.2 mmol), 20 ml getrocknetes DME. Die Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Petrolether/Essigester 50:1). Ausbeute: 92 mg (75 %) gelbe, fluoreszierende Kristalle; Smp.: 98-100 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>); 1.32 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 1.63 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>); 2.61, 2.75 (2 m, 12 H, ArCH<sub>2</sub>); 4.56 (d, 4 H, 29-H); 5.30, 5.43 (2 dd, 4 H, 31-H); 6.08 (m, 2 H, 30-H); 6.43 (t, 1 H, 1-H); 6.70 (d, 2 H, 3-H); 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, 6-H); 7.03 (dd, 1 H, 26-H); 7.09 (d, 1 H, 25-H); 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, olefin. H); 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, olefin.H); 7.24 (s, 2 H, olefin. H); 7.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, olefin.H); 7.39, 7.40, 7.41 (m, 5 H, 9-H, 12-H, 17-H, 20-H, 28-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.1 (6 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 29.1, 29.3, 29.4, 31.3, 31.4, 31.5, 31.7, 33.3, 33.4, 35.7 (30 C, CH<sub>2</sub>); 68.9 (2 C, C-29); 101.1 (1 C, C-1); 105.6 (2 C, C-3); 117.8 (2 C, C-31); 125.8, 126.6, 126.7, 126.9, 127.1, 127.2, 127.3, 127.6, 127.7, 129.2, 129.5 (13 C, C-5, C-6, C-9, C-12, C-13, C-14, C-17, C-20, C-21, C-22, C-25, C-26, C-28); 133.2 (2 C, C-30); 134.7, 135.5, 135.7, 135.8, 136.2 (5

C<sub>q</sub>, C-7, C-10, C-15, C-18, C-23); 138.1 (1 C<sub>q</sub>, C-24); 138.5, 138.6 (4 C<sub>q</sub>, C-8, C-11, C-16, C-19); 139.9 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 140.7 (1 C<sub>q</sub>, C-27); 159.9 (2 C<sub>q</sub>, C-2). - **MS** (FD): m/z (%) = 1005 (12), 1004 (43), 1003 (66), 1002 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2850, 1480, 1455, 1370, 1070, 960, 890. - **EA** (C<sub>72</sub>H<sub>104</sub>O<sub>2</sub>, 1001.62): ber. C 86.34 H 10.47; gef. C 86.25 H 10.37.

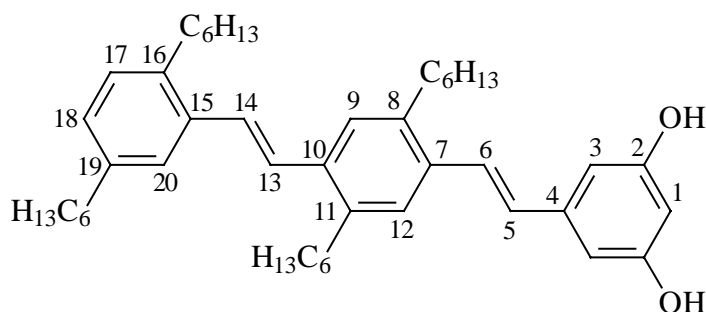
### 5.3.3.23 5-[(E)-2-(2,5-Dihexylphenyl)ethenyl]-1,3-dihydroxybenzol 33



Analog 5.1.3. Ansatz: 470 mg Verbindung **30** (1.2 mmol), 5.8 ml 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung (in Hexan, 5.8 mmol), 50 ml getrocknetes Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 30 cm, Toluol/Essigester 6 :1). Ausbeute: 250 mg (57 %) eines dunkelbraunen, viskosen Wachses.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.30, 1.57 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>); 2.63 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 5.07 (br. s, 2 H, OH); 6.27 (t, 1 H, 1-H); 6.58 (d, 2 H, 3-H); 6.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, 5-H); 7.01 (dd, 1 H, 10-H); 7.08 (d, 1 H, 9-H); 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, 6-H); 7.37 (s, 1 H, 12-H). - **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 29.1, 29.2, 31.2, 31.5, 31.7, 33.0, 35.7 (10 C, CH<sub>2</sub>); 102.1 (1 C, C-1); 106.2 (2 C, C-3); 125.6 (1 C, C-12); 127.5 (1 C, C-6); 128.0 (1 C, C-10); 128.8 (1 C, C-5); 129.6 (1 C, C-9); 135.2 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 138.1 (1 C<sub>q</sub>, C-11); 140.6, 140.7 (2 C<sub>q</sub>, C-4, C-8); 156.9 (2 C<sub>q</sub>, C-2). - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3300 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2850, 1615, 1590, 1455, 1370, 1340, 1150, 1005, 990, 960, 830, 760. - **MS** (FD): m/z (%) = 382 (29), 381 (100) [M<sup>+</sup>]. - **EA** (C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, 380.57): ber. C 82.06 H 9.53; gef. C 77.61 H 11.23 <sup>[118]</sup>.

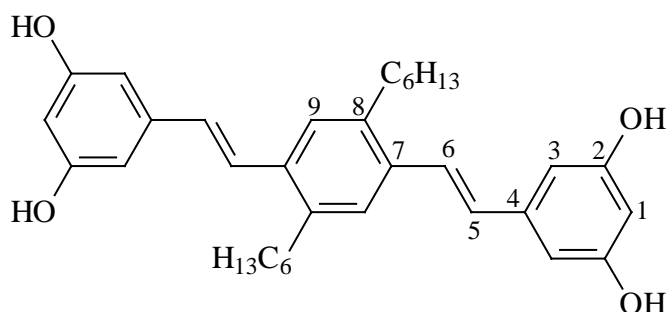
### 5.3.3.24 5-((E)-2-{4-[(E)-2-(2,5-Dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-1,3-dihydroxybenzol **34**



Analog 5.1.3. Ansatz: 420 mg Dimethoxyverbindung **31** (0.62 mmol), 4.1 ml 1 M  $\text{BBr}_3$ -Lösung (in Hexan, 4.1 mmol), 30 ml getrocknetes Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 35 cm, Toluol/Essigester 10:1). Ausbeute: 120 mg (30 %) bräunlich-gelbe, viskose Substanz.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.31, 1.61 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ); 2.65 (m, 8 H,  $\text{ArCH}_2$ ); 6.27 (m, 1 H, 1-H); 6.58 (d, 2 H, 3-H); 6.84 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$  Hz, 1 H, 5-H); 7.04, 7.07 (m, 2 H, 17-H, 18-H); 7.13, 7.24 (m, 2 H, 13-H, 14-H); 7.30 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$  Hz, 1 H, 6-H); 7.38 (m, 3 H, 9-H, 12-H, 20-H). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 654 (11), 653 (48), 652 (100) [(M + H) $^+$ ].

### 5.3.3.25 5-((E)-2-{4-[(E)-2-(3,5-Dihydroxyphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-1,3-dihydroxybenzol **49**

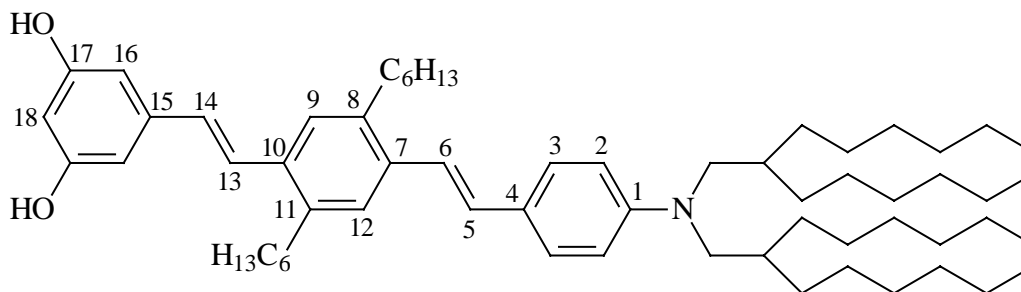


Durchführung analog zu 5.1.3. Ansatz: 300 Tetramethoxyverbindung **48** (0.53 mmol), 3.5 ml 1 M  $\text{BBr}_3$ -Lösung (in Hexan, 3.5 mmol), 50 ml getrocknetes Dichlormethan. Zur

vollständigen Umsetzung kocht man für zwei Stunden unter Rückfluß. Es fallen braune Kristalle aus, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 160 mg (60 %) braune Kristalle; Smp.: 240-242 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 0.84 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.29 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>); 1.52 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 2.71 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 6.16 (s, 2 H, 1-H); 6.44 (d, 4 H, 3-H); 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 2 H, 5-H); 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 2 H, 6-H); 7.46 (s, 2 H, 9-H); 9.28 (br. s, 4 H, OH). - **<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 50.3 MHz): δ = 13.9 (2 C, CH<sub>3</sub>); 22.0, 28.5, 30.6, 30.9, 31.0 (10 C, CH<sub>2</sub>); 102.2 (2 C, C-1); 104.6 (4 C, C-3); 124.7 (2 C, C-6); 126.5 (2 C, C-9); 129.4 (2 C, C-5); 134.1 (2 C<sub>q</sub>, C-7); 137.9, 139.1 (4 C<sub>q</sub>, C-4, C-8); 158.5 (4 C<sub>q</sub>, C-2). - **MS** (FD): m/z (%) = 517 (7), 516 (37), 515 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3350 cm<sup>-1</sup>, 2900, 2840, 1600, 1450, 1430, 1320, 1130, 1005, 985, 950, 860, 840, 690. - **EA** (C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, 514.71): ber. C 79.34 H 8.22; gef. C 78.04 H 8.96 <sup>[118]</sup>.

### 5.3.3.26 5-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)-2,5-dihexylphenyl]ethenyl}-1,3-dihydroxybenzol **40**



a) Methyletherspaltung mit Bortribromid gemäß 5.1.3:

Ansatz: 530 mg Dimethoxyverbindung **38** (0.58 mmol), 2,9 ml 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung (in Hexan, 2.9 mmol), 50 ml getrocknetes Dichlormethan. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 30 cm, Toluol/Essigester 8:1). Ausbeute: 430 mg (84 %) eines orangebraunen, viskosen Wachses.

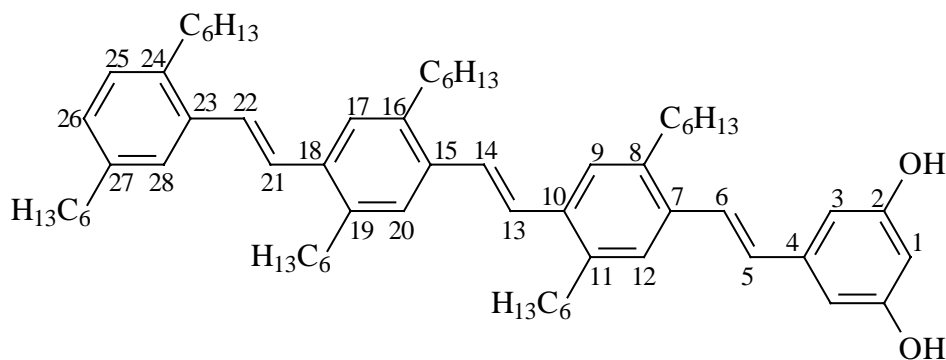
b) Palladium-katalysierte Allyletherspaltung analog zu 5.1.4:

Ansatz: 300 mg Allyloxyverbindung **39** (0.31 mmol), 24 mg Natriumborhydrid (0.62 mmol), 7 mg [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (6.2 · 10<sup>-6</sup> mol), 50 ml THF. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (5 ·

35 cm, Toluol/Essigester 25:1) erhält man 180 mg (51 %) eines bräunlich-gelben, viskosen Wachses.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.87 (t, 18 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 2 H, CH); 2.71 (t, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 4.91 (br. s, 2 H, OH); 6.25 (m, 1 H, 18-H); 6.57 (d, 2 H, 16-H); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.84, 6.92, 7.02, 7.15 (4 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 4 H, olefin.H); 7.38 (m, 4 H, 3-H, 9-H, 12-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 14.1 (6 C, CH<sub>3</sub>); 22.7, 26.5, 29.3, 29.9, 31.2, 31.4, 31.6, 31.8, 31.9, 33.3 (30 C, CH<sub>2</sub>); 35.6 (2 C, CH); 56.8 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 102.0 (1 C, C-18); 106.1 (2 C, C-16); 112.7 (2 C, C-2); 120.9 (1 C, C-6); 125.0 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 126.2, 126.7, 127.1, 128.1 (4 C, C-9, C-12, C-13, C-14); 127.5 (2 C, C-3); 129.8 (1 C, C-5); 133.6, 136.2, 137.9, 138.5, 140.7 (5 C<sub>q</sub>, C-7, C-8, C-10, C-11, C-15); 147.9 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 157.0 (2 C<sub>q</sub>, C-17). - **MS** (FD): m/z (%) = 892 (25), 891 (56), 890 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2900, 2840, 1580, 1510, 1455, 1370, 1180, 1160, 955, 800. - **EA** (C<sub>62</sub>H<sub>99</sub>NO<sub>2</sub>, 890.48): ber. C 83.63 H 11.21 N 1.57; gef. C 81.77 H 12.68 N 2.55 <sup>[118]</sup>.

### 5.3.3.27 5-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-2,5-dihexylphenyl]ethenyl]-1,3-dihydroxybenzol 35



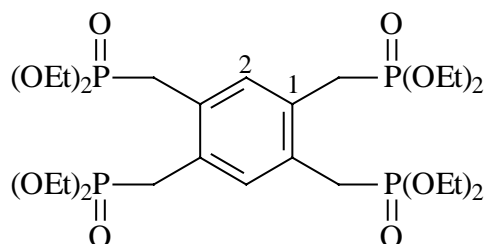
Synthese gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.1.4. Ansatz: 50 mg Verbindung **32** ( $5.0 \cdot 10^{-5}$  mol), 8 mg Natriumborhydrid ( $2.1 \cdot 10^{-4}$  mol), 2.3 mg [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ( $2.1 \cdot 10^{-6}$  mol), 20 ml getrocknetes THF. Zur vollständigen Umsetzung muß für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt werden. Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Toluol/Essigester 10:1) liefert 30 mg noch verunreinigtes Produkt als gelben, viskosen Rückstand. Dieses Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung zur Umsetzung mit Quadratsäure eingesetzt.

**MS** (FD): m/z (%) = 923 (15), 922 (50) [(M+H)<sup>+</sup>].

### 5.3.4 Synthese der Bis-, Tris- und Tetrakisresorcine

Das Phosphonat **51** <sup>[35]</sup> wird gemäß der Literaturvorschrift durch Bromierung von Mesitylen **50** mit NBS und anschließender Umsetzung mit Triethylphosphit hergestellt.

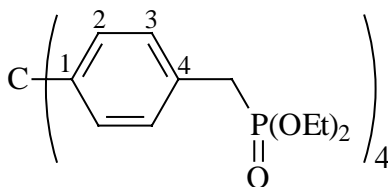
#### 5.3.4.1 Diethyl 2,4,5-Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]benzylphosphonat **55** <sup>[35]</sup>



20.0 g 1,2,4,5-Tetramethylbenzol **54** (Durol) (0.15 mol), 106.0 g N-Bromsuccinimid (0.6 mol) und katalytische Mengen AIBN (2 mg, 0.01 mol) in 500 ml wasserfreiem Tetrachlormethan werden für 20 Stunden unter Rückfluß und Bestrahlung mit einer 500 W Wolframlampe gekocht. Nach dem Abkühlen filtriert man entstandenes Succinimid ab und wäscht mit wenig Tetrachlormethan. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Zugabe von Petrolether wird das Tetrabromid zur Kristallisation gebracht. Dieses wird abgesaugt und ohne weitere Reinigung direkt in den nächsten Reaktionsschritt eingesetzt. Zusammen mit 124.0 g Triethylphosphit (0.75 mol) wird das Tetrabromid für 8 Stunden bei 160 °C erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende Bromethan wird über einen Liebig-Kühler abdestilliert. Nach Entfernen überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum erhält man 60.7 g (60 %, Lit.: 65 %) eines farblosen Öls.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 1.15 (t, 24 H, CH<sub>3</sub>), 3.28 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 19.7 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>P), 3.91 (m, 16 H, OCH<sub>2</sub>), 7.08 (s, 2 H, arom. H).

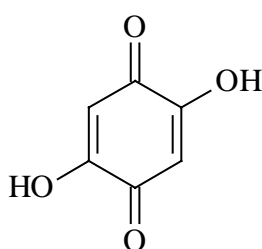
#### 5.3.4.2 Diethyl 4-(tris[4-[(diethoxyphosphoryl)methyl]phenyl]methyl)benzylphosphonat **59** <sup>[35]</sup>



Die Durchführung erfolgt analog zu 5.3.4.1. Ansatz: 20.0 g 1-Methyl-4-[tris(4-methylphenyl)methyl]benzol **58** (13.3 mmol), 9.5 g N-Bromsuccinimid (53.1 mmol), 2 mg AIBN (0.01 mmol), 200 ml Tetrachlorkohlenstoff, 11.0 g Triethylphosphit (66.4 mmol). Ausbeute: 10.4 g (85 %) gelbliche, viskose Substanz.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 1.19$  (m, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.03 (d,  $^2J_{\text{H,P}} = 21.5$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 3.90 (m, 16 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.01 (m, 16 H, 2-H, 3-H).

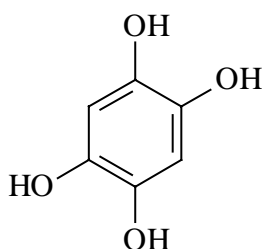
#### 5.3.4.3 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon <sup>[68]</sup>



Man gibt zu 13.8 g Hydrochinon (0.13 mol) 100 ml einer 50%igen NaOH-Lösung (1.25 mol) und tropft unter Eiskühlung 50 ml 30%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.44 mol) so zu, daß die Innentemperatur zwischen 40 und 50 °C bleibt. Nach ca. 30 Minuten ist alles  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben, man läßt noch 1.5 Stunden rühren und gießt dann auf 500 g Eis. Nach Ansäuern mit konz. HCl färbt sich die Lösung orange, es fallen violette Kristalle aus, die abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen werden. Durch Trocknen im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  erhält man 3.5 g (20 %, Lit.: 66 %) der violetten Modifikation des gewünschten Produktes.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 5.81$  (s, 2 H, OH); 6.54 (s, 2 H, arom. H).

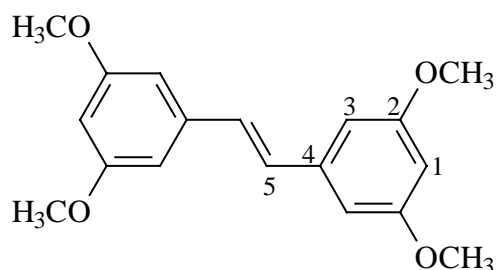
#### 5.3.4.4 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol **81** <sup>[69]</sup>



2.0 g 2,5-Dihydroxybenzochinon (14 mmol) werden in 50 ml konz. HCl vorgelegt und 2.0 g Zinngranalien (17 mmol) hinzugegeben. Es tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, die dunkelrote Suspension färbt sich gelb. Nachdem alles Zinn verbraucht ist, wird die noch heiße Lösung über eine Glasfritte filtriert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Man kühlt im Eisbad, wobei beige Kristalle ausfallen, die abgesaugt und im Exsikkator über CaCl<sub>2</sub> getrocknet werden. Ausbeute: 1.1 g (53 %, Lit.: 49 %) beige Kristalle.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 6.20 (s, 2 H, arom. H); 6.54 (s, 4 H, OH).

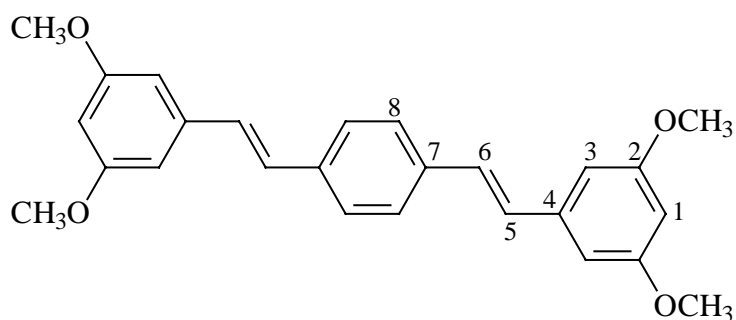
#### 5.3.4.5 (E)-3,3',5,5'-Tetramethoxystilben **42** <sup>[54]</sup>



Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Horner-Reaktion, 5.1.2, Variante A. Ansatz: 1.0 g 3,5-Dimethoxybenzaldehyd **41** (6.0 mmol), 1.7 g Phosphonat **6** (6.0 mmol), 1.7 g KO<sup>t</sup>Bu (15.0 mmol), 100 ml getrocknetes DMF. Beim Gießen auf Eis fallen bräunliche Kristalle aus, die abgesaugt und aus n-Hexan/Aceton 10:1 umkristallisiert werden. Man erhält 1.25 g beige Kristalle (69 %); Smp.: 126-128 °C (Lit.: 126-128 °C).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 3.81 (s, 12 H, OCH<sub>3</sub>); 6.39 (t, 2 H, 1-H); 6.65 (d, 4 H, 3-H); 7.00 (s, 2 H, 5-H). - MS (FD): m/z (%) = 302 (20), 301 (100) [M<sup>+</sup>].

#### 5.3.4.6 1-((E)-2-{4-[(E)-2-(3,5-Dimethoxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-3,5-dimethoxybenzol **44**

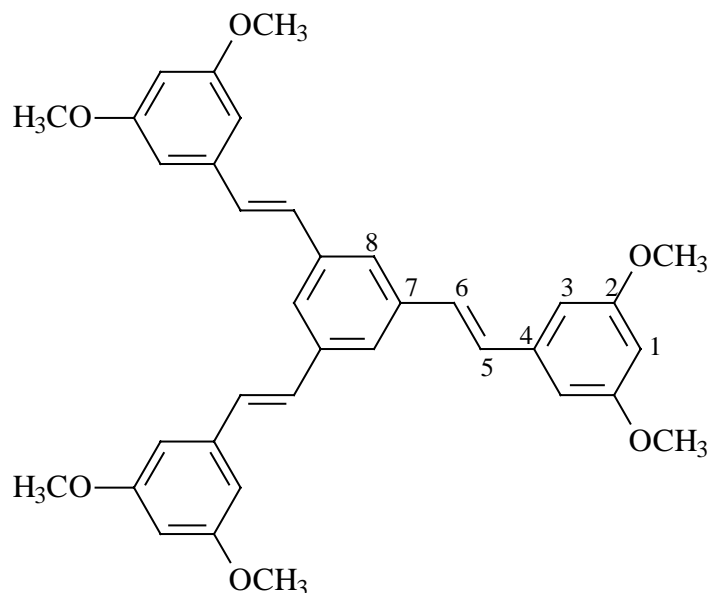




Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Horner-Reaktion, 5.1.2, Variante A. Ansatz: 1.0 g Terephthaldialdehyd (7.5 mmol), 4.3 g 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäure-diethylester **6** (15.0 mmol), 4.2 g KO $t$ Bu (38.0 mmol), 200ml DMF. Nach dem Gießen auf Eis fallen hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Man trocknet im Vakuum und erhält 2.7 g (90 %) hellgelbe Kristalle; Smp.: 162-165 °C.

$^1\text{H NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.82 (12 H, OCH<sub>3</sub>); 6.39 (t, 2 H, 1-H); 6.67 (d, 4 H, 3-H); 7.06 (s, 4 H, 5-H, 6-H); 7.49 (s, 4 H, 8-H). -  $^{13}\text{C NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 55.4 (4 C, OCH<sub>3</sub>); 100.1 (2 C, C-1); 104.6 (4 C, C-3); 126.9 (4 C, C-8); 128.6, 128.8 (4 C, C-5, C-6); 136.6 (2 C<sub>q</sub>, C-7); 139.4 (2 C<sub>q</sub>, C-4); 161.0 (4 C<sub>q</sub>, C-2). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 404 (16), 403 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR**(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 1590, 1575, 1450, 1430, 1330, 1300, 1260, 1245, 1065, 960, 940, 840, 820. - **EA** (C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, 402.49): ber. C 77.59 H 6.51; gef. C 77.61 H 6.53.

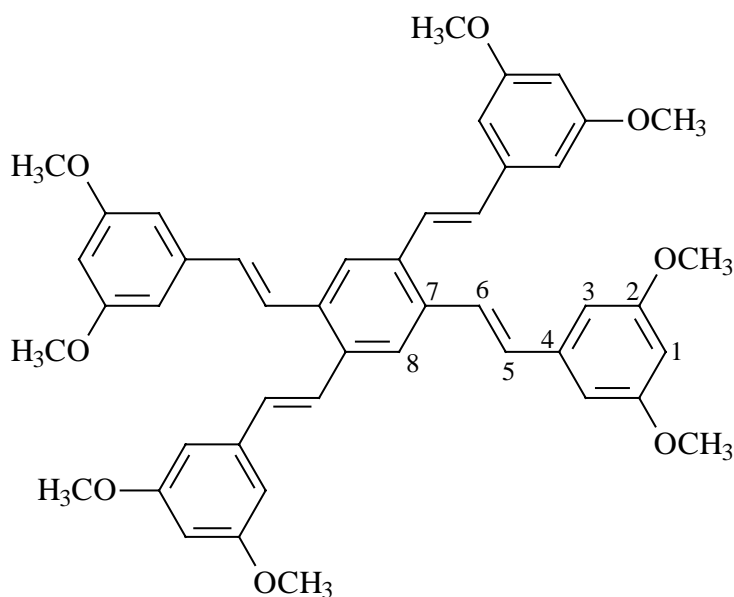
#### 5.3.4.7 1,3,5-Tris[(E)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethenyl]benzol **52** <sup>[35]</sup>



Gemäß 5.1.2, Variante A, mit THF als Lösungsmittel. Ansatz: 2.1 g Phosphonester **51** (4.0 mmol), 2.0 g 3,5-Dimethoxybenzaldehyd **42** (12 mmol), 6.8 g KO $t$ Bu (60 mmol), 250 ml getrocknetes THF. Nach dem Gießen auf Eis fallen Kristalle aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 1.52 g (68 %, Lit.: 88 %) gelbe Kristalle.

$^1\text{H NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.83 (s, 18 H, OCH<sub>3</sub>), 6.41 (t, 3 H, 1-H), 6.69 (d, 6 H, 3-H), 7.10 (s, 6 H, 5-H, 6-H), 7.51 (s, 3 H, 8-H).

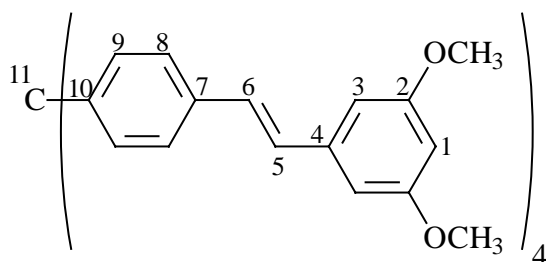
### 5.3.4.8 1,2,4,5-Tetrakis[(E)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethenyl]benzol **56** <sup>[35]</sup>



Analog zu 5.1.2, Variante B. Ansatz: 600 mg Tetraphosphonat **55** (0.88 mmol), 647 mg 3,5-Dimethoxybenzaldehyd **42** (3.9 mmol), 354 mg Natriumhydrid (15 mmol), 100 ml getrocknetes DME. Man kocht drei Stunden unter Rückfluß und rührt weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur. Bei Zugabe eines Wasser-Methanol-Gemisches 1:1 fallen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt und getrocknet werden. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 30 cm, Chloroform/Petrolether 20:1) liefert 400 mg (62 %, Lit.: 65 %) gelbe Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 3.82 (s, 24 H, OCH<sub>3</sub>), 6.41 (t, 4 H, 1-H), 6.69 (d, 8 H, 3-H), 7.01, 7.41 (AB, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 8 H, 5-H, 6-H), 7.75 (s, 2 H, 8-H). - MS (FD): m/z (%) = 1455 (8), 1454 (3) [2 M<sup>+</sup>]; 729 (11), 728 (53), 727 (100) [M<sup>+</sup>].

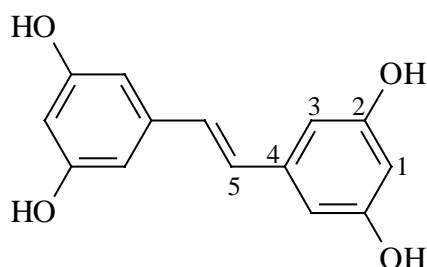
### 5.3.4.9 1,3-Dimethoxy-5-{(E)-2-[4-(tris{4-[(E)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethenyl]phenyl}methyl)phenyl]ethenyl}benzol **60** <sup>[35]</sup>



Durchführung gemäß 5.1.2, Variante B, mit DMF als Lösungsmittel. Ansatz: 1.0 g Tetraphosphonat **59** (1.2 mmol), 0.8 g 3,5-Dimethoxybenzaldehyd **42** (4.8 mmol), 1.8 g NaH (60 % in Paraffin, 48 mmol), 100 ml getrocknetes DMF. Zur vollständigen Umsetzung erhitzt man für drei Stunden bei 100 °C. Man quencht mit Wasser und saugt den entstandenen braunen Niederschlag ab. Nach Waschen mit Petrolether erhält man 550 mg (49 %, Lit.: 38 %) hellbraune Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 3.81$  (s, 24 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.38 (t, 4 H, 1-H), 6.64 (d, 8 H, 3-H), 6.99, 7.08 (AB,  $^3J = 16.6$  Hz, 8 H, 5-H, 6-H), 7.26, 7.40 (AA'BB', 16 H, 8-H, 9-H).

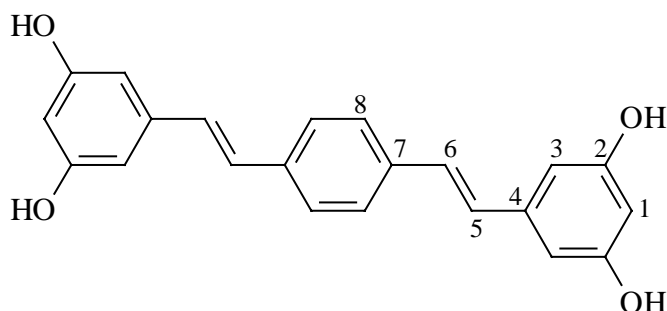
#### 5.3.4.10 (E)-3,3',5,5'-Tetrahydroxystilben **43** <sup>[52]</sup>



Analog zur Arbeitsvorschrift 5.1.3. Ansatz: 1.0 g Tetramethoxystilben **42** (3.3 mmol), 22 ml 1 M  $\text{BBr}_3$ -Lösung, 100ml getrocknetes Dichlormethan. Man refluxiert für 7 h, quencht durch vorsichtige Zugabe von Wasser und saugt den bräunlichen Niederschlag ab. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum erhält man 480 mg braune Kristalle (59 %). Smp.:  $> 300$  °C (Lit.: 320 °C).

$^1\text{H NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta = 4.96$  (br. s, 4 H, OH); 6.22 (t, 2 H, 1-H); 6.49 (d, 4 H, 3-H); 6.90 (s, 2 H, 5-H). - MS (FD):  $m/z$  (%) = 246 (16), 245 (100) [ $\text{M}^+$ ].

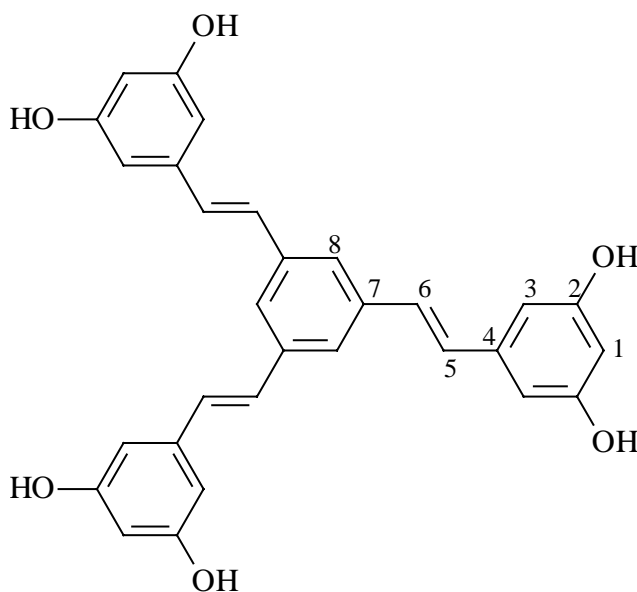
#### 5.3.4.11 5-((E)-2-{4-[(E)-2-(3,5-Dihydroxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-1,3-dihydroxybenzol **45**



Gemäß 5.1.3. Ansatz : 1.0 g Tetramethoxyverbindung **44** (2.5 mmol), 17 ml 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung (17 mmol), 100 ml getrocknetes Dichlormethan. Das Rohprodukt wird durch Filtration über Kieselgel gereinigt (8 · 10 cm, Aceton) und aus Chloroform/Aceton umkristallisiert. 267 mg (31%) beige Kristalle; Smp.: > 300 °C.

<sup>1</sup>H NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 6.30 (t, 2 H, 1-H); 6.59 (d, 4 H, 3-H); 7.10 (s, 4 H, 5-H, 6-H); 7.56 (s, 4 H, 8-H); 8.23 (s, 4 H, OH). - <sup>13</sup>C NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ = 103.3 (2 C, C-1); 106.1 (4 C, C-3); 127.7 (4 C, C-8); 128.8, 129.7 (4 C, C-5, C-6); 137.7, 140.4 (4 C<sub>q</sub>, C-4, C-7); 159.6 (4 C<sub>q</sub>, C-2). - MS (FD): m/z (%) = 693 (100) [2 M<sup>+</sup>]. - IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3350 cm<sup>-1</sup>, 1600, 1580, 1340, 1140, 1005, 985, 960, 840. - EA (C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, 346.38): ber. C 76.29 H 5.24; gef. C 76.50 H 5.20.

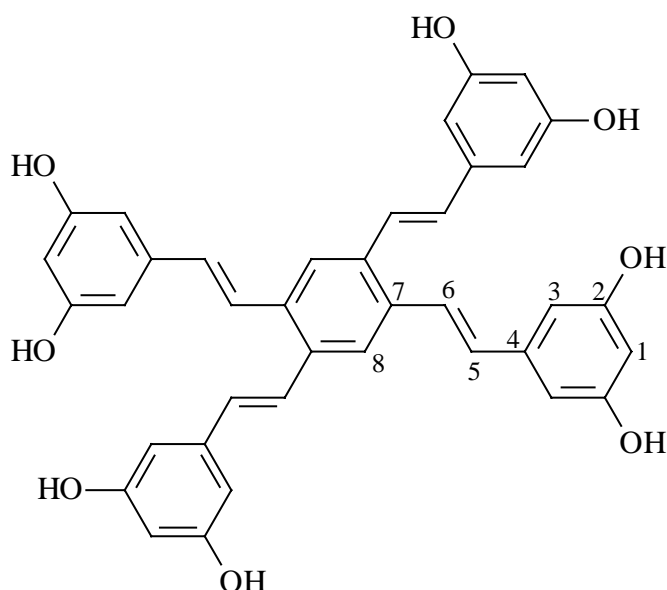
#### 5.3.4.12 5-((E)-2-{3,5-Bis[(E)-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-1,3-dihydroxybenzol **53** <sup>[35]</sup>



Reaktionsführung analog 5. Ansatz: 0.5 g Hexamethoxyverbindung **52** (0.89 mmol), 5.9 ml 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung (in Hexan, 5.9 mmol), 100 ml getrocknetes Dichlormethan. Man kocht drei Stunden unter Rückfluß. Nach Zugabe von Wasser fallen braune Kristalle aus, die durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 30 cm, Toluol/Essigester 1:1) gereinigt werden. Man erhält 150 mg (35 %, Lit.: 93 %) hellbraune Kristalle; Smp.: >240 °C.

<sup>1</sup>H NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 6.32 (t, 3 H, 1-H), 6.62 (d, 6 H, 3-H), 7.13, 7.24 (AB, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz, 6 H, 5-H, 6-H), 7.69 (s, 3 H, 8-H), 8.34 (s, 6 H, OH).

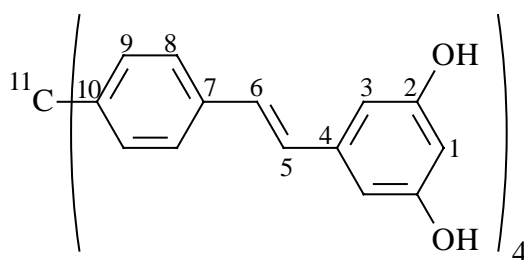
**5.3.4.13 5-((E)-2-{2,4,5-Tris[(E)-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-1,3-dihydroxybenzol 57** <sup>[35]</sup>



Analog 5.1.3. Ansatz: 200 mg Octamethoxyverbindung **56** (0.28 mmol), 3.7 ml 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung (in Hexan, 3.7 mmol), 50 ml getrocknetes Dichlormethan. Man refluxiert für drei Stunden, quencht durch Zugabe von Wasser und saugt den entstandenen gelbbraunen Niederschlag ab. Ausbeute: 70 mg (41 %, Lit.: 93 %) gelbbraune Kristalle; Smp.: > 240 °C.

<sup>1</sup>H NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 6.32 (t, 4 H, 1-H), 6.68 (d, 8 H, 3-H), 7.11, 7.53 (AB, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 8 H, 5-H, 6-H), 7.96 (s, 2 H, 8-H), 8.43 (s, 8 H, OH). - MS (FD): m/z (%) = 617 (13), 616 (39), 615 (100) [M<sup>+</sup>].

**5.3.4.14 5-{(E)-2-[4-(Tris{4-[(E)-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethenyl]phenyl}methyl)phenyl]ethenyl}-1,3-dihydroxybenzol 61** <sup>[35]</sup>



Die Reaktionsführung erfolgt analog zu 5.1.3. Ansatz: 300 mg Octamethoxyverbindung **60** (0.31 mmol), 8.2 ml 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung (in Hexan, 8.2 mmol), 50 ml getrocknetes

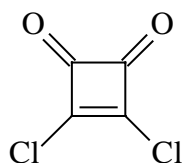
Dichlormethan. Man kocht fünf Stunden unter Rückfluß und saugt die ausgefallenen braunen Kristalle ab. Ausbeute: 210 mg (80 %, Lit.: 90 %) braune Kristalle; Smp.: > 240 °C.

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  = 5.22 (s, 4 H, 1-H), 5.49 (s, 8 H, 3-H), 6.09 (s, 8 H, 5-H, 6-H), 6.26, 6.60 (AA'BB', 8 H, 8-H, 9-H), 8.37 (br.s, 8 H, OH).

## 5.4 Synthese der unsymmetrischen Squaraine

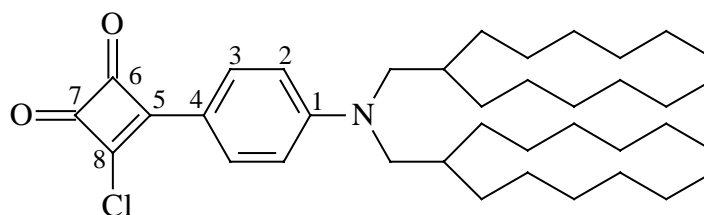
### 5.4.1 Synthese der Semiquadratsäure

#### 5.4.1.1 3,4-Dichloro-3-cyclobuten-1,2-dion (Quadratsäuredichlorid) 64 <sup>[2]</sup>



Man bringt eine Suspension aus 25.0 g Quadratsäure (0.22 mol) in 2 ml DMF und 200 ml getrocknetes Toluol zum Sieden und tropft so lange Thionylchlorid (52.5 g, 0.44 mol) hinzu, wie eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung färbt sich über gelb nach orange, nach ca. 1 h wird die Suspension bräunlich. Man entfernt überschüssiges Thionylchlorid am Wasserstrahlvakuum und restliches Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, das verbleibende braune Öl wird in heißem Ligroin aufgenommen. Nach mehrfachem Waschen mit eiskaltem Wasser wird die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein gelbliches Öl, welches über Nacht auskristallisiert. Die Reinigung erfolgt durch Sublimation (10 Torr, 30 °C), man erhält 10.5 g gelbliche Rhomben; Ausbeute: 32 % (Lit.: 40 %), Smp.: 50 °C (Lit.: 49-50 °C).

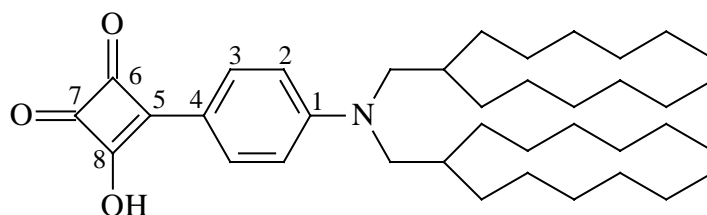
#### 5.4.1.2 3-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-4-chloro-3-cyclobuten-1,2-dion 65



Eine Lösung von 9.7 g N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin **OPV[0]H** (20.0 mmol) und 3.0 g Quadratsäuredichlorid (20.0 mmol) in 15 ml getrocknetem Dichlormethan wird tropfenweise zu einer refluxierenden Suspension aus 2.7 g Aluminiumtrichlorid (20.0 mmol) in 30 ml Dichlormethan hinzugegeben. Man rührt für eine Stunde unter Rückfluß, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und gießt das Reaktionsgemisch auf Wasser. Die organische Phase wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (10 · 35 cm, Petrolether) erhält man 4,2 g (35 %) rote Kristalle; Smp.: 58-62 °C.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.24 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.84 (m, 2 H, CH); 3.32 (d, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ); 6.71, 8.08 (AA'BB', 4 H, arom. H). -  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4 C,  $\text{CH}_3$ ); 22.6, 26.4, 29.7, 31.5, 31.8 (20 C,  $\text{CH}_2$ ); 35.9 (2 C, CH); 56.7 (2 C,  $\text{NCH}_2$ ); 112.4 (2 C, C-2); 131.5 (2 C, C-3); 113.8 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 153.4 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 171.4 (1 C<sub>q</sub>, C-5); 185.9, 189.9, 196.0 (3 C<sub>q</sub>, C-6, C-7, C-8). - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2940  $\text{cm}^{-1}$ , 2900, 2835, 1785, 1760, 1735, 1590, 1550, 1490, 1470, 1400, 1345, 1320, 1270, 1190, 1120, 1035, 830. - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 600 (100) [ $\text{M}^+$ ]. - **EA** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{ClNO}_2$ , 600.4): ber. C 76.02 H 10.41 N 2.33; gef. C 75.66 H 10.49 N 2.28.

#### 5.4.1.3 3-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-4-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion **66**



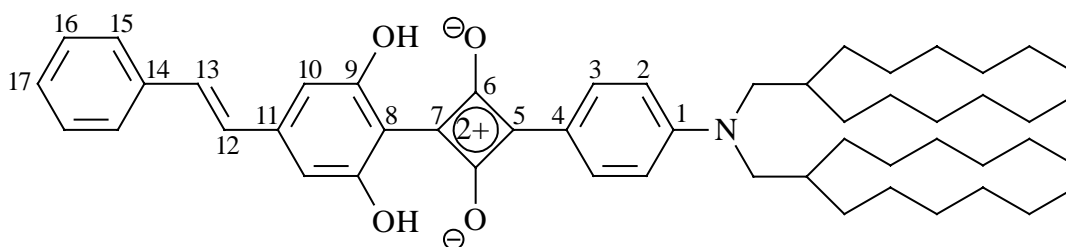
2 g (3.3 mmol) des Semiquadratsäurechlorids **65** werden in einem Gemisch aus 20 ml Dichlormethan, 5 ml Aceton, 5 ml Trifluoressigsäure und 5 ml 2 M HCl gelöst und für 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben gelbe Kristalle, die mehrmals mit Petrolether gewaschen werden. Man erhält 1.9 g (95%) eines gelben Feststoffs, der bei 192-195 °C schmilzt.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$  3:1, 400 MHz):  $\delta$  = 0.81 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.19 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.78 (m, 2 H, CH); 3.26 (d, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ); 6.72, 7.78 (AA'BB', 4 H, 2-H, 3-H). -  $^{13}\text{C NMR}$

(DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 13.8 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.0, 25.7, 29.1, 30.7, 31.2 (20 C, CH<sub>2</sub>); 34.9 (2 C, CH); 55.1 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 112.2 (2 C, C-2); 128.0 (2 C, C-3); 116.0 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 150.5 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 173.4 (1 C<sub>q</sub>, C-5); 194.3 (3 C<sub>q</sub>, C-6, C-7, C-8, überlagert). - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3200 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2920, 2850, 1750, 1695, 1560, 1460, 1415, 1190, 1020. - **MS** (FD): m/z (%) = 582 (100) [M<sup>+</sup>]. - **EA** (C<sub>38</sub>H<sub>63</sub>NO<sub>3</sub>, 581.90): ber. C 78.43 H 10.91 N 2.41; gef. C 78.47 H 10.94 N 2.31.

## 5.4.2 Synthese der unsymmetrischen Squaraine mit einer Squarylium-Einheit

### 5.4.2.1 (E)-4-{3-[4-(Bis{2-hexyloctyl}amino)phenyl]squarylium}3,5-dihydroxystilben **79**



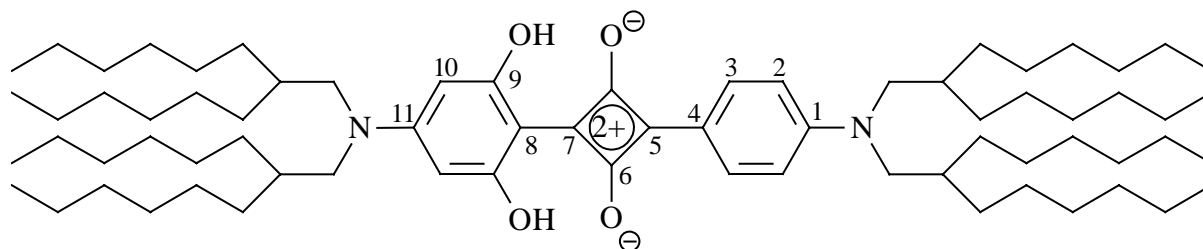
Reaktionsführung analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.1.5. Reaktionsdauer: 4 Stunden. Ansatz: 25 mg 3,5-Dihydroxystilben **63** (0.12 mmol), 69 mg Semiquadratsäure **66** (0.12 mmol), 5 ml Toluol, 1.5 ml n-Butanol. Das Rohprodukt wird mit heißem n-Hexan und heißem Methanol gewaschen. Es verbleiben 39 mg (43 %) bronzefarbene, metallisch glänzende Kristalle; Smp.: 173 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1.86 (m, 2 H, CH); 3.43 (4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.52 (s, 2 H, 10-H); 6.80 (d, 2 H, 2-H); 6.92, 7.25 (AB, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz, 2 H, 12-H, 13-H); 7.37 (m, 3 H, 16-H, 17-H); 7.51 (m, 2 H, 15-H); 8.21 (d, 2 H, 3-H); 12.23 (s, 2 H, OH). - **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.4, 29.6, 31.5, 31.8 (20 C, CH<sub>2</sub>); 36.9 (2 C, CH); 57.3 (2 C, NCH<sub>2</sub>); 107.1 (2 C, C-10); 111.3 (1 C<sub>q</sub>, C-8); 114.4 (2 C, C-2); 118.4 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 127.3 (2 C, C-15); 127.8 (1 C, C-12); 128.8 (3 C, C-16, C-17); 134.0 (1 C, C-13); 134.6 (2 C, C-3); 136.5 (1 C<sub>q</sub>, C-14); 149.8 (1 C<sub>q</sub>, C-11); 155.7 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 163.0 (2 C<sub>q</sub>, C-9); 175.2 (1 C<sub>q</sub>, C-5); 179.8 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 182.9 (2 C<sub>q</sub>, C-6). - **MS** (FD): m/z (%) = 779 (23), 778 (35), 777 (100) [(M + H)<sup>+</sup>]. - **IR**(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1590, 1550, 1400, 1320, 1285, 1190, 1030, 1000, 960, 840, 780, 750, 690. - **EA** (C<sub>52</sub>H<sub>73</sub>NO<sub>4</sub>, 776.2): ber. C 80.47 H 9.48 N 1.80; gef. C 80.23 H 9.52 N 1.82. - **UV/Vis**



(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max} = 674 \text{ nm} / \epsilon_{\max} = 2.70 \cdot 10^8 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\lambda_{\max} = 626 \text{ nm} / \epsilon_{\max} = 0.88 \cdot 10^8 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

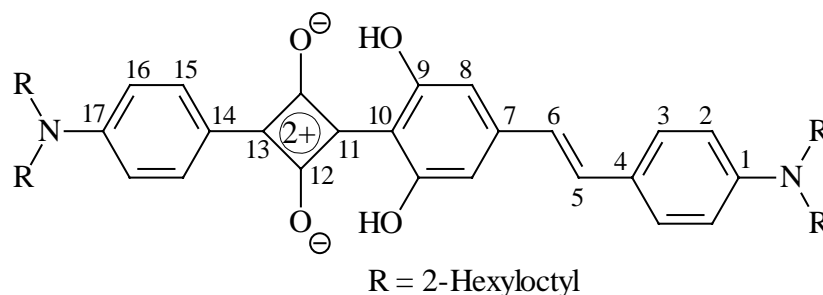
#### 5.4.2.2 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]-2,6-dihydroxyphenyl{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}squarain **68**



Durchführung gemäß 5.1.5. Ansatz: 20.0 mg Resorcin **14** ( $3.9 \cdot 10^{-5}$  mol), 22.4 mg Semiquadratsäure **66** ( $3.9 \cdot 10^{-5}$  mol), 5 ml Toluol, 1.5 ml n-Butanol. Die Reaktion ist bereits nach einer Stunde beendet. Reinigung durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Petrolether/Diethylether 30:1). Ausbeute: 20 mg (48 %) dunkelblaues, viskoses Wachs mit violetterm Glanz an der Oberfläche.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta = 0.86$  (t, 24 H, CH<sub>3</sub>); 1.24 (m, 80 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 4 H, CH); 3.30 (d, 8 H, NCH<sub>2</sub>); 5.78 (s, 2 H, 10-H); 6.68 (d, 2 H, 2-H); 8.02 (d, 2 H, 3-H), 12.70 (s, 2 H, OH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta = 14.1$  (8 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.3, 26.4, 29.7, 31.3, 31.6, 31.8 (40 C, CH<sub>2</sub>); 36.1, 37.0 (4 C, CH); 56.8, 57.1 (4 C, NCH<sub>2</sub>); 94.4 (2 C, C-10); 107.1 (1 C<sub>q</sub>, C-8); 112.9 (2 C, C-2); 117.7 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 131.3 (2 C, C-3); 151.9 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 160.3, 163.0 (2 C<sub>q</sub>, C-7, C-11); 164.6 (2 C<sub>q</sub>, C-9); 177.6 (1 C<sub>q</sub>, C-5); 182.9 (2 C<sub>q</sub>, C-6). - MS (FD): m/z (%) = 2165 (9), 2164 (5) [2 M<sup>+</sup>]; 1085 (11), 1084 (31), 1083 (100), 1082 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - IR (KBr) :  $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ , 2910, 2840, 1630, 1585, 1535, 1450, 1395, 1320, 1285, 1175, 905, 780. - EA (C<sub>72</sub>H<sub>124</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1081.80): ber. C 79.94 H 11.55 N 2.59; gef. C 79.87 H 11.38 N 2.43. - UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max} = 642 \text{ nm} / \epsilon_{\max} = 2.55 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

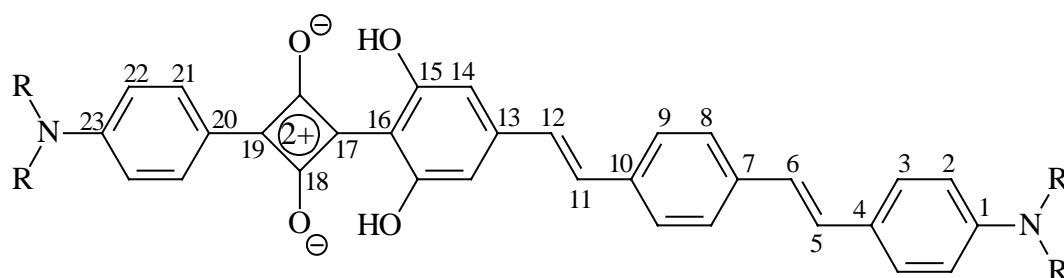
### 5.4.2.3 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl[4-((E)-2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain **69**



Analog 5.1.5. Ansatz: 53 mg Resorcin **10** ( $8.6 \cdot 10^{-5}$  mol), 50 mg Semiquadratsäure **66** ( $8.6 \cdot 10^{-5}$  mol), 10 ml Toluol, 3 ml n-Butanol. Man refluxiert für drei Stunden, entfernt das Lösungsmittel und wäscht den verbleibenden Rückstand mit Methanol. Nach Reinigung durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Chloroform) verbleiben 50 mg (49 %) einer dunkelblauen Substanz mit metallischem Glanz; Smp.: 86-88 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 24 H, CH<sub>3</sub>); 1.24 (m, 80 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 4 H, CH); 3.23 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 3.41 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.47 (s, 2 H, 8-H); 6.61 (d, 2 H, 2-H); 6.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 1 H, 6-H); 6.77 (d, 2 H, 16-H); 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.4 Hz, 1 H, 5-H); 7.38 (d, 2 H, 3-H); 8.17 (d, 2 H, 15-H); 12.30 (s, 2 H, OH). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 14.1 (8 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 22.7, 26.4, 29.7, 29.8, 31.6, 31.8, 31.9 (40 C, CH<sub>2</sub>); 35.7, 36.7 (4 C, CH); 56.7, 57.2 (4 C, NCH<sub>2</sub>); 106.4 (2 C, C-8); 111.2 (1 C<sub>q</sub>, C-10); 112.6 (2 C, C-2); 114.0 (2 C, C-16); 118.3 (1 C<sub>q</sub>, C-14); 122.4 (1 C, C-6); 123.4 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 129.2 (2 C, C-3); 133.9 (2 C, C-15); 135.8 (1 C, C-5); 149.3 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 152.4 (1 C<sub>q</sub>, C-7); 154.8 (1 C<sub>q</sub>, C-17); 163.2 (2 C<sub>q</sub>, C-9); 172.7 (1 C<sub>q</sub>, C-13); 179.9 (1 C<sub>q</sub>, C-11); 183.0 (2 C<sub>q</sub>, C-12). - **MS** (FD): m/z (%) = 1188 (17), 1187 (32), 1186 (60), 1185 (68), 1184 (64) [(M + 2H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1575, 1505, 1400, 1325, 1290, 1265, 1175, 1035, 780. - **EA** (C<sub>80</sub>H<sub>130</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1183.93): ber. C 81.16 H 11.07 N 2.37; gef. C 80.79 H 11.08 N 2.07. - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 745 nm /  $\epsilon_{\max}$  =  $1.56 \cdot 10^5$  l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

#### 5.4.2.4 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl(4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-2,6-dihydroxyphenyl)squarain 70

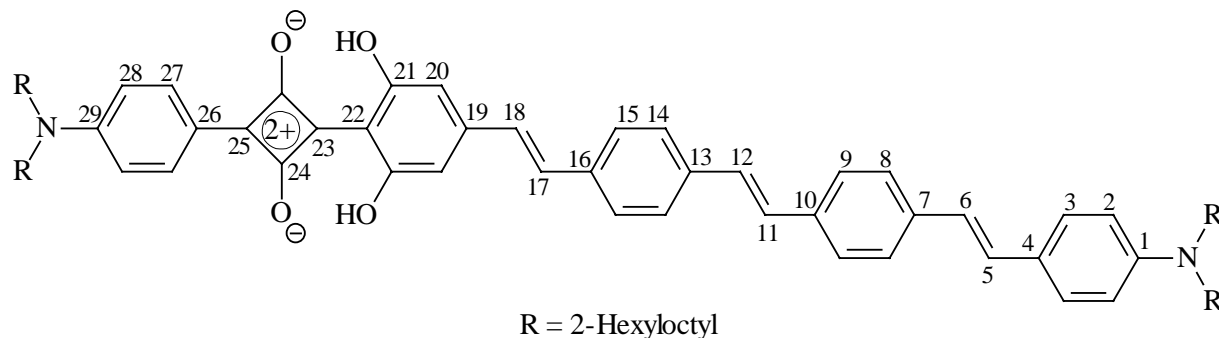


R = 2-Hexyloctyl

Reaktionsführung gemäß 5.1.5. Ansatz: 50 mg Resorcin **II** ( $6.9 \cdot 10^{-5}$  mol), 40 mg Semiquadratsäure **66** ( $6.9 \cdot 10^{-5}$  mol), 5 ml Toluol, 1.5 ml n-Butanol. Die Reaktionsdauer beträgt 3 Stunden, die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Waschen mit heißem Methanol und anschließende Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Chloroform). Ausbeute: 30 mg (34 %) violette, metallisch glänzende Kristalle; Smp.: 109-115 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 24 H, CH<sub>3</sub>); 1.23, 1.56 (m, 80 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 4 H, CH); 3.20, 3.42 (2 d, 8 H, NCH<sub>2</sub>); 6.52 (s, 2 H, 14-H); 6.61 (d, 2 H, 2-H); 6.79 (d, 2 H, 22-H); 6.85, 6.92, 7.06, 7.28 (4 d, 4 H, olefin. H); 7.35 (d, 2 H, 3-H); 7.46 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 8.21 (d, 2 H, 23-H); 12.25 (s, 2 H, OH). - **MS** (FD): m/z (%) = 1289 (35), 1288 (61), 1287 (76), 1286 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2910, 2850, 1580, 1505, 1400, 1320, 1290, 1180, 1035, 960, 830, 780. - **EA** (C<sub>88</sub>H<sub>136</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1286.07): ber. C 80.54 H 10.67 N 2.13 (2 % H<sub>2</sub>O)<sup>[119]</sup>; gef. C 80.76 H 10.87 N 1.99. - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 692 nm /  $\epsilon_{\max}$  = 1.48 · 10<sup>5</sup> l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

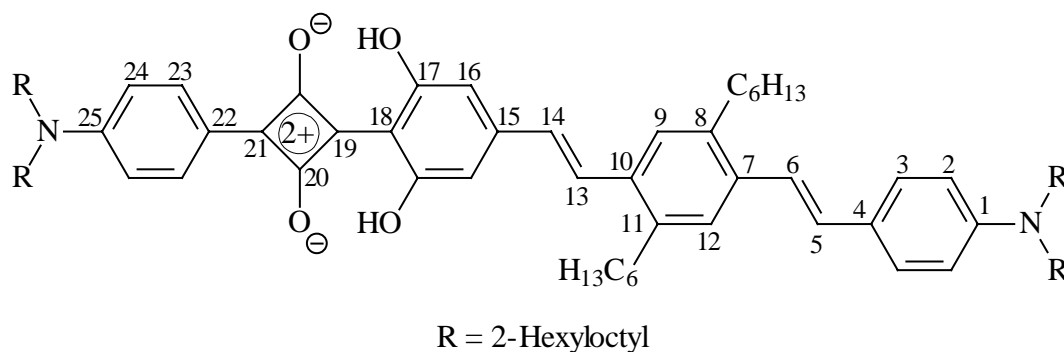
**5.4.2.5 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl{4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl} squarain 71**



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.1.5. Ansatz: 10 mg Resorcin **12** ( $1.2 \cdot 10^{-5}$  mol), 8.5 mg Semiquadratsäure **66** ( $1.2 \cdot 10^{-5}$  mol), 3 ml Toluol, 1 ml n-Butanol. Die Reaktion wird nach zweieinhalb Stunden abgebrochen. Das Rohprodukt wird mit Methanol und Aceton gewaschen und über Kieselgel filtriert (8 · 10 cm, Chloroform/Petrolether 10:1). Ausbeute: 6 mg (35 %) eines dunkelgrünen Rückstands mit violetterm Glanz.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 24 H, CH<sub>3</sub>); 1.23, 1.56 (m, 80 H, CH<sub>2</sub>); 1.84 (m, 4 H, CH); 3.20, 3.43 (2 d, 8 H, NCH<sub>2</sub>); 6.52 (s, 2 H, 20-H); 6.61 (d, 2 H, 2-H); 6.79 (d, 2 H, 28-H); 6.85, 6.93, 7.03, 7.06, 7.13, 7.24 (6 d, 6 H, olefin. H); 7.35 (d, 2 H, 3-H); 7.44 (q, 4 H, 8-H, 9-H); 7.50 (s, 4 H, 14-H, 15-H); 8.20 (d, 2 H, 27-H); 12.25 (s, 2 H, OH). - **MS** (FD): m/z (%) = 1394 (18), 1393 (41), 1392 (76), 1391 (100), 1390 (81), 1389 (70) [(M + 2H)<sup>+</sup>]. - **EA**: (Substanzmangel) - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 695 nm /  $\epsilon_{\max}$  =  $2.73 \cdot 10^5$  l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

**5.4.2.6 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl(4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)-2,5-dihexylphenyl]ethenyl}-2,6-dihydroxyphenyl)squarain 72**

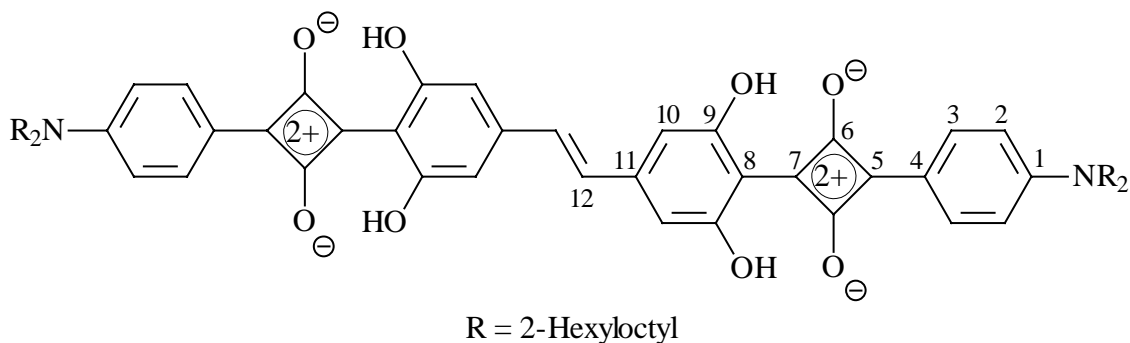


Analog zu Vorschrift 5.1.5. Ansatz: 70 mg Resorcin **40** ( $7.9 \cdot 10^{-5}$  mol), 46 mg Semiquadratsäure **66** ( $7.9 \cdot 10^{-5}$  mol), 10 ml Toluol, 3 ml n-Butanol. Man refluxiert für drei Stunden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Methanol gewaschen und an Kieselgel chromatographiert (5 · 30 cm, Petrolether/Diethylether 20:1). Ausbeute: 56 mg (49 %) einer dunkelblauen Substanz mit violetterm, metallischem Glanz.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (m, 30 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 96 H, CH<sub>2</sub>); 1.85 (m, 4 H, CH); 2.72 (m, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.21 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 3.43 (d, 4 H, NCH<sub>2</sub>); 6.54 (s, 2 H, 16-H); 6.63 (d, 2 H, 2-H); 6.80 (d, 2 H, 24-H); 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.9 Hz, 1 H, 14-H); 6.96, 7.13 (2 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 2 H, 5-H, 6-H); 7.36 (d, 2 H, 3-H); 7.40 (s, 1 H, 12-H); 7.42 (s, 1 H, 9-H); 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.9 Hz, 1 H, 13-H); 8.21 (d, 2 H, 23-H); 12.29 (s, 2 H, OH). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.1 (10 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 22.7, 26.4, 29.4, 29.6, 29.9, 31.2, 31.5, 31.8, 31.9, 33.2 (50 C, CH<sub>2</sub>); 35.5, 36.8 (4 C, CH); 56.8, 57.3 (4 C, NCH<sub>2</sub>); 107.0 (2 C, C-16); 111.3 (1 C<sub>q</sub>, C-18); 112.6 (2 C, C-2); 114.3 (2 C, C-24); 118.3 (1 C<sub>q</sub>, C-22); 120.6 (1 C, C-6); 124.7 (1 C<sub>q</sub>, C-4); 126.3 (1 C, C-12); 126.9 (1 C, C-9); 127.6 (1 C, C-14); 127.7 (2 C, C-3); 130.3 (1 C, C-5); 131.6 (1 C, C-13); 134.4 (2 C, C-23); 132.7, 137.4, 138.1, 139.6 (4 C<sub>q</sub>, C-7, C-8, C-10, C-11); 148.0 (1 C<sub>q</sub>, C-1); 150.8 (1 C<sub>q</sub>, C-15); 155.4 (1 C<sub>q</sub>, C-25); 163.0 (2 C<sub>q</sub>, C-17); 174.3 (1 C<sub>q</sub>, C-21), 179.7 (1 C<sub>q</sub>, C-19); 182.9 (2 C<sub>q</sub>, C-20). - **MS** (FD): m/z (%) = 1982 (14), 1981 (15), 1980 (19) [(M+525)<sup>+</sup>]; 1459 (13), 1458 (36), 1457 (62), 1456 (100), 1455 (94), 1454 (80), 1453 (12) [(M+2H)<sup>+</sup>]; 932 (17), 931 (30) [(M-525)<sup>+</sup>]; 728 (9), 727(9) [M<sup>2+</sup>]. - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1590, 1510, 1455, 1405, 1320, 1180, 1035, 960, 780. - **EA** (C<sub>100</sub>H<sub>160</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1454.39): ber. C 81.76 H 11.09 N 1.91 (1 % H<sub>2</sub>O) <sup>[119]</sup>; gef. C 81.66 H 11.21 N 1.68. - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 696 nm /  $\epsilon_{\max}$  =  $1.75 \cdot 10^5$  l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

### 5.4.3 Synthese der Bis-, Tris- und Tetrakisquaraine

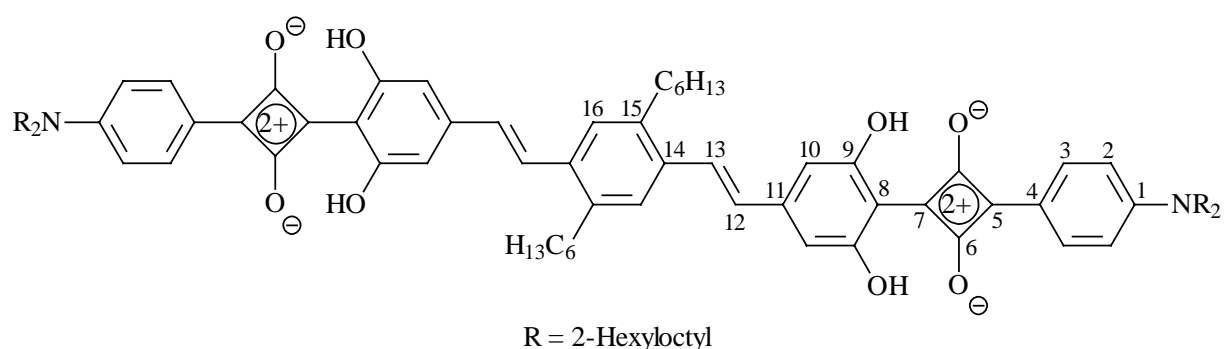
#### 5.4.3.1 (E)-4,4'-Bis{3-[4-(bis{2-hexyloctyl}amino)phenyl]squarylium}3,3',5,5'-tetrahydroxystilben **73**





**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 24 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 80 H, CH<sub>2</sub>); 1.85 (m, 4 H, CH); 3.43 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>); 6.51 (s, 4 H, 10-H); 6.79 (d, 4 H, 2-H); 6.94, 7.20 (AB, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 4 H, 12-H, 13-H); 7.50 (s, 4 H, 15-H); 8.20 (d, 4 H, 3-H); 12.22 (s, 4 H, OH). - **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 14.0 (8 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.4, 29.6, 31.6, 31.7 (40 C, CH<sub>2</sub>); 36.9 (4 C, CH); 57.3 (4 C, NCH<sub>2</sub>); 107.2 (4 C, C-10); 111.5 (2 C<sub>q</sub>, C-8); 114.4 (4 C, C-2); 118.4 (2 C<sub>q</sub>, C-4); 127.8 (4 C, C-15); 128.8 (2 C, C-12); 133.5 (2 C, C-13); 134.6 (4 C, C-3); 137.2 (2 C<sub>q</sub>, C-14); 149.6 (2 C<sub>q</sub>, C-11); 155.9 (2 C<sub>q</sub>, C-1); 162.9 (4 C<sub>q</sub>, C-9); 174.9 (2 C<sub>q</sub>, C-5); 179.5 (2 C<sub>q</sub>, C-7); 182.9 (4 C<sub>q</sub>, C-6). - **MS** (FD): m/z (%) = 1481 (18), 1480 (29), 1479 (81), 1478 (99), 1477 (100), 1476 (76), 1475 (84), 1474 (41) [M + 4 H]<sup>+</sup>. - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1590, 1405, 1315, 1290, 1185, 830, 780. - **EA** (C<sub>98</sub>H<sub>140</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 1474.2): ber. C 79.85 H 9.57 N 1.90; gef. C 79.83 H 9.58 N 2.00. - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 724 nm /  $\epsilon_{\max}$  = 4.56 · 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\max}$  = 672 nm /  $\epsilon_{\max}$  = 1.51 · 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>.

#### 5.4.3.3 1,4-Bis{(E)-2-[3,5-dihydroxy-4-(3-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}squarylium)phenyl]ethenyl}-2,5-dihexylbenzol 75



Analog zu 5.1.5. Ansatz: 20 mg Tetrahydroxyverbindung **49** ( $3.9 \cdot 10^{-5}$  mol), 57 mg Semiquadratsäure **66** ( $9.7 \cdot 10^{-5}$  mol), 5 ml Toluol, 1.5 ml n-Butanol. Nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet, man wäscht mit Petrolether und heißem Methanol. Es verbleiben 35 mg (55 %) bronzefarbene Kristallflitter; Smp.: 155-157 °C.

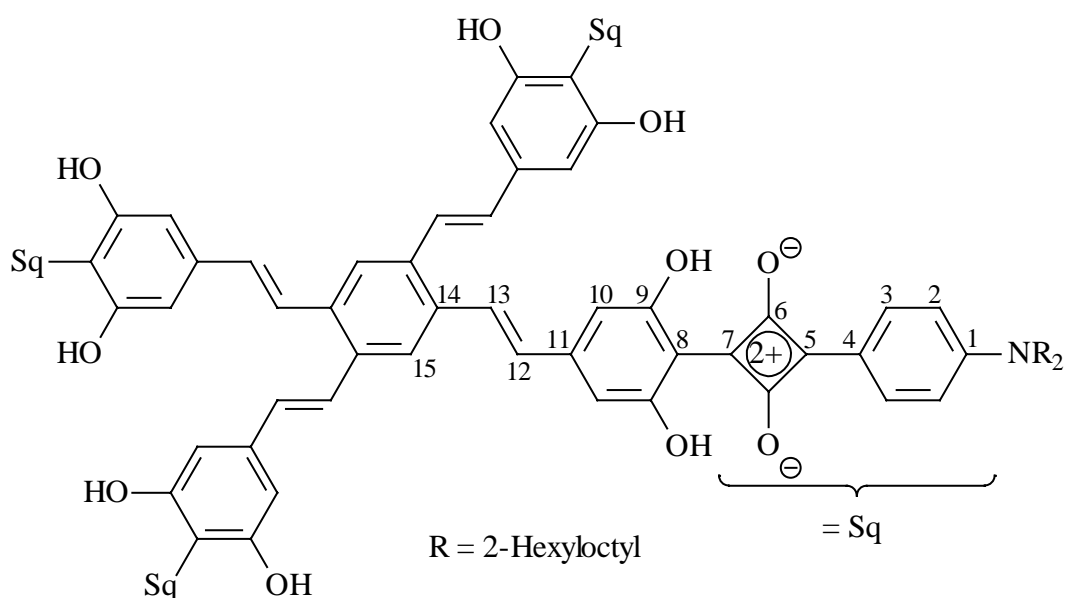
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (m, 30 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 96 H, CH<sub>2</sub>); 1.86 (m, 4 H, CH); 2.73 (t, 4 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.43 (d, 8 H, NCH<sub>2</sub>); 6.53 (s, 4 H, 10-H); 6.80 (d, 4 H, 2-H); 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.9 Hz, 2 H, 12-H); 7.43 (s, 2 H, 16-H); 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.9 Hz, 2 H, 13-H); 8.21 (d, 4 H, 3-H); 12.26 (s, 4 H, OH). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.0 (10 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.4, 29.2, 29.6, 31.5, 31.6, 31.7, 33.2 (50 C, CH<sub>2</sub>); 36.9 (4 C, CH); 57.3 (4 C, NCH<sub>2</sub>); 107.2 (4 C, C-10); 111.5 (2 C<sub>q</sub>, C-8); 114.4 (4 C, C-2); 118.5 (2 C<sub>q</sub>, C-4); 127.3, 129.0, 131.2,





134.6 (6 C, C-3); 137.6 (3 C<sub>q</sub>, C-14); 149.6 (3 C<sub>q</sub>, C-11); 155.8 (3 C<sub>q</sub>, C-1); 163.2 (6 C<sub>q</sub>, C-9); 175.4 (3 C<sub>q</sub>, C-5); 180.3 (3 C<sub>q</sub>, C-7); 182.8 (6 C<sub>q</sub>, C-6). - **MS** (MALDI-TOF): *m/z* (%) = 2174 (100) [(M+2H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1590, 1405, 1310, 1185, 1035, 780. - **EA** (C<sub>144</sub>H<sub>207</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, 2172.26): ber. C 79.62 H 9.61 N 1.93; gef. C 79.44 H 9.70 N 2.11. - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 693 nm /  $\epsilon_{\text{max}}$  = 8.11 · 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\text{max}}$  = 638 nm /  $\epsilon_{\text{max}}$  = 2.26 · 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>.

#### 5.4.3.5 1,2,4,5-Tetrakis{(E)-2-[3,5-dihydroxy-4-(3-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}squarylium)phenyl]ethenyl}benzol 77

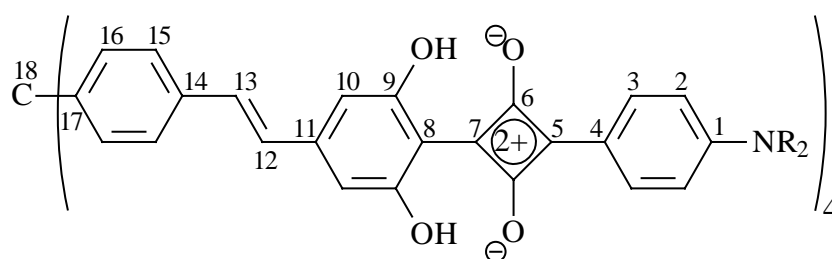


Gemäß Vorschrift 5.1.5. Ansatz: 20 mg Octahydroxyverbindung **57** ( $3.2 \cdot 10^{-5}$  mol), 110 mg Semiquadratsäure **66** (0.19 mmol), 10 ml Toluol, 2 ml n-Butanol. Man kocht vier Stunden unter Rückfluß. Der Rückstand wird mit heißem n-Hexan, heißem Methanol und kaltem Aceton gewaschen und über Kieselgel filtriert (8 · 10 cm, Toluol/Essigester 30:1); Ausbeute: 18 mg (20 %) violette, metallisch glänzende Kristalle; Smp.: 143-145 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 48 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 160 H, CH<sub>2</sub>); 1.86 (m, 8 H, CH); 3.42 (d, 16 H, NCH<sub>2</sub>); 6.57 (s, 8 H, 10-H); 6.79 (d, 8 H, 2-H); 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 4 H, 12-H); 7.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 4 H, 13-H); 7.79 (s, 2 H, 15-H); 8.22 (d, 8 H, 3-H); 12.24 (s, 8 H, OH). - **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.0 (16 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.4, 29.7, 31.6, 31.8 (80 C, CH<sub>2</sub>); 36.9 (8 C, CH); 57.3 (8 C, NCH<sub>2</sub>); 107.6 (8 C, C-10); 111.9 (4 C<sub>q</sub>, C-8); 114.4 (8 C, C-2); 118.6 (4 C<sub>q</sub>, C-4); 130.7, 132.0 (8 C, C-12, C-13); 134.7 (8 C, C-3); 149.7

(4 C<sub>q</sub>, C-11); 155.8 (4 C<sub>q</sub>, C-1); 163.3 (8 C<sub>q</sub>, C-9); 175.5 (4 C<sub>q</sub>, C-5); 180.6 (4 C<sub>q</sub>, C-7); 182.9 (8 C<sub>q</sub>, C-6); die Signale der C-Atome des zentralen Benzolrings sind nicht aufgelöst. - **MS** (MALDI-TOF): m/z (%) = 2872 (100) [(M + 2 H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 1590, 1400, 1315, 1290, 1185, 1035, 780. - **EA** (C<sub>190</sub>H<sub>274</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>, 2870.30): ber. C 79.51 H 9.62 N 1.95; gef. C 78.88 H 9.72 N 2.08. - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 707 nm /  $\epsilon_{\max}$  = 3.93 · 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\max}$  = 652 nm /  $\epsilon_{\max}$  = 2.73 · 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>.

#### 5.4.3.6 Tetrakis{4-[(E)-2-(3,5-dihydroxy-4-{3-[4-(bis{2-hexyloctyl}amino)phenyl]squarylium}phenyl)ethenyl]phenyl]methan 78



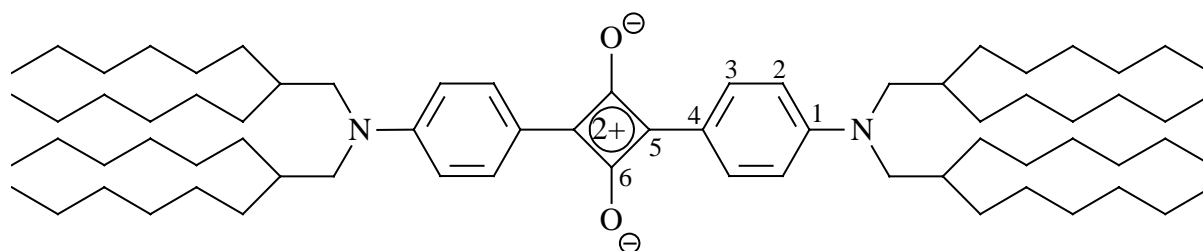
R = 2-Hexyloctyl

Analog 5.1.5. Ansatz: 50 mg Octahydroxyverbindung **61** ( $5.8 \cdot 10^{-5}$  mol), 170 mg Semiquadratsäure **66** (0.29 mmol), 10 ml Toluol, 2 ml n-Butanol. Die Reaktion wird nach vier Stunden beendet, das Rohprodukt wird mit Petrolether, heißem Methanol und Diethylether gewaschen. Es verbleiben 63 mg (35 %) dunkelviolette Kristalle; Smp.: 175 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 48 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 160 H, CH<sub>2</sub>); 1.87 (m, 8 H, CH); 3.42 (d, 16 H, NCH<sub>2</sub>); 6.51 (s, 8 H, 10-H); 6.79 (d, 8 H, 2-H); 6.91, 7.22 (AB, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 8 H, 12-H, 13-H); 7.23, 7.43 (AA'BB', 16 H, 15-H, 16-H); 8.21 (d, 8 H, 3-H); 12.22 (s, 8 H, OH). - **MS** (MALDI-TOF): m/z (%) = 3115 (100) [(M + 2 H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1590, 1405, 1325, 1295, 1185, 1035, 830, 780. - **EA** (C<sub>209</sub>H<sub>288</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>, 3112.63): ber. C 80.65 H 9.33 N 1.80; gef. C 80.41 H 9.22 N 1.90. - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 687 nm /  $\epsilon_{\max}$  = 7.23 · 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\max}$  = 637 nm /  $\epsilon_{\max}$  = 2.96 · 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>.

## 5.5 Synthese der symmetrischen Squaraine

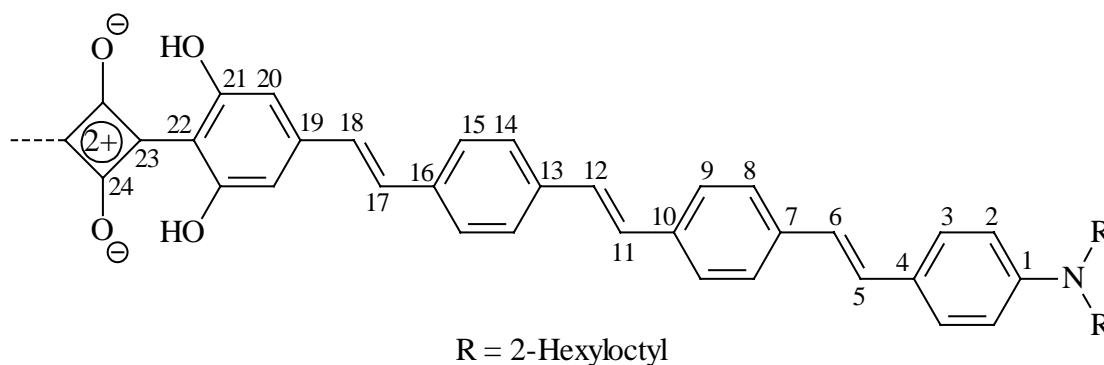
### 5.5.1 Bis{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}squarain 85



Analog zu Versuchsvorschrift 5.1.5. Ansatz: 0.5 g N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin **OPV[0]H** (1.0 mmol), 58 mg Quadratsäure (0.51 mmol), 10 ml Toluol, 3 ml n-Butanol. Man kocht drei Stunden unter Rückfluß, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt durch Filtration über Kieselgel (8 · 10 cm, Petrolether/Essigester 10:1). Ausbeute: 65 mg (12 %) violett-glänzende, viskose Substanz.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.85 (t, 24 H, CH<sub>3</sub>); 1.24 (m, 80 H, CH<sub>2</sub>); 1.85 (m, 4 H, CH); 3.35 (d, 8 H, NCH<sub>2</sub>); 6.71 (d, 4 H, 2-H); 8.32 (d, 4 H, 3-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 14.1 (8 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.4, 29.7, 31.6, 31.8 (40 C, CH<sub>2</sub>); 36.3 (4 C, CH); 56.9 (4 C, NCH<sub>2</sub>); 113.1 (4 C, C-2); 119.6 (2 C<sub>q</sub>, C-4); 132.9 (4 C, C-3); 153.6 (2 C<sub>q</sub>, C-1); 183.5, 187.6 (4 C<sub>q</sub>, C-5, C-6). - **MS** (FD): m/z (%) = 1052 (31), 1051 (59), 1050 (100) [(M+H)<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850, 1615, 1570, 1515, 1455, 1380, 1340, 1235, 1170, 1130, 830, 790. - **EA** (C<sub>72</sub>H<sub>124</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1049.80): ber. C 80.73 H 11.89 N 2.62 (2 % H<sub>2</sub>O) <sup>[119]</sup>; gef. C 80.89 H 11.96 N 2.43. - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 649 nm /  $\epsilon_{\max}$  = 1.74 · 10<sup>5</sup> l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

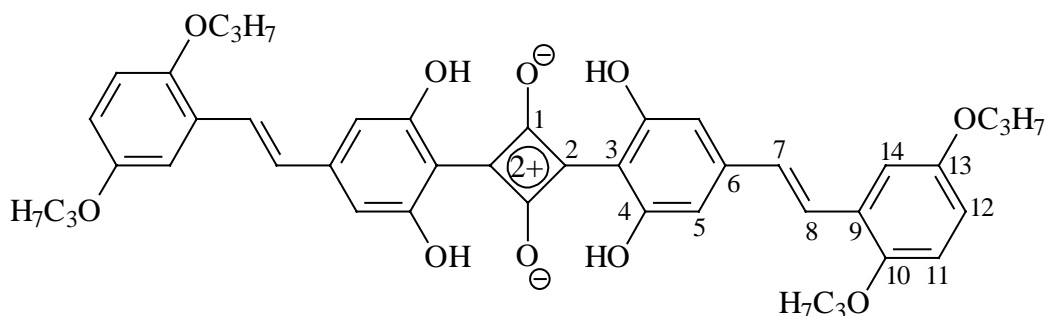
### 5.5.2 Bis{4-[(E)-2-(4-[(E)-2-[4-[(E)-2-[4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain 89



Durchführung gemäß 5.1.5. Ansatz: 2.2 mg Quadratsäure ( $1.9 \cdot 10^{-5}$  mol), 32 mg Resorcin **12** ( $3.9 \cdot 10^{-5}$  mol), 3 ml Toluol, 1 ml n-Butanol. Man kocht drei Stunden unter Rückfluß und wäscht den verbleibenden Rückstand mehrfach mit Methanol und heißem Aceton. Es verbleiben 3.2 mg (10 %) eines dunkelgrünen Feststoffs; Smp.: 245 °C (Zers.).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 400 MHz, 353 K):  $\delta = 0.85$  (m, 24 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.25 (m, 80 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.72 (m, 4 H, CH); 3.27 (d, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ); 6.52 (m, 8 H, 2-H, 20-H); 6.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.9$  Hz, 2 H, 6-H); 7.01, 7.02, 7.03, 7.10, 7.30 (5 d, 10 H, 5-H, 11-H, 12-H, 17-H, 18-H); 7.45, 7.48 (m, 20 H, 3-H, 8-H, 9-H, 14-H, 15-H), 10.87 (s, 4 H, OH). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 1729 (4), 1727 (2), 1725 (2) [ $\text{M}^+$ ]; 866 (12), 865 (58), 864 (100) [ $\text{M}^{2+}$ ]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu} = 3400$   $\text{cm}^{-1}$ , 2940, 2920, 2840, 1600, 1505, 1455, 1080, 960. - **EA** ( $\text{C}_{120}\text{H}_{160}\text{N}_2\text{O}_6$ , 1726.61): ber. C 81.81 H 9.38 N 1.59 (2 %  $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[119]</sup>; gef. C 81.76 H 9.40 N 1.48. - **UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 736$  nm.

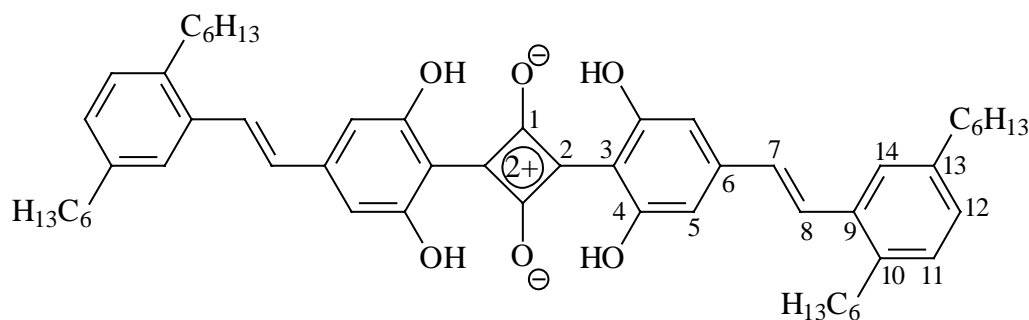
### 5.5.3 Bis{4-[(E)-2-(2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain **91**



Analog zu 5.1.5. Ansatz: 7.8 mg Quadratsäure ( $6.8 \cdot 10^{-5}$  mol), 45 mg Dihydroxyverbindung **18** (0.14 mmol), 3 ml Toluol, 1 ml n-Butanol. Reaktionsdauer: 3 Stunden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wäscht man mehrfach mit Petrolether, heißem Methanol und kaltem Aceton. Man erhält 2 mg (4 %) einer dunkelblauen Substanz; Smp.: > 220 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.06$  (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.82 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ); 3.92 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ); 6.56 (s, 4 H, 5-H); 6.81 (d, 2 H, 11-H); 6.85 (dd, 2 H, 12-H); 6.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.3$  Hz, 2 H, 7-H); 7.10 (d, 2 H, 14-H); 7.74 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.3$  Hz, 2 H, 8-H); 11.11 (s, 4 H, OH). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 737 (14), 736 (49), 735 (100) [ $(\text{M}+\text{H})^+$ ]. - **EA**: (Substanzmangel) - **UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 712$  nm /  $\epsilon_{\text{max}} = 1.41 \cdot 10^5$   $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

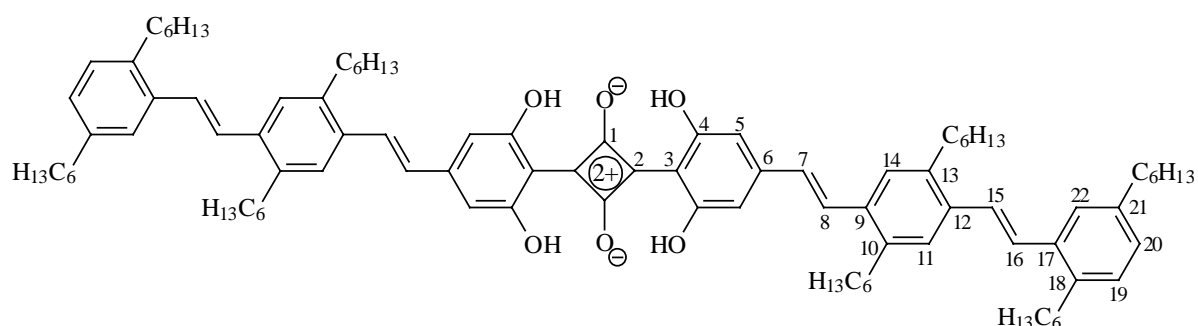
### 5.5.4 Bis[4-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl]squarain 92



Reaktionsführung gemäß 5.1.5. Ansatz: 37 mg Quadratsäure (0.33 mmol), 250 mg Resorcin **33** (0.66 mmol), 10 ml Toluol, 3 ml n-Butanol. Abbruch der Reaktion nach 4 Stunden. Reinigung des Produkts durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 · 30 cm, Toluol/Essigester 30:1). Ausbeute: 20 mg (7 %) dunkelgrüne Kristalle; Smp.: 201-202 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ = 0.90 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); 1.32 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>); 1.59 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>); 2.58, 2.73 (2 t, 8 H, ArCH<sub>2</sub>); 6.53 (s, 4 H, 5-H); 6.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 2 H, 7-H); 7.07 (m, 4 H, 11-H, 12-H); 7.42 (s, 2 H, 14-H); 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 2 H, 8-H); 11.07 (s, 4 H, OH). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.3 (4 C, CH<sub>3</sub>); 23.1, 29.6, 31.9, 32.2, 33.3, 36.0 (20 C, CH<sub>2</sub>); 108.3 (4 C, C-5); 111.2 (2 C<sub>q</sub>, C-3); 126.3 (2 C, C-14); 127.9 (2 C, C-7); 130.4 (4 C, C-11, C-12); 134.2, 140.4, 141.5 (6 C<sub>q</sub>, C-9, C-10, C-13); 135.0 (2 C, C-8); 155.1 (2 C<sub>q</sub>, C-6); 164.0 (4 C<sub>q</sub>, C-4); 172.2 (2 C<sub>q</sub>, C-2); 182.1 (2 C<sub>q</sub>, C-1). - **MS** (FD): m/z (%) = 841 (10), 840 (53), 839 (100) [M<sup>+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup>, 2940, 2910, 2840, 1620, 1600, 1585, 1455, 1410, 1385, 1290, 1250, 1200, 1150, 1130, 1120, 1105, 1000, 950, 860. - **EA** (C<sub>56</sub>H<sub>70</sub>O<sub>6</sub>, 839.17): ber. C 78.55 H 8.46 (2 % H<sub>2</sub>O) <sup>[119]</sup>; gef. C 78.73 H 8.40. - **UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 688 nm / ε<sub>max</sub> = 2.55 · 10<sup>5</sup> l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

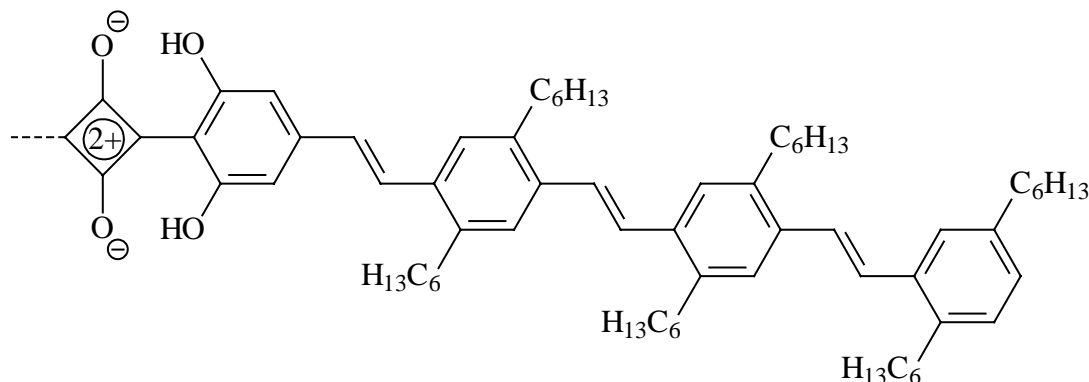
### 5.5.5 Bis[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain 93



Durchführung analog zu 5.1.5. Ansatz: 11 mg Quadratsäure ( $9.2 \cdot 10^{-5}$  mol), 120 mg Resorcin **34** (0.18 mmol), 3 ml Toluol, 1,5 ml n-Butanol. Nach 3 Stunden Rückfluß entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und wäscht den verbliebenen Rückstand mit n-Hexan und Dichlormethan. Ausbeute: 5 mg grüne, wachsartige Kristalle; Smp.:  $> 240$  °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.88$  (m, 24 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.29, 1.60 (m, 64 H,  $\text{CH}_2$ ); 2.57 (t, 4 H,  $\text{ArCH}_2$ ); 2.70 (m, 12 H,  $\text{ArCH}_2$ ); 6.45 (s, 4 H, 5-H); 6.67 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$  Hz, 2 H, 8-H); 6.95 (d, 2 H, 20-H); 7.03 (d, 2 H, 19-H); 7.09, 7.21 (AB,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.5$  Hz, 4 H, 15-H, 16-H); 7.31 (s, 2 H, 22-H); 7.36, 7.38 (2 s, 4 H, 11-H, 14-H); 7.46 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$  Hz, 2 H, 7-H); 11.01 (s, 4 H, OH). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 1382 (19), 1381 (52), 1380 (100), 1379 (95) [ $\text{M}^+$ ]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu} = 3400$   $\text{cm}^{-1}$ , 2950, 2910, 2850, 1625, 1605, 1580, 1460, 1415, 1260, 1130, 960. - **EA** ( $\text{C}_{96}\text{H}_{130}\text{O}_6$ , 1380.10): ber. C 81.88 H 9.53 (2 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>[119]</sup>; gef. C 81.91 H 9.52. - **UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 734$  nm.

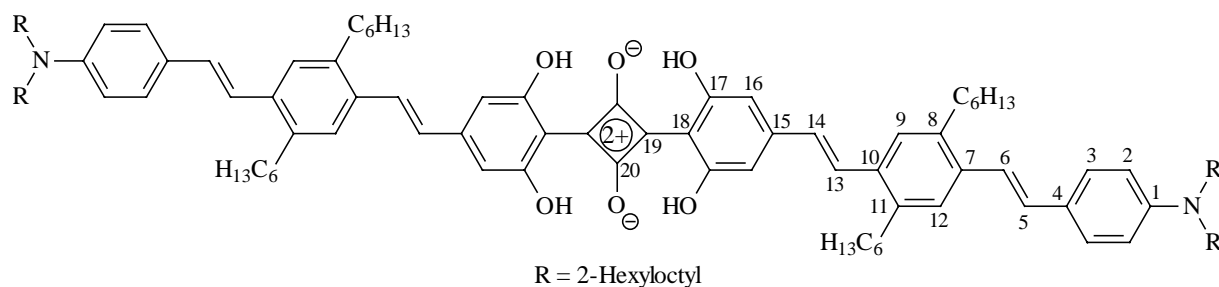
#### 5.5.6 Bis(4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-2,5-dihexylphenyl]ethenyl)-2,6-dihydroxyphenyl)squarain **94**



Reaktionsführung gemäß Arbeitsvorschrift 5.1.5. Ansatz: 2 mg Quadratsäure ( $1.6 \cdot 10^{-5}$  mol), 30 mg verunreinigtes Resorcin **35** ( $\sim 3.3 \cdot 10^{-5}$  mol), 2 ml Toluol, 0.5 ml n-Butanol. Nach 4 Stunden wird die Reaktion beendet. Man entfernt das Lösungsmittel und wäscht den Rückstand mit Petrolether, Methanol und Aceton. Es verbleiben 0.5 mg einer dunkelgrünen Substanz.

**MS** (FD):  $m/z$  (%) = 1924 (10), 1923 (37), 1922 (66) [ $(\text{M} + 2 \text{H})^+$ ]; 964 (25), 963 (40), 962 (100) [ $\text{M}^{2+}$ ]. - **EA**: (Substanzmangel) - **UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 740$  nm.

### 5.5.7 Bis-(4-{(E)-2-[4-((E)-2-[4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl)ethenyl)-2,5-dihexylphenyl]ethenyl}-2,6-dihydroxyphenyl)squarain **90**

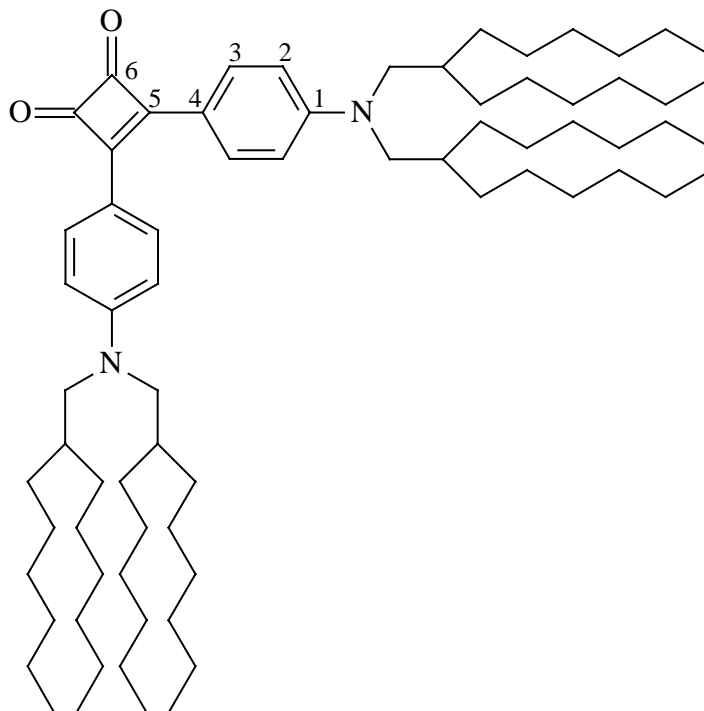


Analog 5.1.5. Ansatz: 10 mg Quadratsäure ( $8.3 \cdot 10^{-5}$  mol), 130 mg Resorcin **40** (0.15 mmol), 10 ml Toluol, 3 ml n-Butanol. Nach zweieinhalb Stunden wird die Reaktion abgebrochen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit heißem Methanol gewaschen. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (8 · 10 cm, Toluol/Essigester 8:1) erhält man 65 mg (48 %) einer dunkelgrünen, viskosen Substanz.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.90 (m, 36 H, CH<sub>3</sub>); 1.27, 1.35 (m, 104 H, CH<sub>2</sub>); 1.57 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>); 1.76 (m, 4 H, CH); 2.61, 2.71 (2 m, 8 H, ArCH<sub>2</sub>); 3.10 (d, 8 H, NCH<sub>2</sub>); 6.33 (s, 4 H, 16-H); 6.52 (d, 4 H, 2-H); 6.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7 Hz, 2 H, 14-H); 6.88, 6.95 (2 d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7 Hz, 4 H, 5-H, 6-H); 7.16 (d, 4 H, 3-H); 7.35 (s, 4 H, 9-H, 12-H); 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7 Hz, 2 H, 13-H); 10.96 (s, 4 H, OH). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.5 (12 C, CH<sub>3</sub>); 23.2, 27.0, 29.9, 30.0, 30.1, 30.2, 30.4, 31.5, 32.0, 32.2, 32.4, 32.5, 33.6, 33.7 (60 C, CH<sub>2</sub>); 36.3 (4 C, CH); 57.1 (4 C, NCH<sub>2</sub>); 108.0 (4 C, C-16); 110.9 (2 C<sub>q</sub>, C-18); 113.1 (4 C, C-2); 120.1 (2 C, C-6); 125.0 (2 C<sub>q</sub>, C-4); 126.4, 126.6, 127.1 (6 C, C-9, C-12, C-14); 128.4 (4 C, C-3); 131.3 (2 C, C-5); 132.4 (2 C, C-7); 133.3 (2 C, C-13); 138.6, 138.9 (4 C<sub>q</sub>, C-8, C-11); 140.9 (2 C<sub>q</sub>, C-10); 148.9 (2 C<sub>q</sub>, C-1); 154.0 (2 C<sub>q</sub>, C-15); 163.1 (4 C<sub>q</sub>, C-17); 169.2 (2 C<sub>q</sub>, C-19); 181.9 (2 C<sub>q</sub>, C-20). - **MS** (FD): m/z (%) = 1860 (12), 1859 (36), 1858 (23) [M<sup>+</sup>]; 931 (100), 930 (100), 929 (54) [M<sup>2+</sup>]. - **IR** (KBr) :  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2920, 2850, 1605, 1570, 1510, 1460, 1415, 1250, 1185, 960. - **EA** (C<sub>128</sub>H<sub>196</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 1858.99): ber. C 81.87 H 10.64 N 1.49 (1 % H<sub>2</sub>O) <sup>[119]</sup>; gef. C 81.70 H 10.65 N 1.36. - **UV-VIS** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 821 nm /  $\epsilon_{\max}$  = 5.9 · 10<sup>4</sup> l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

## 5.6 Nebenprodukte

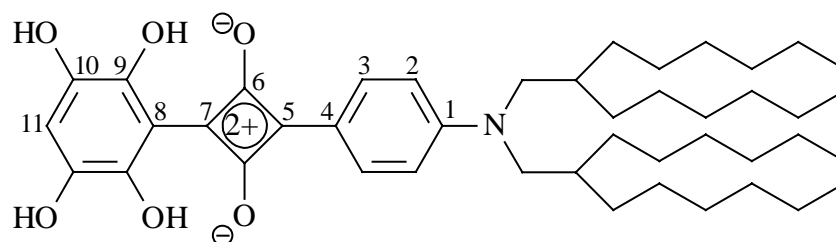
### 5.6.1 3,4-Bis{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-3-cyclobuten-1,2-dion **67**



Verbindung **66** entsteht bei der Synthese des Semicquadratsäurechlorids **65** (vgl. Kap. 2.3.2 und 5.4.1.2) und wird bei dessen säulenchromatographischer Reinigung isoliert, wobei das Laufverhalten von Verbindung **66** polarer ist. Ausbeute: 340 mg (10 %) eines roten, viskosen Öls.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 24 H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 80 H, CH<sub>2</sub>); 1.86 (m, 4 H, CH); 3.29 (d, 8 H, NCH<sub>2</sub>); 6.69 (d, 4 H, 2-H); 8.06 (d, 4 H, 3-H). - **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.0 (8 C, CH<sub>3</sub>); 22.6, 26.4, 29.7, 31.6, 31.8 (40 C, CH<sub>2</sub>); 35.8 (4 C, CH); 56.6 (4 C, NCH<sub>2</sub>); 112.1 (4 C, C-2); 116.3 (2 C<sub>q</sub>, C-4); 130.3 (4 C, C-3); 151.5 (2 C<sub>q</sub>, C-1); 181.0 (2 C, C-5); 196.7 (2 C, C-6). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 1053 (8), 1052 (30), 1051 (73), 1050 (100) [M<sup>+</sup>]; 525 (9) [M<sup>2+</sup>]. - **IR** (NaCl) :  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1760, 1740, 1590, 1555, 1520, 1490, 1460, 1400, 1350, 1240, 1190, 1070, 820. - **EA** (C<sub>72</sub>H<sub>124</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1049.80): ber. C 82.38 H 11.91 N 2.67; gef. C 82.30 H 11.97 N 2.54.



5.6.2 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl(2,3,5,6-tetrahydroxyphenyl)squarain **84**

Reaktionsführung analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.1.5. Reaktionsdauer: 4 Stunden. Ansatz: 100 mg Semiquadratsäure **66** (0.17 mmol), 12 mg Tetrahydroxybenzol **81** ( $8.5 \cdot 10^{-5}$  mol), 5 ml Toluol, 1.5 ml n-Butanol. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und heißem Methanol gewaschen, es verbleiben 20 mg (33 %) einer blaugrünen, kristallinen Substanz; Smp.:  $> 220$  °C.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.86$  (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.25 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.86 (m, 2 H, CH); 3.47 (d, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ); 5.34 (br. s, 2 H, OH); 6.73 (s, 1 H, 11-H); 6.83 (d, 2 H, 2-H); 8.24 (d, 2 H, 3-H); 11.82 (s, 2 H, OH). -  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 13.9$  (4 C,  $\text{CH}_3$ ); 22.5, 26.3, 29.5, 29.6, 31.6 (20 C,  $\text{CH}_2$ ); 37.0 (2 C, CH); 57.4 (2 C,  $\text{NCH}_2$ ); 109.6 (1  $\text{C}_q$ , C-8); 112.2 (1 C, C-11); 114.7 (2 C, C-2); 118.6 (1  $\text{C}_q$ , C-4); 135.4 (2 C, C-3); 138.2, 139.8 (4  $\text{C}_q$ , C-9, C-10); 156.8 (1  $\text{C}_q$ , C-1); 178.2, 179.4 (2  $\text{C}_q$ , C-5, C-7); 182.9 (2  $\text{C}_q$ , C-6). - **MS** (FD):  $m/z$  (%) = 709 (7), 708 (34), 707 (100)  $[(\text{M}+\text{H})^+]$ . - **IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3400$   $\text{cm}^{-1}$ , 2950, 2920, 2850, 1615, 1515, 1455, 1380, 1235, 1170, 830. - **EA** ( $\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{N}_1\text{O}_6$ , 706.02): ber. C 73.36 H 9.60 N 1.94 (2 %  $\text{H}_2\text{O}$ )  $^{[119]}$ ; gef. C 73.66 H 9.50 N 1.91. - **UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 622$  nm.

## 6. Anhang

### 6.1 Spezifikationen der semiempirischen Molekülberechnungen

- ◆ Für die CI-Rechnungen (configuration interaction) wurden 100 Singulett-Konfigurationen berücksichtigt (10 · 10-Matrix).
- ◆ Die Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale  $\gamma_{AB}$  werden gemäß Nishimoto-Mataga mit Hilfe einer empirischen Formel berechnet, die nur die Einzentrenintegrale in Betracht zieht <sup>[116]</sup>:

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{R_{AB} + \frac{2 \cdot k}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}} \quad (46)$$

Hierbei sind  $R_{AB}$  der Abstand zwischen den Atomen A und B,  $\gamma_{AA}$  und  $\gamma_{BB}$  die Einzentren-Elektronenabstoßungsintegrale und  $k$  ein Faktor, der für den Nishimoto-Mataga-Ansatz gleich eins gesetzt wird. Für  $k \neq 1$  gibt es zahlreiche modifizierte Ansätze, z.B. den in der INDO/S-Methode verwendeten Nishimoto-Mataga-Weiss-Ansatz <sup>[117]</sup>:

$$\gamma_{AB} = \frac{f_r}{R_{AB} + \frac{2 \cdot f_r \cdot k}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}} \quad (47)$$

Der Korrekturterm  $f_r$  beträgt im INDO/S-Ansatz standardmäßig 1.2, der Faktor  $k$  wird gleich eins gesetzt.

### 6.2 VB-Modell zur Herleitung des Resonanzparameters $c^2$ <sup>[107]</sup>

Grund- und angeregter Zustand eines  $\pi$ -konjugierten DA-Systems können als Linearkombination aus einer neutralen und einer zwitterionischen Wellenfunktion ( $\psi_n$  und  $\psi_z$ ) beschrieben werden:

$$\Psi_g = c \cdot \psi_z - (1 - c^2)^{1/2} \cdot \psi_n \quad (48)$$

$$\Psi_a = c \cdot \psi_n + (1 - c^2)^{1/2} \cdot \psi_z \quad (49)$$

Hierbei sind  $\Psi_g$  und  $\Psi_a$  die Wellenfunktionen des Grundzustands und des angeregten Zustands;  $c$  ist ein Koeffizient, der die Mischung der beiden Wellenfunktionen  $\psi_n$  und  $\psi_z$  beschreibt. Mit den Definitionen für das Dipolübergangsmoment  $\mu_{ag}$  (vgl. Kap. 3.4.2.5) und für die Dipolmomentdifferenz  $\Delta\mu$  des Grund- und angeregten Zustands

$$\mu_{ag} = \langle \Psi_a | \hat{\mu} | \Psi_g \rangle \quad (10)$$

$$\Delta\mu = \langle \Psi_a | \hat{\mu} | \Psi_a \rangle - \langle \Psi_g | \hat{\mu} | \Psi_g \rangle \quad (50)$$

ergibt sich anhand der Gleichungen (48) und (49):

$$\mu_g = -c \cdot (1 - c^2)^{1/2} \cdot \Delta \quad (51)$$

$$\Delta\mu = (1 - 2 \cdot c^2) \cdot \Delta \quad (52)$$

$\Delta$  entspricht der (hypothetischen) Differenz der Dipolmomente der neutralen und zwitterionischen Form des Moleküls. Setzt man Gl. (52) in Gl. (51) ein und löst nach  $c^2$  auf, erhält man die in Kap. 3.5 beschriebene Gl. (31):

$$c^2 = \frac{1}{2} \cdot [1 - \Delta\mu \cdot (4 \cdot \mu_{ag}^2 + \Delta\mu^2)^{-1/2}] \quad (31)$$

Der Resonanzparameter  $c^2$  von Wortmann<sup>[107]</sup> ist eng verwandt mit dem von Barzoukas et al. eingeführten *MIX*-Parameter<sup>[120]</sup>. Sowohl  $c^2$  als auch *MIX* sind in erster Näherung proportional zur Bindungslängenalternanz (BLA), so daß deren Bestimmung eine Aussage über die Beteiligung der neutralen und zwitterionischen Resonanzstruktur am elektronischen Grundzustand des betrachteten Moleküls liefert.

### 6.3 Abkürzungen und wichtige physikalische Größen

$\alpha$	Lineare Polarisierbarkeit
Å	Ångström
A	Elektronenacceptor
AIBN	Azoisobutyronitril
AM1	Austin Model 1
$\beta$	Hyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung
$b$	Halbwertsbreite

---

BLA	Bindungslängen-Alternanz
CI	Chemische Ionisation o. Configuration Interaction
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
COSY	Correlated Spectroscopy
CT	Charge-Transfer
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\Delta\mu$	Dipolmomentdifferenz des Grund- und angeregten Zustands
D	Elektronendonator
DANS	4-Dimethylamino-4'-nitrostilben
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
EA	Elektronenaffinität o. Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-induzierte Ionisation
EKL	Effektive Konjugationslänge
EOAM	Elektrooptische Absorptionsmessung
$E_T(30)$	Empirischer Parameter zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität
$f$	Oszillatorstärke
FD	Field Desorption
FEMO	Freies Elektronengas-MO-Modell
FT	Fourier-Transformation
$\gamma$	Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung
HMO	Hückel-Molekülorbitaltheorie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ICT	Intramolekularer Charge-Transfer
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer
IP	Ionisationspotential
IR	Infrarot
$\lambda_{fl.}$	Wellenlänge des langwelligen Fluoreszenzmaximums [nm]
$\lambda_{max}$	Wellenlänge des langwelligen Absorptionsmaximums [nm]
LB	Langmuir-Blodgett
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals

---

LED	Light Emitting Diode
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
$\mu_{ag}$	Dipolübergangsmoment
$\mu_g, \mu_a$	Dipolmoment des Grund- und angeregten Zustandes
MALDI-TOF	Matrix-Assisted-Laser-Desorption Ionisation, Time-Of-Flight
MCPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektroskopie
$\tilde{\nu}_{max}$	Wellenlänge des langwelligen Absorptionsmaximums [ $cm^{-1}$ ]
<i>n</i>	Anzahl der Repetiereinheiten
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
NHOMO	Nächstes, energetisch unter dem HOMO liegendes MO
NIR	Nahes Infrarot
NLO	Nichtlineare Optik
NLUMO	Nächstes, energetisch über dem LUMO liegendes MO
NMR	Kernresonanz
OPV	Oligo(phenylenvinylen)
$\pi^*$	Empirischer Parameter zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität
PM3	Parametric Method Number 3
PPV	Poly(phenylenvinylen)
QS	Quadratsäure
S	Absorptionsintensität
S <sub>0</sub>	Elektronischer Grundzustand
S <sub>1</sub>	Elektronisch angeregter Zustand
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TICT	Twisted Intramolecular Charge-Transfer
UV/Vis	Ultravioletter und sichtbarer Teil des Absorptionsspektrums
VB	Valence Bond
ZDO	Zero Differential Overlap

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] A. Treibs, K. Jacob; *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 680-681
- [2] A. H. Schmidt; *Synthesis* **1980**, 961-994
- [3] A. H. Schmidt in *Oxocarbons*, R. West, Academic Press, NY, **1980**, 185
- [4] K. Y. Law; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449-486 und dort zitierte Literatur
- [5] S. Das, K. G. Thomas, M. V. George in *Organic Photochemistry*, 1. Ed., Marcel Dekker, NY, **1997**, 467-517
- [6] K. Y. Law. in *Organic Photochemistry*, 1. Ed., Marcel Dekker, NY, **1997**, 519-584
- [7] A. Treibs, K. Jacob; *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *712*, 123-137
- [8] H. Kampfer; *U. S. Patent* 3617270, **1971**
- [9] R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, P. M. Kazmeier; *Photogr. Sci. Eng.* **1983**, *27*, 5-9
- [10] R. B. Champ, M. D. Shattuck; *U. S. Patent* 3824099, **1974**
- [11] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1475-1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1445-1471
- [12] A. Kakuta in *Infrared Absorbing Dyes*, M. Matsuoka, Plenum Press, NY, **1990**, Chapter 12
- [13] [13a] V. Ghazarossian, J. S. Pease, M. W. L. Ru, M. Laney, T. L. Tarnowski; *Eur. Pat. Appl. EP 356173 A2*, **1990**; [13b] E. Terpetchning, H. Szmecinski, A. Ozinskas, J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* **1994**, *217*, 197-204; [13c] B. Oswald, L. Patsenker, J. Duschl, H. Szmecinski, O. Wolfbeis, E. Terpetchning, *Bioconjugate Chem.* **1999**, *10*, 925-931
- [14] [14a] L. S. Pu, *ACS Sympos. Ser.* **1991**, *455*, 332-342 [14b]; C.-T. Chen, S. R. Marder, L. T. Cheng, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1994**, 259-260 [14c]; C.-T. Chen, S. R. Marder, L. T. Cheng; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3117-3118
- [15] [15a] M. Furuki, L. S. Pu, F. Sasaki, S. Kobayashi, T. Tani; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2648-2650; [15b] M. Furuki, S. Tatsuura, O. Wada, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu; *IEICE Trans. Electron.* **2000**, *Vol. E 83-C*, *6*, 974-980; [15c] M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu, S. Tatsuura, O. Wada; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 472-474
- [16] [16a] R. E. Wingard; *IEEE Ind. Appl.* **1982**, *37*, 1251; [16b] M. Tristani-Kendra, C. J. Eckhardt, J. Bernstein, E. Goldstein; *Chem. Phys. Letters* **1983**, *98*, 57-61; [16c] M. Tristani-Kendra, C. J. Eckhardt; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1160; [16d] D. E. Lynch, K. A. Byriel; *Crystal Engineering* **1999**, *2*, 225-239 und dort zitierte Literatur

- [17] R. O. Loutfy, A.-M. Hor, C.-K. Hsiao, G. Baranyi, P. Kazmaier; *Pure & Appl. Chem* **1988**, *60*, 1047-1057
- [18] [18a] N. Grote, *Spektrum d. Wissensch.* **1996**, *10*, 107-110; [18b] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley Inc., New York **1991**
- [19] [19a] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 446-457 [19b] L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631-10643
- [20] [20a] S. R. Marder, C. B. Gordon, B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3006-3007; [20b] S. R. Marder, C. B. Gormann, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 215-220
- [21] C.-T. Chen, S. R. Marder, L.-T. Cheng; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3117-3118
- [22] G. J. Ashwell, G. Jefferies, D. G. Hamilton, D. E. Lynch, M. P. S. Roberts, G. S. Bahra, C. R. Brown; *Nature* **1995**, *375*, 385-388
- [23] [23a] C. W. Dirk, L.-T. Cheng, M. G. Kuzyk; *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *43*, 27; [23b] C. W. Dirk, W. C. Herndon, F. C. Cervantes-Lee, H. Selnau, S. Martinez, P. Kalamegham, A. Tan, G. Campos, M. Velez, J. Zyss, I. Ledoux, L.-T. Cheng; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2214-2225
- [24] K. Liang, M. S. Farahat, J. Perlstein, K. Y. Law, D. G. Whitten; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 830-831
- [25] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure & Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371
- [26] H. Nakazumi, K. Natsukawa, K. Nakai, K. Isagawa; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1021-1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1001-1004;
- [27] K. G. Thomas, K. J. Thomas, S. Das, M. V. George; *Chem. Commun.* **1997**, 597-598
- [28] [28a] A. Ajayaghosh, C. R. Chenthamarakshan, S. Das, M. V. George; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 644-646; [28b] C. R. Chenthamarakshan, A. Ajayaghosh; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1657-1663; [28c] C. R. Chenthamarakshan, J. Eldo, A. Ajayaghosh; *Macromolecules* **1999**, *32*, 251-257; [28d] C. R. Chenthamarakshan, J. Eldo, A. Ajayaghosh; *Macromolecules* **1999**, *32*, 5846-5851
- [29] S. J. Pomfret, A. P. Monkman, E. E. Havinga; *Synthetic Metals* **1996**, *78*, 258-288
- [30] [30a] G. Brocks, A. Tol; *Synthetic Metals* **1996**, *76*, 213-216; [30b] X. Duan, R. Kamai, A. T. Yeates, D. S. Dudis; *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1153-1154
- [31] H. Meier; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425-1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399-1420 und dort zitierte Lit.

- [32] R. E. Martin, F. Diederich; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440- 1469 und dort zitierte Lit.
- [33] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn; *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 379
- [34] U. Stalmach, *Dissertation*, Mainz, **1996**
- [35] U. Dullweber, *Dissertation*, Mainz, **1996**
- [36] [36a] R. Petermann, *Diplomarbeit*, Mainz, **1997**; [36b] R. Petermann, *Dissertation*, Mainz, **2001**
- [37] R. W. Bigelow, H.-J. Freund; *Chemical Physics* **1986**, *107*, 159-174
- [38] [38a] L. Horner, H. Hoffmann, A. G. Wippel; *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61; [38b] L. Horner, H. Hoffmann, A. G. Wippel, G. Klahre; *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499; [38c] J. Boutagy, R. Thomas; *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87; [38d] W. S. Wadsworth; *Org. React.* **1977**, *25*, 73
- [39] [39a] R. F. Heck; *Org. React.* **1981**, *27*, 345; [39b] R. F. Heck; *Comprehensive Organic Synthesis*, Bd. 4, Pergamon Press, Oxford, **1993**, 833
- [40] M. Lehmann, *Dissertation*, Mainz, **1999**
- [41] *Organikum*, 19. Aufl., Johann Ambrosius Barth, Leipzig, **1993**, 215 ff.
- [42] *Organikum*, 19. Aufl., Johann Ambrosius Barth, Leipzig, **1993**, 343 ff.
- [43] J. Gerold, *Diplomarbeit*, Mainz, **1998**
- [44] Liebscher et al.; *Z. Chem.* **1983**, *6*, 214-215
- [45] *Organikum*, 19. Aufl., Johann Ambrosius Barth, Leipzig, **1993**, 352 ff.
- [46] A. Bhati; *Tetrahedron* **1962**, *18*, 1519
- [47] [47a] J. F. W. Mc Omie, M. L. Watts, D. E. West; *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289; [47b] P. G. Williard, C. R. Fryhle; *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3731
- [48] [48a] F. G. Mann, B. P. Tong, V. P. Wystrach; *J. Chem. Soc.* **1963**, 155; [48b] F. G. Mann, M. J. Pragnell; *J. Chem. Soc.* **1965**, 4120; [48c] G. Veriot, A. Collet; *Acros Organics Acta* **1995**, *1*, 40; [48d] R. E. Ireland, D. M. Walba; *Org. Synth. Coll.*, Vol. VI, 567
- [49] [49a] R. Beugelmans, S. Bourdet, A. Bigot, J. Zhu; *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4349; [49b] Y. Yamakawa, M. Ueda, R. Nagahata, K. Takeuchi, M. Asai; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 4135
- [50] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, W. J. Feast; *Synthesis* 1988, 386-388
- [51] G. A. Olah, M. Arvanaghi; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 925
- [52] M. Ali, K. Kondo, Y. Tsuda; *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 1130-1136
- [53] 3,5-Dimethoxybenzaldehyd ist auch kommerziell erhältlich
- [54] F. Eiden, C. Gerstlauer, *Arch. Pharm.* **1981**, *314*, 995-1006



- [55] H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 666-669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *110*, 643-645
- [56] E. Alonso, D. J. Ramon, M. Yus; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 417-421
- [57] G. Maahs, P. Hegenberg; *Angew. Chem.* **1966**, *20*, 927-931
- [58] L. A. Wendling, S. K. Koster, J. E. Murray, R. West; *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1126-1130
- [59] P. M. Kazmaier, R. Burt, G. Baranyi; *U. S. Patent* 4,624,904, **1986**
- [60] [60a] H. Chen, W. G. Herkstroeter, J. Perlstein, K.-Y. Law, D. G. Whitten; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5138-5146; [60b] H. Chen, M. S. Faharat, K.-Y. Law, D. G. Whitten; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2584-2594; [60c] K. Liang, K.-Y. Law, D. G. Whitten; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 540-546
- [61] D. Bellus; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8026-8027
- [62] [62a] K.-Y. Law, F. C. Bailey; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1156-1159; [62b] K.-Y. Law, F. C. Bailey; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3278-3286; [62c] K.-Y. Law, F. C. Bailey; *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 494-505
- [63] A. Treibs, K. Jacob, R. Tribolett; *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *741*, 101
- [64] M. W. Reed, D. J. Pollart, S. T. Perri, L. D. Foland, H. W. Moore; *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2477-2482
- [65] H. Meier, U. Dullweber; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1191-1194
- [66] H. Meier, R. Petermann, U. Dullweber; *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 744-754
- [67] [67a] H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 937-938; [67b] H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein; *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 541-546
- [68] R. G. Jones, H. A. Shonle; *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1034
- [69] Weider et al.; *J. Org. Chem.* **1985**, *22*, 4276-4281
- [70] K.-Y. Law, F. C. Bailey; *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2267-2273
- [71] [71a] G. Manecke, J. Gauger; *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3509; [71b] G. Manecke, J. Gauger; *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1339; [71c] J. Gauger, G. Manecke; *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2696 u. 3553
- [72] [72a] H. Hartmann, D. Keil, T. Moschny; *Dyes Pigments* **1991**, *17*, 19-27; [72b] H. Hartmann, D. Keil, T. Moschny; DD-Patent 294962, **1990**; *Chem. Abstr.* **1992**, *116*, P 108306g
- [73] D. Keil, H. Hartmann; *Liebigs Ann.* **1995**, 979-984
- [74] D. Keil, H. Hartmann; *Dyes Pigments* **2001**, *49*, 386-388

- [75] [75a] K.-Y. Law, F. C. Bailey, L. J. Bluett; *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1607-1619; [75b] K.-Y. Law; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5184-5193
- [76] H. Meier, U. Dullweber; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4821-4826
- [77] H. Meier, R. Petermann; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5475-5478
- [78] [78a] M. Karas, F. Hillenkamp; *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2299; [78b] R. C. Beavis; B. T. Chait; *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 479; [78c] T. Huth-Fehre, C. H. Becker; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, *5*, 378; [78d] R. J. Cotter; *Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research*; American Chemical Society: Washington DC, **1997**, p. 131
- [79] J. Gerold, U. Holzenkamp, H. Meier; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2757-2763
- [80] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, *5. Aufl.*, **1995**
- [81] K.-Y. Law; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5925-5930
- [82] G. J. Ashwell, G. Jefferies, A. Green, K. Skjonnemand, N. D. Rees, G. S. Bahra, C. R. Brown; *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 461-464
- [83] [83a] P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, R. C. Burt; *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 530-536; [83b] T. Lin, B.-X. Peng, F. Bai; *Dyes and Pigments* **1999**, *43*, 67-71; [83c] G. J. Ashwell, P. Leeson, G. S. Bahra, C. R. Brown; *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 484-488
- [84] [84a] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027; [84b] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877
- [85] H. Meier, R. Petermann, J. Gerold; *Chem. Commun.* **1999**, 977-978
- [86] M. J. S. Dewar, W. Thiel; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899 u. 4907
- [87] J. A. Pople, D. L. Beveridge; *Approximate Molecular Orbital Theory*, MacGraw-Hill, New York, **1970**
- [88] H. Chen, K.-Y. Law, D. G. Whitten; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5949-5955
- [89] C. Reichardt; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**
- [90] P. Suppan, N. Ghoneim; *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, **1997**
- [91] [91a] E. Lippert; *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 962; [91b] E. Lippert, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 695; [91c] W. Baumann, H. Deckers, K.-D. Loosen, F. Petzke; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 799
- [92] C. R. Fincher, M. Ozaki, M. Tanaka, D. Peebles, L. Lauchlan, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 1589

- [93] [93a] J. Griffiths; *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London, 1976; [93b] J. Fabian, H. Hartmann; *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, 1980; [93c] H. Zollinger; *Color Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987
- [94] A. Mishra, R. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973-2011
- [95] S. S. Malhotra, M. C. Whiting; *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812-3822
- [96] [96a] D. M. Shin, D. G. Whitten; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2945-2956; [96b] S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhoj; *Science* **1994**, *263*, 511-514; [96c] M. Blanchard-Desce, V. Alain, L. Midrier, R. Wortmann, S. Lebus, C. Glania, P. Krämer, A. Fort, J. Muller, M. Barzoukas; *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *105*, 115-121; [96d] V. Alain, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux-Rak, J. Zyss; *Chem. Commun.* **2000**, 353-354
- [97] G. Manecke, S. Lüttke; *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 700-707
- [98] [98a] H. Grün, H. Görner; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7144-7152; [98b] C. A. van Walree, O. Franssen, A. W. Marsman, M. C. Flipse, L. W. Jenneskens; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 799-807; [98c] H. Görner; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 726-737
- [99] H.-H. Perkampus; *UV/Vis-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**, 187-190
- [100] H. Meier, persönliche Mitteilung
- [101] [101a] M. Klessinger; *Elektronenstruktur organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1982**; [101b] M. Klessinger, J. Michl; *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1989**
- [102] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann; *Chem. Europ. J.* **1997**, *7*, 1091-1104
- [103] [103a] Z. R. Grabowski, J. Dobkowski; *Pure & Appl. Chem.* **1983**, *55*, 245-252; [103b] W. Rettig; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986
- [104] [104a] W. Liptay, J. Czekalla; *Z. Naturforsch.* **1960**, *15a*, 1072; [104b] W. Liptay, J. Czekalla; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 721; [104c] W. Liptay; *Z. Naturforsch.* **1965**, *20a*, 272; [104d] W. Liptay, W. Eberlein, H. Weidenburg, O. Elflein; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 548; [104e] W. Liptay; *Dipole moments and polarizabilities of molecules in excited electronic states*, In *Excited States*, Academic Press, New York, **1974**, Vol. 1, 129-229

- [105] [105a] W. Baumann; *Determination of dipole moments in ground and excited states*, In *Physical Methods of Chemistry*, Wiley, New York, **1989**, Vol. 3b, 45-131; [105b] W. Rettig, W. Baumann; *Luminescent and nonluminescent TICT states: dipole moments and applications*, In *Progress in Photochemistry and Photophysics*, CRC Press, Boca Raton, **1990**, Vol. 6, 79-134
- [106] W. Baumann; persönliche Mitteilung
- [107] [107a] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, D. M. Burland; *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 10637-10647; [107b] F. Würthner, C. Thalacker, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, R. Wortmann; *Chem. Commun.* **1998**, 1739; [107c] S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner; *Adv. Mater.* **1999**, 7, 537-541
- [108] J. Zyss, J. L. Oudar; *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 2016
- [109] [109a] I. N. Levine; *Quantum chemistry*, 4. Ed., Prentice-Hall, New Jersey, **1991**; [109b] A. Szabo, N. S. Ostlund; *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Dover, New York, **1996**
- [110] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902
- [111] J. J. P. Stewart; *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209 u. 221
- [112] W. P. Anderson, W. D. Edwards, M. C. Zerner; *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2728-2732
- [113] J. Michl, V. Bonacic-Koutecky; *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Wiley, New York, **1994**
- [114] D. Villemin, F. Simeon, H. Decreus, P.-A. Jaffres; *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, 133, 209-214
- [115] Y.-B. Lee, H. Y. Woo, C.-B. Yoon, H.-K. Shim; *J. Mater. Chem.* **1999**, 10, 2345-2350
- [116] [116a] K. Nishimoto, N. Mataga; *Z. Phys. Chem.* **1957**, 13, 140; [116b] K. Nishimoto; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 1876
- [117] J. Ridley, M. Zerner; *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1973**, 32, 111
- [118] Die Resorcine neigen zur Autoxidation, wodurch die ermittelten Elementaranalysen oft stark von den berechneten Werten abweichen
- [119] Die Elementaranalysen von Squarainen enthalten oft 1-2 % Kristallwasser; vgl. dazu auch Literaturstelle [63]

- 
- [120] [120a] M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, M. Blanchard-Desce; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 531-537; [120b] M. Blanchard-Desce, M. Barzoukas; *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 302-307

## ■ Publikationen

---

*Bathochromic or hypsochromic effects via the extension of conjugation: a study of stilbenoid squaraines*

Herbert Meier, Ralf Petermann and Jürgen Gerold; *Chem. Commun.* **1999**, 977-978

*Bis-, Tris-, and Tetrakis(squaraines) Linked by Stilbenoid Scaffolds*

Jürgen Gerold, Uta Holzenkamp and Herbert Meier; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2757-2763

*Oligo(phenylenvinyl)en mit terminaler Donor-Akzeptor-Substitution*

Herbert Meier, Jürgen Gerold, Heinz Kolshorn, Wolfram Baumann und Michael Bletz; *Angew. Chemie* **2002**, in Druck

## ■ Tagungsbeiträge

---

*Bathochromic and Hypsochromic Effects via the Extension of Conjugation: a Case Study of Donor-Acceptor Substituted Oligomers of Phenylenevinylene*

Jürgen Gerold, Heinz Kolshorn and Herbert Meier; *15<sup>th</sup> IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry*, Göteborg, Sweden, July 8-13, **2000**

*Bathochromic and Hypsochromic Effects via the Extension of Conjugation: a Case Study of Donor-Acceptor Substituted Oligomers of Phenylenevinylene*

Jürgen Gerold, Heinz Kolshorn und Herbert Meier; MWFZ-Mainz, Jahrestagung, 01. Juni **2001**