

Neuartige Funktionsmaterialien auf Basis von funktionalisierten Poly(siloxanen) und Poly(isonitrilen) zum Einsatz in flüssigphasen- prozessierten OLEDs



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Dissertation

von Christian Stadtmüller

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Reggelin

Zweitgutachter: Prof. Dr. Nico Bruns

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung:

22. Juni 2023

Tag der mündlichen Prüfung:

15. September 2023

Stadtmüller, Christian

Neuartige Funktionsmaterialien auf Basis von funktionalisierten Poly(siloxanen) und Poly(isonitrilen)
zum Einsatz in flüssigphasen-prozessierten OLEDs

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-245689

Tag der mündlichen Prüfung: 15.09.2023

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>





Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Reggelin am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit November 2015 angefertigt.

„Erfolg ist nichts endgültiges, Misserfolg nichts fatales: was zählt, ist der Mut weiterzumachen.“

WINSTON CHURCHILL

Danksagung

Anfangen möchte ich mit meinem Doktorvater Herrn PROF. DR. MICHAEL REGGELIN, welcher mich mit einem interessanten und spannenden Forschungsfeld betraut hat und bei Fragen und Problemen jeglicher Art mit Rat und Tat zur Seite stand. Danke für die vielen fachlichen Diskussionen, bei denen man immer noch etwas dazulernen konnte.

Herrn PD DR. STEFAN IMMEL möchte ich für die vielen fachlichen Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft in allen Belangen danken.

Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung insbesondere Herrn APL. PROF DR. REINHARD MEUSINGER und CHRISTINA SPANNHEIMER möchte ich für das Messen von zahlreichen Proben danken. Auch den Mitarbeitern der massenspektrometrischen Abteilung möchte ich für das Bearbeiten der zahlreichen Proben danken. PHILIPP CZECHOWSKI und ULRIKE ROSENTRÄGER danke ich für die Durchführung der GPC-Analysen und die Bestimmung der Schmelzpunkte. Beim AK SCHNEIDER möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen durchführen zu können.

Im Rahmen der Zusammenarbeit im Verbundprojekt POESIE möchte ich mich besonders beim AK MEERHOLZ bedanken. Die Mitarbeiter des COPT-Zentrums sowie CLAUDIA DILLMANN haben es ermöglicht die OLED-Materialien abseits unserer Möglichkeiten zu charakterisieren und so sehr schöne Ergebnisse beizutragen.

Außerdem möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis für die wunderbare Zeit bedanken. Die amüsanten Abende auf dem Fluchtbalkon sowie die verschiedensten Feiern im Rahmen des Frühlings- bzw. Oktoberfestes oder der ein oder andere „Mettwoch“ werden mir in guter Erinnerung bleiben.

Meinen Laborkollegen FREDDI, JOCHEN, ALEXANDER und ELI möchte ich für die einmalige Laboratmosphäre danken, auch wenn wir beim Musikgeschmack nicht immer auf einen gemeinsamen Nenner kamen. Die zahlreichen fachlichen Diskussionen und Gespräche abseits der Chemie haben den Promotionsalltag definitiv bereichert. FREDDI dir möchte ich vor allem für den fachlichen Austausch auf dem Gebiet der OLED-Chemie danken.

Meinen Praktikanten MICHAEL GÖLZ, REGINA PFEIFER, LAURA CZERWENKA, JULIA HOFFMANN, DOMINIK BAUER, ISABELLE BÜSCHGES, JOCHEN GESCHWIND und HANNA HÜBNER möchte ich für ihre Mitarbeit auf meinem Forschungsthema danken. Es hat Spaß gemacht mit euch zu arbeiten und die ein oder andere

synthetische Problemstellung zu lösen. JOCHEN, DOMINIK und REGINA schön, dass ihr euch im weiteren Verlauf zu einer Promotion bei uns entschieden habt.

MEUSI sowie allen Mitstreitern der zahlreichen Weihnachtsvorlesungen möchte ich für die vielen einmaligen Stunden danken. Auch wenn die Vorbereitungsphasen immer anstrengend waren, waren diese Strapazen vergessen so bald „Es kommt die Zeit in der das Wünschen wieder hilft...“ durch den KEKULE schallte. MEUSI auch wenn wir dich in unserer letzten WeiVo in den Ruhestand verabschiedet haben, hoffe ich wird es, sobald Corona es zulässt, wieder eine WeiVo geben!

FREDDI, MAX UND ERIC danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen. Ohne eure Mithilfe wäre der ein oder andere Fehler mit Sicherheit übersehen worden. Danke dafür!

MAREIKE, NICOLE UND MARCEL euch möchte ich für die Freundschaft während des Studiums, der Promotion und darüber hinaus danken. Für die vielen unvergesslichen gemeinsamen Abende, die diese Zeit so einmalig machten. MARCEL ich sag nur „Vamos a la playa“.

ERIK und FELIX euch möchte ich für eure langjährige Freundschaft danken. FELIX bei dir möchte ich für die vielen Grillabende bedanken. ERIK dir danke ich für die vielen Männerabende mit Whisky und Zigarre. Von beidem kann in Zukunft gerne noch mehr kommen.

JOHANNES bei dir möchte ich bedanken, dass du mich am Wochenende regelmäßig mit handballerischen Themen auch mal auf andere Gedanken gebracht hast.

SVENJA dir möchte für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht über die Jahre danken. Durch dich wurde die Zeit des Studiums und der Promotion definitiv bereichert und verschönert. Ich möchte unsere gemeinsame Zeit nicht missen! Danke!

Meinen Eltern USCHI und MANFRED möchte ich für ihre unendliche Unterstützung über die Jahre vielen Jahre danken. Ihr habt mich mit allen möglichen Mitteln bei meinem Weg unterstützt und ohne euch wäre ich heute nicht da, wo ich jetzt bin. Danke für alles und ich habe euch lieb!

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Schemataverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	x
Abkürzungsverzeichnis	xi
1. Einleitung	1
2. Stand der Forschung	3
2.1. Funktionsweise und Aufbau einer OLED	3
2.1.1. Ladungsträgerinjektion	3
2.1.2. Ladungstransport	5
2.1.3. Emission	6
2.1.4. Einschicht-Aufbau	12
2.1.5. Mehrschicht-Aufbau	13
2.2. OLED-Funktionsmaterialien	15
2.2.1. Anodenmaterial	15
2.2.2. Kathodenmaterial	15
2.2.3. Lochinjektionsschicht	16
2.2.4. Elektronentransportschicht	17
2.2.5. Lochtransportschicht	19
2.2.6. Emitterschicht	21
2.2.6.1. Fluoreszenzemitter	21
2.2.6.2. Phosphoreszenzemitter	22
2.2.6.3. TADF-Emitter	24
2.2.7. Polymer-basierte Funktionsmaterialien	27
2.2.7.1. Poly(siloxane)	29
2.2.7.2. Poly(isonitrile)	35
2.3. Zirkular polarisiertes Licht emittierende organische Leuchtdioden (CP-OLED)	38
2.4. OLED-Fertigung	42
2.4.1. Orthogonale Lösungsmittel-Strategie	44
2.4.2. Abspaltung löslichkeitsvermittelnder Gruppen	45
2.4.3. Organogelatoren zur Immobilisierung von Lösungsmittel- und/oder Funktions-molekülen	47
2.4.4. Verringerung der Löslichkeit durch Quervernetzung	48
3. Aufgabenstellung	57
3.1. Teil A: Quervernetzbare Funktionsmaterialien auf Basis von Poly(siloxanen)	57
3.2. Teil B: Helikal-chirale Funktionsmaterialien als Emittiermaterial in einer CP-OLED	58
4. Ergebnisse	60
4.1. Stereoirreguläres Polymerrückgrat: Poly(siloxane)	62
4.1.1. Hydrid-funktionalisierte Poly(siloxane) als Polymerrückgrat	62
4.1.2. Retrosynthese der Funktionsmoleküle und Quervernetzer für die hydrid-funktionalisierten Poly(siloxane)	62
4.1.3. Synthese der Funktionsmoleküle für die hydrid-funktionalisierten Poly(siloxane)	67
4.1.3.1. Synthese der Emitter und Lochleiter	67
4.1.3.2. Synthese der Quervernetzer	77
4.1.4. Herstellung der quervernetzbaren Copolymere auf Basis hydrid-funktionalisierter Poly(siloxane)	79
4.1.4.1. DA-quervernetzbare Copolymere	79
4.1.4.2. Oxetan-quervernetzbare Copolymere	87

4.1.5.	Optische Eigenschaften der Funktionsmaterialien auf Basis von hydrid-funktionalisierten Poly(siloxanen)	91
4.1.6.	Thermische Eigenschaften und Quervernetzungsverhalten der Funktionsmaterialien auf Basis von hydrid-funktionalisierten Poly(siloxanen)	94
4.1.7.	Eigenschaften der OLED-Bauteile mit Funktionsmaterialien auf Basis hydrid-funktionalisierten Poly(siloxanen)	101
4.1.8.	Vinyl-funktionalisierte Poly(siloxane) als Polymerrückgrat	106
4.1.9.	Retrosynthese der Funktionsmoleküle für die vinyl-funktionalisierten Poly(siloxane)	106
4.1.10.	Synthese der Funktionsmoleküle für die vinyl-funktionalisierten Poly(siloxane)	108
4.1.11.	Herstellung der quervernetzbaaren Copolymere auf Basis vinyl-funktionalisierter Poly(siloxane)	120
4.2.	Stereoreguläres Polymerrückgrat: Helikal-chirale Poly(isonitrile)	122
4.2.1.	Retrosynthese der Arylisonitril-Monomere	123
4.2.2.	Synthese der Arylisonitril-Monomere	124
4.2.3.	Polymerisation der Isonitril-Monomere	131
4.2.4.	Optische Eigenschaften der PIN-Funktionsmaterialien	134
4.2.5.	Thermische Eigenschaften und Quervernetzungsverhalten der PIN-Funktionsmaterialien	136
5.	Zusammenfassung & Ausblick	137
5.1.	Zusammenfassung	137
5.1.1.	Stereoirreguläres Polymerrückgrat: Poly(siloxane)	137
5.1.2.	Stereoreguläres Polymerrückgrat: Helikal-chirale Poly(isonitrile)	142
5.2.	Ausblick	144
5.2.1.	Stereoirreguläres Polymerrückgrat: Poly(siloxane)	144
5.2.2.	Stereoreguläres Polymerrückgrat: Helikal-chirale Poly(isonitrile)	145
6.	Experimentalteil	147
6.1.	Arbeitsmethoden und Analysengeräte	147
6.1.1.	Edukte und Reagenzien	147
6.1.2.	Inerte Arbeitsbedingungen	147
6.1.3.	Wasserfreie Lösungsmittel (abs.)	147
6.1.4.	Entgaste Lösungsmittel (deg.)	147
6.1.5.	Dünnschichtchromatographie (DC)	147
6.1.6.	Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien	147
6.1.7.	Flash-Säulenchromatographie	147
6.1.8.	Gefriertrocknung	147
6.1.9.	Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)	148
6.1.10.	Infrarotspektroskopie (IR)	148
6.1.11.	UV-Vis-Spektroskopie	148
6.1.12.	Fluoreszenzspektroskopie	148
6.1.13.	Massenspektrometrie	148
6.1.14.	Differenzkalorimetrie (DSC)	148
6.1.15.	Elementaranalysen	148
6.1.16.	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	148
6.1.17.	CD-Spektroskopie	149
6.1.18.	Drehwerte	149
6.1.19.	Zentrifugation	149
6.1.20.	Schmelzpunkte	149
6.1.21.	Schichtpräparation	149
6.1.22.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	149
6.1.23.	Laborjournalnummern	150
6.2.	Allgemeine Arbeitsvorschriften	150
6.2.1.	Herstellung von 1,ω-Bromalkanen (AAV 1)	150
6.2.2.	BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion (AAV 2)	150
6.2.3.	„Wasser-vermittelte“ BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion (AAV 3)	150
6.2.4.	ULLMANN-Kupplung (AAV 4)	150

6.2.5.	Hydrierungsreaktionen (AAV 5)	150
6.2.6.	WILLIAMSON-Ethersynthese (AAV 6)	150
6.2.7.	Herstellung der Isonitrile (AAV 7)	150
6.2.8.	MITSUNOBU-Reaktion (AAV 8)	150
6.2.9.	Zweiphasige WILLIAMSON-Ethersynthese (AAV 9)	151
6.2.10.	Polymerisation der Isonitrile (AAV 10)	151
6.2.11.	Hydrosilylierung der Polymethylhydrosiloxane (AAV 11)	151
6.3.	Synthese von Ausgangsverbindungen und Reagenzien	152
6.3.1.	Katalysator für die ULLMANN-Kupplung	152
6.3.1.1.	Darstellung von Tris(triphenylphosphin)kupfer(I)bromid 362	152
6.3.1.2.	Darstellung von Cu(neocup)(PPh ₃)Br 363	152
6.3.2.	1,ω-Bromalkane	153
6.3.2.1.	Darstellung von 1-Brompent-4-en 214	153
6.3.2.2.	Darstellung von 1-Bromhex-5-en 239	153
6.3.3.	Silan-Derivate	154
6.3.3.1.	Darstellung von (3-Brompropyl)chlordimethylsilan 299	154
6.3.3.2.	Darstellung von (3-Brompropyl)dimethylsilan 298	154
6.3.1.	Arylbromide	155
6.3.1.1.	Darstellung von 1-Brom-4-(pent-4-en-1-yloxy)benzol 212	155
6.3.1.2.	Darstellung von 1-Brom-4-(but-3-en-1-yl)benzol 220	155
6.3.1.3.	Darstellung von 1-Allyloxy-4-brombenzol 305	155
6.3.1.4.	Darstellung von 1-(Benzyloxy)-4-brombenzol 268	156
6.3.1.5.	Darstellung von (3-(4-Bromphenoxy)propyl)chlordimethylsilan 304	156
6.3.1.6.	Darstellung von (3-(4-Bromphenoxy)propyl)dimethylsilan 303	156
6.3.2.	Diphenylamine	157
6.3.2.1.	Darstellung von 4,4'-Dimethyldiphenylamin 253	157
6.3.2.2.	Darstellung von Bis(4-methoxyphenyl)amin 249	157
6.3.2.3.	Darstellung von 4-(Benzyloxy)- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)anilin 349	157
6.3.2.4.	Darstellung von 4-(Methoxy)- <i>N</i> -(4-(pent-4-en-1-yloxy)phenyl)anilin 250	158
6.3.2.5.	Darstellung von 4-(Buten-3-en-1-yl) - <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)anilin 254	159
6.3.2.6.	Darstellung von 4-(Benzyloxy)- <i>N</i> -(4-(methoxy)phenyl)anilin 317	159
6.3.3.	Fuoren-Derivat	160
6.3.3.1.	Darstellung von 2-Brom-7-iodfluoren 205	160
6.3.3.2.	Darstellung von 2-Brom-9,9'-dihexyl-7-iodfluoren 248	160
6.3.3.3.	Darstellung des einseitig funktionalisierten Fluoren Derivats 251	160
6.3.3.4.	Darstellung von des alkenyl-substituierten Fluorens 201	161
6.3.3.5.	Darstellung des geschützten Fluoren-Derivats 318	162
6.3.3.6.	Darstellung des entschützten Fluoren-Derivats 320	163
6.3.3.7.	Darstellung des alkylbromid-substituierten Fluoren-Derivats 311	163
6.3.3.8.	Darstellung des silan-funktionalisierten Fluoren-Derivats 309	164
6.3.4.	TPD-Derivat	165
6.3.4.1.	Darstellung von 4-Brom-4'-iod-1,1'-biphenyl 206	165
6.3.4.2.	Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dimethoxytriphenylamin 252	165
6.3.4.3.	Darstellung des alkenyl-substituierten TPD-Derivats 202	165
6.3.4.4.	Darstellung des geschützten TPD-Derivats 319	166
6.3.4.5.	Darstellung des entschützten TPD-Derivats 321	167
6.3.4.6.	Darstellung des alkylbromid-substituierten TPD-Derivats 312	167
6.3.4.7.	Darstellung des silan-substituierten TPD-Derivats 310	168
6.3.5.	Anthracen-Derivat	169
6.3.5.1.	Darstellung von 9-Bromanthracen 262	169
6.3.5.2.	Darstellung von <i>N,N</i> -Di-(<i>p</i> -tolyl)anthracen-9-amin 263	169
6.3.5.3.	Darstellung von 10-Brom- <i>N,N</i> -di-(<i>p</i> -tolyl)anthracen-9-amin 264	169
6.3.5.4.	Darstellung des alkenyl-substituierten Anthracen-Derivats 217	170
6.3.5.5.	Darstellung von N ⁹ -(4-(benzyloxy)phenyl)-N ⁹ ,N ¹⁰ ,N ¹⁰ -tri- <i>p</i> -tolylanthracen-9,10-diamin 346	171
6.3.5.6.	Darstellung von 4-((10-(Di- <i>p</i> -tolylamino)anthracen-9-yl)amino)phenol 339	171
6.3.6.	TADF-Emitter	173
6.3.6.1.	Darstellung von 2-(Phenylamino)benzoesäuremethylester 237	173

6.3.6.2.	Darstellung von 2-(2-Phenylamino)phenyl-2-propanol	236	173
6.3.6.3.	Darstellung von 9,9-Dimethylacridan	234	173
6.3.6.4.	Darstellung von <i>N</i> -(4-Bromphenyl)-9,9-dimethylacridan	265	174
6.3.6.5.	Darstellung von <i>N</i> -(Phenyl-4-boronsäurepinakolester)-9,9-dimethylacridan	266	174
6.3.6.6.	Darstellung von 4-(Benzyloxy)phenylboronsäure	269	175
6.3.6.7.	Darstellung von 2-Iod-4,6-dichlorpyrimidin	229	175
6.3.6.8.	Darstellung von 2-(4-(Benzyloxy)phenyl)-4,6-dichlorpyrimidin	270	175
6.3.6.9.	Darstellung des benzyl-geschützten APP-Emitters	271	176
6.3.6.10.	Darstellung des phenolischen APP-Emitters	272	177
6.3.6.11.	Darstellung des doppelbindungs-funktionalisierten APP-Emitters	228	178
6.3.7.	Quervernetzer		179
6.3.7.1.	Darstellung von 2-((Hex-5-en-1-yloxy)methyl)furan	242	179
6.3.7.2.	Darstellung von 6-Bromhexan-1-ol	337	179
6.3.7.3.	Darstellung von 6-(Furan-2-ylmethoxy)hexan-1-ol	354	179
6.3.7.4.	Darstellung von 2-(6-Bromhexyloxy)-methylfuran	322	180
6.3.7.5.	Darstellung von (6-(Furan-2-ylmethoxy)hexyl)dimethylsilan	323	180
6.3.7.6.	Darstellung von 1,6-Bismaleimidhexan	244	181
6.3.7.7.	Darstellung von 1-(Hex-5-en-1-yl)-1H-pyrrol-2,5-dion	282	181
6.3.7.8.	Darstellung von 1-(6-bromohexyl)-1H-pyrrol-2,5-dion	362	182
6.3.7.9.	Darstellung eines Furan-geschützten Maleimids	351	182
6.3.7.10.	Darstellung von (3-Ethyloctan-3-yl)methanol	241	182
6.3.7.11.	Darstellung von 3-(Hex-5-en-1-yloxymethyl)-3-ethyloctan	238	183
6.3.7.12.	Darstellung von 3-((6-Bromhexyloxy)methyl)-3-ethyloctan	324	183
6.3.8.	Funktionalisierte Polymethylhydrosiloxane		184
6.3.8.1.	Darstellung <i>poly</i> -201-co-238		184
6.3.8.2.	Darstellung <i>poly</i> -201-co-242		185
6.3.8.3.	Darstellung <i>poly</i> -202-co-238		186
6.3.8.4.	Darstellung <i>poly</i> -202-co-242		187
6.3.8.5.	Darstellung <i>poly</i> -217-co-238		188
6.3.8.6.	Darstellung <i>poly</i> -217-co-242		189
6.3.9.	Isonitrilmonomere		190
6.3.9.1.	Darstellung von L-Valin-(6-bromhexyl)ester-Hydrotosylat	343	190
6.3.9.2.	Darstellung von 4-Formamidobenzoessäure	334	190
6.3.9.3.	Darstellung von <i>N</i> -(4-Formamidobenzoyl)-L-Valin-(6-bromhexyl)ester	344	191
6.3.9.4.	Darstellung des 4-Formamidobenzoessäure-Hydroxysuccinimidaktivesters	356	192
6.3.9.5.	Darstellung von <i>N</i> -(4-Formamidobenzamid)-L-Valin	357	193
6.3.9.6.	Darstellung des geschützten Maleimid-L-Valin-Formamids	352	194
6.3.9.7.	Darstellung des entschützten Maleimid-L-Valin-Formamids	353	195
6.3.9.8.	Darstellung des Furan substituierten Formamids	358	196
6.3.9.9.	Darstellung des Anthracen-L-Valin-Formamids	347	197
6.3.9.10.	Darstellung des Anthracen-l-Valin-Isonitrils	332	198
6.3.9.11.	Darstellung des Furan subst. Isonitrils	330	199
6.3.9.12.	Darstellung des Maleimid subst. Isonitrils	331	200
6.3.10.	Polyisonitrile		201
6.3.10.1.	Darstellung <i>poly</i> -332		201
6.3.10.2.	Darstellung <i>poly</i> -332-co-330-co-331		202
6.3.10.3.	Darstellung <i>poly</i> -332-co-330-co-359		202
6.3.10.4.	Darstellung <i>poly</i> -332-co-360		203

Literaturverzeichnis

204

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von OLEDs: a) Erstes OLED-Produkt von Pioneer ^[4] , b) Prototyp eines AMOLED-Displays ^[10] , c) Erster kommerzieller OLED-TV von Sony ^[8] , d) Prototyp einer flexiblen OLED-Beleuchtung von NEC Lightning ^[10] , e) Prototyp eines flexiblen OLED-Displays von LG ^[11]	2
Abbildung 2.1: Energiediagramm zur Darstellung der Injektionsbarrieren Φ_b für die Übertragung von Elektronen und Löchern in einen organischen Halbleiter. Abbildung in Anlehnung an NISATO et al. ^[13a]	4
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ladungsträgerinjektion von einer metallischen Oberfläche in einen organischen Halbleiter nach GARSTEIN und CONWELL. Abbildung angelehnt an BÄSSLER et al. ^[14b]	5
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz von Triplett emittieren, ISC: intersystem crossing, NR: non-radiative decay (strahlungsloser Zerfall). ^[10]	7
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA).....	8
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des host-guest Energietransfers. H: host, G: guest, ISC: Intersystem Crossing. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. ^[25]	9
Abbildung 2.6: Emissionsmechanismus der thermisch angeregten verzögerten Fluoreszenz. Abbildung angelehnt an Literatur. ^[10]	10
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der einzelnen Faktoren der externen Quantenausbeute. ^[10]	11
Abbildung 2.8: Aufbau und Funktionsweise einer Einschicht-OLED. Abbildung angelehnt an NGUYEN et al. ^[29]	12
Abbildung 2.9: Erster Mehrschicht-Aufbau von TANG und VANSLYKE, bestehend aus dem Lochleiter TAPC 1 und dem Grünemitter Alq ₃ 2 . ^[3]	13
Abbildung 2.10: Mehrschicht-Aufbau: Bestehend aus zwei metallischen Elektroden, Ladungsträgerinjektionsschichten, Ladungsträgertransportschichten und der Emitterschicht in der Mitte. Angelehnt an NUYKEN et al. ^[30]	14
Abbildung 2.11 Beispiele für Lochinjektionsmaterialien.....	16
Abbildung 2.12: Verschiedene Elektronentransportmaterialien.....	17
Abbildung 2.13: Verschiedene Lochtransportmaterialien.....	19
Abbildung 2.14: Verschiedene Fluoreszenzemitter. Die Farbe der Strukturen gibt die Farbe des emittierten Lichts wieder. 21	21
Abbildung 2.15: Beispiele für Phosphoreszenzemitter sowie ein „host-guest“-System. Die Farbe der Strukturen gibt die Farbe des emittierten Lichts wieder.....	23
Abbildung 2.16: Erste hocheffiziente TADF-Emitter auf Basis von CDBC-Derivaten. Es handelt sich dabei um intramolekulare Donor (D, blau)-Akzeptor (A, rot)-Systeme. Die Emissionsfarbe ist in Klammern angegeben.....	24
Abbildung 2.17: Verschiedene Struktur motive für Akzeptoren und Donoren der TADF-Emitter.....	25
Abbildung 2.18: Drei ausgewählte Beispiele für TADF-Emitter, welche sich besonders durch ihre sehr gute Effizienz auszeichnen. Die Emissionsfarbe ist in Klammern angegeben.....	26
Abbildung 2.19: Verschiedene Konzepte für polymere Funktionsmaterialien. ^[98]	27
Abbildung 2.20: Lineares Poly(siloxan) 68 , „ladder-type“-Poly(siloxan) 69 und POSS 70	29
Abbildung 2.21: Verschiedene kommerziell erhältliche Poly(siloxane) mit reaktiven Seitenketten (Gelest Inc.).....	33
Abbildung 2.22: Beispiele für funktionalisierte Siloxane im OLED-Bereich. ^[119]	34
Abbildung 2.23: Darstellung einer M-(linksgängig)- und P-(rechtsgängig)-Helix sowie ein beispielhafter Ausschnitt aus einer Windung einer PIN-Helix 114	35
Abbildung 2.24: Isonitril-Monomere 115 und 116 und verschiedene Katalysatoren.....	36
Abbildung 2.25: Tetraphenylethylen-funktionalisiertes Poly(phenylisonitril). ^[126]	37
Abbildung 2.26: Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht mittels $\lambda/4$ -Plättchen. Abbildung nach CHEN et al. ^[127]	38
Abbildung 2.27: Beispiele für CP-OLED-Materialien. ^[131]	39
Abbildung 2.28: CP-OLED-Materialien auf Basis helikal-chiraler Poly(acetylene). ^[130c]	41
Abbildung 2.29: Organische Dampfphasenabscheidung zur Herstellung von definierten Schichten in der OLED-Produktion. Abbildung angelehnt an BISWAS et al. ^[133]	43
Abbildung 2.30: Auswahl an organischen OLED-Funktionsmaterialien, die in polaren Lösungsmitteln und Wasser löslich sind.....	45
Abbildung 2.31: Organogelatoren zur Immobilisierung von organischen Lösungsmitteln. ^[145-146]	47
Abbildung 2.32: Quervernetzbar e Funktionsmaterialien auf Styrol- bzw. Acrylat-Basis. ^[154-155]	54
Abbildung 2.33: Quervernetzbar e Funktionsmaterialien auf Oxetan-Basis. ^[134, 138, 157-158]	56
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines funktionalisierten Poly(siloxans).....	58
Abbildung 3.2: Darstellung eines funktionalisierten Poly(arylisonitrils) mit verschiedenen Substituenten (Funktionsmolekül / Quervernetzer). L-Valin (grün) ist der chirale Induktor der Helix.....	59
Abbildung 4.1: Verschiedene Struktur motive der Funktionsmoleküle: Lochleiter auf Fluoren- und TPD-Basis (187 und 188), TADF-Emitter 64 sowie ein Fluoreszenzemitter auf Anthracen-Basis 189	60

Abbildung 4.2: Struktur motive der verschiedenen Quervernetzer: Oxetane 190 sowie das DIELS-ALDER-System aus Furan 191 und Maleimid 192	61
Abbildung 4.3: KARSTEDT-Katalysator für die Hydrosilylierung	79
Abbildung 4.4: IR-Spektrum des unmodifizierten Poly(methylhydrosiloxans) (schwarz) und des Copolymers poly-201_{0.83}-co-242_{0.16} (rot)	81
Abbildung 4.5: ¹ H-NMR-Spektrum des Poly(methylhydrosiloxans)	82
Abbildung 4.6: ¹ H-NMR-Spektrum des poly-202_{0.88}-co-242_{0.12}	83
Abbildung 4.7: Absorptions- (Volllinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) der Polymere poly-201_{0.83}-co-242_{0.16} und poly-201_{0.90}-co-238_{0.10} sowie des Alkenyl-Fluorens 201 in Toluol	91
Abbildung 4.8: Absorptions- (Volllinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) der Polymere poly-202_{0.83}-co-242_{0.16} und poly-201_{0.83}-co-238_{0.17} sowie des Alkenyl-TPDs 202 in Toluol	92
Abbildung 4.9: Absorptions- (Volllinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) der Polymere poly-217_{0.81}-co-242_{0.19} und poly-217_{0.80}-co-238_{0.20} sowie des Alkenyl-Anthracens 217 in Toluol	93
Abbildung 4.10: DSC-Messung des poly-202_{0.88}-co-242_{0.12} : 2. Heizvorgang, blaue Linien (Hilfslinien)	94
Abbildung 4.11: Oben: poly-201_{0.83}-co-242_{0.16} sowie Bismaleimid aus DSC-Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Unten: Vergrößerung der Proben in Toluol bei 80, 100 und 120 °C	97
Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Beschichtung der Objektträger mit anschließender Quervernetzung und Test auf Lösungsmittelresistenz. Oben: DA-Quervernetzung; Unten: Oxetan-Quervernetzung	98
Abbildung 4.13: Lösungsmittelresistenz der DA-vernetzbaeren Copolymere in Abhängigkeit der Menge an Bismaleimid (Vernetzer)	98
Abbildung 4.14: Lösungsmittelresistenz der Oxetan-vernetzbaeren Copolymere in Abhängigkeit der Menge an Photosäure (Initiator)	99
Abbildung 4.15: AFM-Aufnahmen des Copolymers poly-201_{0.83}-co-242_{0.16} (links) und der Referenz QUPD 292 (rechts) ...	101
Abbildung 4.16: Niedermolekularer Lochleiter QUPD 292	101
Abbildung 4.17: Energieniveaus des Mehrschichtaufbaus bestehen aus ITO, PEDOT:PSS, QUPD, OTPD, Emitterschicht (EM) sowie Cäsiumfluorid	103
Abbildung 4.18: Struktur des OTPD 293	103
Abbildung 4.19: Fotoaufnahme des leuchtenden Bauteils, Struktur der vernetzbaeren anthracen-substituierten Poly(siloxane) sowie die entsprechenden OLED-Charakteristika a) der unvernetzten Bauteile, sowie der vernetzten Bauteile (b und c) ..	104
Abbildung 4.20: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 500 MHz, 300 K, links) sowie Molekulationenpeak des MS-Spektrums (rechts) des erhaltenen Produkts	109
Abbildung 4.21: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 500 MHz, 300 K) des isolierten Nebenproduktes 307	111
Abbildung 4.22: Nebenprodukt der wasserfreien BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion zwischen p-Anisidin 210 und dem Arylsilan 303	112
Abbildung 4.23: Struktur der Arylisonitril-Monomere sowie der verwendeten Quervernetzer und Emitter	122
Abbildung 4.24: Struktur der verschiedenen Monomere, die zu Herstellung der Poly(isontrile) eingesetzt wurden	131
Abbildung 4.25: Links: Temperaturabhängiges CD-Spektrum des poly-332 . Rechts: Veränderung des Maximums der molaren Elliptizität während der thermischen Behandlung	133
Abbildung 4.26: Absorptions- (Volllinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) des Polymers poly-332 sowie des Anthracen-Formamids 347 in Toluol	134
Abbildung 4.27: Absorptions- (Volllinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) des Polymers poly-332-co-360 sowie des Anthracen-Formamids 347 in Toluol	135
Abbildung 5.1: Links-oben: Aufnahme des leuchtenden OLED-Bauteils; Links-unten: OLED-Aufbau; Rechts: OLED-Charakteristika	140

Schemataverzeichnis

Schema 2.1: Polykondensation verschiedener Siloxanmonomere zu einem Poly(siloxan) 68 .	30
Schema 2.2: Möglichkeiten zur Anbindung von Funktionsmolekülen an ein Siloxanmonomer. ^[101]	31
Schema 2.3: Anionische und kationische ringöffnende Polymerisation der Poly(siloxane).	33
Schema 2.4: „Merry-go-round“-Mechanismus. ^[121]	37
Schema 2.5: Precursor-Route zur Herstellung unlöslicher PPV-Filme. ^[5]	45
Schema 2.6: Verringerung der Löslichkeit durch photolytische Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines o-Nitrophenethyls. ^[143]	46
Schema 2.7 [2+2]-Cycloaddition der Trifluorvinylether mit zwei Beispielen aus dem OLED-Bereich. ^[138, 147]	49
Schema 2.8: UV-induzierte Quervernetzung der Zimtsäureester. ^[138, 148]	49
Schema 2.9: [2+2]-Cycloaddition von Uracil-Substituenten. ^[149]	50
Schema 2.10: Thermisch-induzierte Quervernetzung von Benzocyclobutenen. ^[138, 147]	51
Schema 2.11: DIELS-ALDER Quervernetzungen von Furan und Maleimid sowie Cyclopentadien. ^[138, 150-151]	52
Schema 2.12: Thiol-En Quervernetzungsreaktion. ^[152]	52
Schema 2.13: Kondensation von Halogen bzw. Alkoxysilanen zum Siloxan. ^[138, 153]	53
Schema 2.14: Mechanismus der ring-öffnenden Polymerisation des Oxetans mit der Photosäure OPPI. ^[134]	54
Schema 2.15: Schicht für Schicht Quervernetzung der Oxetane durch PEDOT:PSS. Schema angelehnt an MEERHOLZ et al. ^[156]	55
Schema 4.1: Verschiedene Ansätze für die Realisierung eines funktionalisierten Poly(siloxans) und eines Poly(isonitrils): Polymeranaloge Funktionalisierung eine hydrid-tragenden Poly(siloxans) (oben); Polymerisation der unterschiedlich funktionalisierten Isonitril-Monomere zum statistischen Copolymer (unten).	62
Schema 4.2: Retrosynthese des Fluoren- und TPD-Derivats 201 und 202 .	63
Schema 4.3: Retrosynthese des Anthracen-Derivats 217 .	64
Schema 4.4: Retrosynthese des TADF-Emitters 228 .	65
Schema 4.5: Retrosynthese des Oxetan-Derivats 238 .	66
Schema 4.6: Retrosynthese des Furan-Derivats 242 und Bismaleimid 244 .	66
Schema 4.7 Synthese des 4-Brom-4'-iod-1,1'-biphenyl 206 und 2-Brom-7-iodfluoren 205 .	67
Schema 4.8: Synthese von 2-Brom-9,9'-dihexyl-7-iodfluoren 248 .	67
Schema 4.9: Synthese von Bis(4-methoxyphenyl)amin 249 .	67
Schema 4.10: Synthese des Alkenylbromids 214 und anschließende Umsetzung zum Arylbromid 212 .	68
Schema 4.11 Synthese des asymmetrischen Diphenylamins 250 .	68
Schema 4.12: ULLMANN-Kupplung der Fluoren- und Biphenyl-Derivate 251 und 252 .	69
Schema 4.13: BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung des Fluoren- und Biphenyl-Derivats 201 und 202 .	70
Schema 4.14: Synthese des symmetrischen Diphenylamins 253 aus p-Bromtoluol 218 und p-Toluidin 253 .	71
Schema 4.15: Synthese des butenyl-substituierten Arylbromids 220 sowie weitere Umsetzung mit p-Toluidin 265 zum asymmetrischen Diphenylamin 254 .	71
Schema 4.16: Mechanismus der Bildung der hochreaktiven Pd(0)-Spezies der "wasser-vermittelten" BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung. ^[169]	72
Schema 4.17: Monobromierung des Anthracens 225 und anschließende BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung mit dem Diphenylamin 253 .	72
Schema 4.18 Bromierung des einseitig funktionalisierten Anthracens 263 und anschließende Umsetzung zum asymmetrisch funktionalisierten Anthracen 217 .	73
Schema 4.19: Synthese des 9,9-Dimethylacridans 234 über 3 Stufen ausgehend von (2-Phenylamino)benzoesäure 235 .	73
Schema 4.20: ULLMANN-Kupplung des Acridans 234 zum Arylbromid 265 und anschließende MIYAJIMA-Borylierung zum Boronsäureester 266 .	74
Schema 4.21: Veretherung des 4-Bromphenols 231 und anschließendes Umsetzen zur Boronsäure 269 .	74
Schema 4.22: Iodierung des 2-Amino-4,6-Dichlorpyrimidins 233 .	75
Schema 4.23: Aufeinanderfolgende SUZUKI-Kupplung der Boronsäure 269 und dem Acridan-Derivat 266 mit dem zentralen Pyrimidyl-Baustein 229 .	75
Schema 4.24: Palladium-katalysierte Hydrierung des geschützten Phenols 271 und anschließende Veretherung zum Alkenyl-funktionalisierten TADF-Emitter 228 .	76
Schema 4.25: Eliminierung von 1,6-Dibromhexan 273 zum Alkenylbromid 239 .	77
Schema 4.26: Cyclisierung des Triols 241 zum Oxetan-Derivat 240 und anschließende Veretherung zum doppelbindungs-funktionalisierten Oxetan 238 .	77
Schema 4.27: Veretherung des Furfurylalkohols 243 mit dem Alkenylbromid 239 (oben), Synthese des Bismaleimids 244 aus 1,6-Hexandiamin 245 und Maleinsäureanhydrid 246 (unten).	78

Schema 4.28: Anbindung der Quervernetzer und Funktionsmaterialien an das Poly(methylhydrosiloxan) durch eine Platin-katalysierte Hydrosilylierung.	79
Schema 4.29: Polymer analoge Funktionalisierung des PMHS mit dem Quervernetzer (rot) und den entsprechenden Funktionsmolekülen (blau).	80
Schema 4.30: Reaktionen eines Olefins mit einem Silan in Anwesenheit eines Katalysators. ^[172]	84
Schema 4.31: Polymeranaloge Funktionalisierung eines vinyl-substituierten Poly(siloxans) 306 mit Silan-substituierten Funktionsmolekülen und Quervernetzern.	85
Schema 4.32: Retrosynthese des Maleimid-Derivats 282	85
Schema 4.33: Synthese des Maleimid-Derivats 282 mittels modifizierter MITSUNOBU-Reaktion.	86
Schema 4.34: Hydrosilylierung des PMHS mit dem Maleimid-Derivat 282 und dem Furfuryl-Derivat 242	86
Schema 4.35: Hydrosilylierung des Maleimid-Derivats 282 mit Tetramethyldisiloxan 288	87
Schema 4.36: Polymeranaloge Funktionalisierung des PMHS mit dem Quervernetzer (rot) und den entsprechenden Funktionsmolekülen (blau).	87
Schema 4.37: Hydrosilylierung des Oxetans 290 mit Hexachloroplatinsäure zum Oxetan-funktionalisierten Poly(siloxan) 291 . ^[176]	88
Schema 4.38: Polymer analoge Funktionalisierung des PMHS mit dem Quervernetzer (rot) und den entsprechenden Funktionsmolekülen (blau).	89
Schema 4.39: Polymeranaloge Hydrosilylierung des vinyl-funktionalisierten Poly(siloxan) 294 mit den silan-funktionalisierten Funktionsmolekülen und Quervernetzern.	106
Schema 4.40: Retrosynthese der silan-substituierten Fluoren- 295 und TPD-Derivats 296	107
Schema 4.41: Retrosynthese des silan-substituierten Oxetan-Derivats 301	107
Schema 4.42: Retrosynthese des silan-substituierten Furfuryl-Derivats 302	108
Schema 4.43: Synthese Silylchlorids 299 aus Allylbromid 222 und Dimethylchlorsilan sowie die anschließende Umsetzung zum Silan 298	108
Schema 4.44: WILLIAMSON-Ethersynthese des p-Bromphenols 213 mit dem Bromsilan 298 zum Ether 297	108
Schema 4.45: Alternative Retrosynthese des Arylsilans 297	110
Schema 4.46: Synthese des Arylsilans 297 durch eine geänderte Reaktionsfolge.	110
Schema 4.47: Synthese des Diphenylamins 334 mittels einer wasser-vermittelten BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion.	111
Schema 4.48: Synthese des Diphenylamins 306 durch eine wasserfreie BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion.	112
Schema 4.49: Überarbeitete Retrosynthese des Silan-funktionalisierten Fluoren- und TPD-Derivats 309 und 310	113
Schema 4.50: Veretherung des p-Bromphenol 213 mit Benzylbromid 315 zum geschützten Arylbromid 316 (oben), BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion des Arylbromids 316 mit p-Anisidin 210 zum Diphenylamin 317 (unten).	113
Schema 4.51: BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion der einseitig funktionalisierten Fluoren- und TPD-Derivate 251 und 252 mit dem Diphenylamin 317	114
Schema 4.52: Palladium-katalysierte Hydrierung zu den freien Phenol-Derivaten 320 und 321	115
Schema 4.53: Veretherung der Phenol-Derivate 320 und 321 mit 1,5-Dibrompentan zum Alkylbromid 311 und 312	115
Schema 4.54: Herstellung des GRIGNARD-Reagenzes aus den Alkylbromiden 311 und 312 und anschließende Umsetzung mit Dimethylchlorsilan.	116
Schema 4.55: Halogen-Metallaustausch der Alkylbromide 311 und 312 mit t-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Dimethylchlorsilan zu den Zielmoleküle 309 und 310	117
Schema 4.56: Umsetzung des Furfurylalkohols 243 mit 1,6-Dibromhexan 273 zum Alkylbromid 322 sowie anschließende Umsetzung zum Silan 323	118
Schema 4.57: Veretherung des Alkohol-Derivats des Oxetans 240 mit 1,6-Dibromhexan 273 zum Alkylbromid 324 und anschließende Umsetzung zum Silan 325	119
Schema 4.58: Polymer analoge Funktionalisierung des vinyl-funktionalisierten Poly(siloxan) mit dem Quervernetzer (rot) und den entsprechenden Funktionsmolekülen (blau).	120
Schema 4.59: Nickel-katalysierte Hydrosilylierung mit Dimethylmethoxysilan. ^[177]	121
Schema 4.60: Retrosynthese der Arylisonitrilmonomere.	123
Schema 4.61: Retrosynthese des phenol-substituierten Anthracen-Emitters.	124
Schema 4.62: Synthese des zentralen Bausteins 344 bestehend aus Aminosäure, Formamid und Linker.	125
Schema 4.63: Synthese des phenol-substituierten Anthracen-Derivats 339	126
Schema 4.64: Anbindung des phenol-substituierten Anthracen-Derivats 339 an die Aminosäure 344 und anschließende Umsetzung zum Isonitril 332	126
Schema 4.65: Anbindung des Furfurylalkohols 243 und des Maleimids 283 an das Alkylbromid 344	127
Schema 4.66: Synthese des Maleimid-Monomers durch Schützung des Maleimid mit Furan und anschließende nukleophile Substitution sowie Entschützung und Umsetzung zum Isonitril 331	128

Schema 4.67: Umsetzung des Furfurylalkohols 243 mit 6-Bromhexanol 337 sowie Aktivierung der 4-Formamidbenzoesäure 334 und anschließende Amidierung zum L-Valin-Derivat 357 . Im letzten Schritt erfolgt die FISCHER-Veresterung zu Molekül 358 .	129
Schema 4.68: Umsetzung des Alkylbromids 322 mit dem L-Valin-Derivat 357 zum Formamid 358 sowie anschließende Dehydratisierung zum Isonitril 330 .	130
Schema 4.69: Nickel-katalysierte Polymerisation der Isonitrile.	131
Schema 5.1: Polymeranaloge Funktionalisierung des PMHS mittels Hydrosilylierung mit den Quervernetzern (rot) und den Funktionsmolekülen (blau).	138
Schema 5.2: Polymeranaloge Funktionalisierung des vinyl-substituierten Poly(siloxans) mittels Hydrosilylierung mit den Quervernetzern (rot) und den Funktionsmolekülen (blau).	141
Schema 5.3: Oben: Nickel-katalysierte Polymerisation der Arylisonitrile; Unten: Übersicht der verwendeten Arylisonitrile mit Gesamtausbeute und Stufenanzahl.	142
Schema 5.4: Polymer-analoge Funktionalisierung eines thiol-substituierten Poly(siloxans) mit Funktionsmolekülen und Quervernetzern, welche eine endständige Doppelbindung tragen, über eine Thiol-En-Reaktion.	145
Schema 5.5: Übertragung des Strukturmotivs des TADF-Emitter 64 auf ein Isonitrilmonomer 361 sowie anschließende Polymerisation zum PIN. Das emittertragende PIN wird dann in einer Mehrschicht-OLED als Emitter eingesetzt, um zu versuchen CP-Licht zu erzeugen.	146

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 4.1: Übersicht der DA-quervernetzbaren Copolymere mit Ausbeute, Zusammensetzung und Molekulargewicht.</i>	<i>80</i>
<i>Tabelle 4.2: Übersicht der Oxetan-quervernetzbaren Copolymere mit Ausbeute, Zusammensetzung und Molekulargewicht</i>	<i>90</i>
<i>Tabelle 4.3: Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Copolymere.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabelle 4.4: Mittenrauwert R_a und quadratische Rauheit R_{MS} für Filme des QUPD sowie der vernetzbaren Copolymere. ...</i>	<i>102</i>
<i>Tabelle 4.5: Zusammensetzung der verschiedenen Homo- bzw. Copolymere, Ausbeute, Molekulargewicht sowie PDI.</i>	<i>131</i>
<i>Tabelle 5.1: Übersicht der quervernetzbaren Copolymere mit Ausbeute, Zusammensetzung und Molekulargewicht.</i>	<i>138</i>
<i>Tabelle 5.2: Zusammensetzung der verschiedenen Homo- bzw. Copolymere, Ausbeute, Molekulargewicht sowie PDI.</i>	<i>142</i>

Abkürzungsverzeichnis

Φ_b	Energiebarriere
ΔE_{ST}	Abstand zwischen Singulett- und Triplettzustand
η_{ext}	externe Quantenausbeute (EQE, engl. <i>external quantum efficiency</i>)
η_{int}	interne Quantenausbeute (IQE, engl. <i>internal quantum efficiency</i>)
η_{out}	Effizienz der Lichtauskopplung
η_r	Effizienz Excitonen zu bilden die unter Lichtemissionen zerfallen
γ	Ladungsträgerverhältnis
Alq ₃	Aluminium-tris-(8-hydroxychinolin)
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
BND	2,5 –Bis(4-Naphthyl)-1,3,4-oxdiazol
CP	zirkular polarisiert (engl. <i>circurlar polarised</i>)
CPL	zirkular polarisierte Lumineszenz (engl. <i>circular polarised luminescence</i>)
CP-OLED	zirkular polarisiertes Licht emittierende organische Leuchtdiode (engl. <i>circular polarised organic light emitting diode</i>)
DF	verzögerte Fluoreszenz (engl. <i>delayed fluorescence</i>)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E _F	Ferminiveau
EA	Elektronenaffinität
EIL	Elektroneninjectionsschicht (engl. <i>electron injection layer</i>)
EL	Emitterschicht (engl. <i>emissive layer</i>)
ETL	Elektronentransportschicht (engl. <i>electron transport layer</i>)
ETM	Elektronentransportmaterial
g _{lum}	Lumineszenzasymmetriefaktor
HIL	Lochinjectionsschicht (engl. <i>hole injection layer</i>)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
HTL	Lochtransportschicht (engl. <i>hole transport layer</i>)
HTM	Lochtransportmaterial (engl. <i>hole transport material</i>)
ISC	<i>Intersystem-crossing</i> -Prozess
ITO	Indiumzinnoxid (engl. <i>indium tin oxide</i>)
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LCD	Flüssigkristalldisplay (engl. <i>liquid crystal display</i>)
LED	Leuchtdioden (engl. <i>light emitting diodes</i>)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
NPB	<i>N,N'</i> -Bis(naphthalen-1-yl)- <i>N,N'</i> -bis(phenyl)benzidin
NR	strahlungsloser Zerfall (engl. <i>non-radiative decay</i>)
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. <i>organic light emitting diode</i>)
OPPI	4 Octyloxydiphenyliodoniumhexafluoroantimonat
OVJP	Organische Dampfstrahldruck (engl. <i>organic vapor jet printing</i>)
OVPD	Organische Dampfphasenabscheidung (engl. <i>organic vapor phase deposition</i>)
PBD	2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol
PIN	Polyisonitril
POSS	kubische polyedrische oligomerische Silsesquioxane (engl. <i>polyhedral oligomeric silsesquioxane</i>)
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)
PVK	Polyvinylcarbazol
q	intrinsische Photolumineszenzausbeute
rISC	engl. <i>reversed-intersystem-crossing</i>
ROP	ringöffnende Polymersiation (engl. <i>ring-opening polymerisation</i>)

T_g	Glasübergangstemperatur
TADF	thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. <i>thermally activated delayed fluorescence</i>)
TAPC	4,4'-Cyclohexylidenbis[<i>N,N</i> -bis(4-methylphenyl)benzenamin]
TAZ	3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole
TFVE	Trifluorvinylether
TCTA	Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amin
TTA	Triplett-Triplett-Auslöschung (engl. <i>triplet-triplet-annihilation</i>)
VTE	Vakuumbeschichtung (engl. <i>vacuum thermal evaporation</i>)

1. Einleitung

Im Zeitalter der Digitalisierung spielt die Wiedergabe von Informationen eine große Rolle. So sind digitale Bildschirme aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Dies kann das eigene Smartphone, Werbe- bzw. Anzeigetafeln oder der Computerbildschirm sein. Die Informationen auf diesen werden durch gesteuerte Lichtemissionen dargestellt. Dafür bieten sich besonders effiziente organische Materialien an, da auch der Energieverbrauch in Zeiten des Klimawandels eine entscheidende Rolle spielt.

Die erste Lichtemission von organischem Material wurde in einem mit Acridinorange dotierten Cellulosefilm von BERNANOSE *et al.* 1953 beobachtet.^[1] Zehn Jahre später wurde von POPE *et al.* gezeigt, dass ein einzelner Anthracen-Kristall Licht emittiert, sobald Ladungen durch ein starkes elektrisches Feld injiziert werden.^[2] Auch wenn weitere Entwicklungen zeigten, dass eine Vielzahl von organischen Materialien Licht emittieren und dies auch mit einer guten Performance, war das Potential der organischen Leuchtdioden (OLED, engl. *organic light emitting diode*) zu Beginn nicht offensichtlich. Der erste Meilenstein in der Entwicklung war ein OLED-Bauteil von TANG und VANSLYKE im Jahre 1987. Dieses bestand aus zwei dünnen organischen Schichten zwischen einer Kathode und einer Anode. Die organischen Schichten waren dabei sehr dünn und die Zweischicht-Architektur führte zu einer sehr hohen Lichtemission bei relativ geringer Spannung.^[3] Damit wurden die OLEDs auch abseits der Wissenschaft interessant für die Industrie. Bis jedoch das erste OLED-Produkt kommerziell erhältlich wurde, mussten weitere 10 Jahre vergehen. Im Jahre 1997 baute Pioneer ein Autoradio mit einem OLED-Display mit passiver Matrix (siehe Foto in Abbildung 1.1 a)).^[4]

Ein weiteres wichtiges Ereignis ist die erste auf Polymeren basierende OLED im Jahre 2003. Dies eröffnete die Möglichkeit zu flüssigphasen-prozessierbaren OLEDs.^[5] Die Entwicklung von phosphoreszierenden OLEDs 1998 durch BALDO *et al.* führte zu einer drastischen Steigerung in der Performance, da sich so deutlich höhere Quantenausbeuten erzielen ließen.^[6] Ein weiterer Schritt zur besseren Effizienz war die thermische aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF, engl. *thermally activated delayed fluorescence*), welche eine Alternative zur Phosphoreszenz darstellt.^[7]

Nach der Einführung des ersten kommerziellen OLED-TVs (Abbildung 1.1 c)) durch Sony im Jahre 2007 entwickelten sich die OLED-Displays rasant weiter. So hatte der erste OLED-TV noch eine überschaubare Bildschirmdiagonale von 11 Zoll.^[8] Fünf Jahre später präsentierten Samsung, LG, Sony und Panasonic erste OLED-TVs mit Bildschirmdiagonalen von mehr als 55 Zoll. Nicht nur die Größe der OLED-TVs steigerte sich, sondern auch die Auflösung verbesserte sich immer weiter, sodass heutzutage OLED-TVs mit einer 4K-Auflösung kommerziell erhältlich sind. Die Entwicklung von flexiblen Displays zeigt aber erst das eigentliche Potential der OLEDs, da flexible Displays mit den klassischen Technologien wie Leuchtdioden (LED, engl. *light emitting diodes*) oder Flüssigkristalldisplays (LCD, engl. *liquid crystal display*) nicht zu realisieren sind. Ein Beispiel für so ein flexibles Display von LG ist in Abbildung 1.1 e)

zu sehen. Die Flexibilität bietet eine Reihe von neuen Möglichkeiten für die Gestaltung von Displays, u. a. die Herstellung biegsamer Oberflächen.^[9] Auch in der Anwendung als Beleuchtung entstehen durch die flexiblen OLEDs neue kreative Ideen. Ein Prototyp einer flexiblen OLED-Beleuchtung ist in Abbildung 1.1 d) zu sehen.^[10]

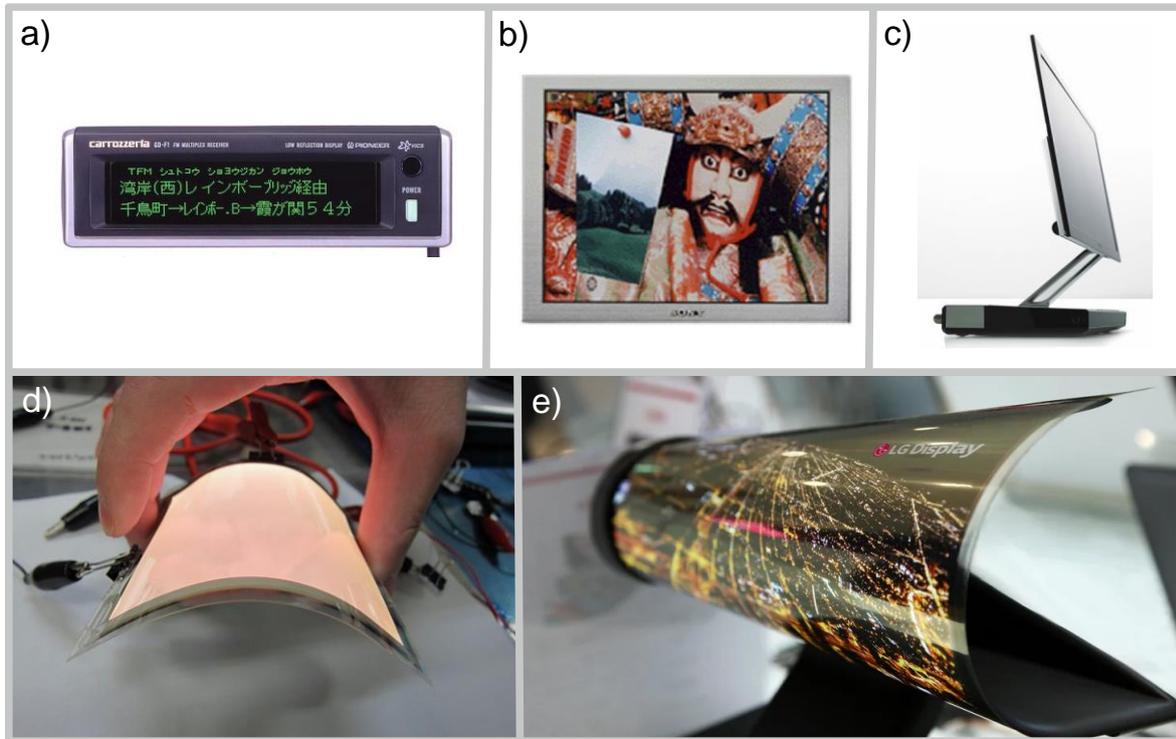


Abbildung 1.1: Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von OLEDs: a) Erstes OLED-Produkt von Pioneer^[4], b) Prototyp eines AMOLED-Displays^[10], c) Erster kommerzieller OLED-TV von Sony^[8], d) Prototyp einer flexiblen OLED-Beleuchtung von NEC Lightning^[10], e) Prototyp eines flexiblen OLED-Displays von LG^[11].

Ein derzeit leider noch großer Nachteil bei der Konstruktion OLED-basierter Bildschirmsysteme ist der Anstieg der Produktionskosten mit der Größe des zu beschichtenden Substrats. Die Ursache dafür liegt in der verwendeten Technologie der Vakuumsublimation zum Aufbringen der Schichten. Ein Lösungsansatz ist das Prozessieren aus Lösung, zum Beispiel mittels eines Tintenstrahldruckers. Allerdings entstehen hierdurch neue Probleme, da durch die Verwendung von Lösungsmitteln beim Druckprozess, das Erzeugen von definierten Schichten problematisch ist. Die Vermischung aufeinanderfolgender Schichten muss verhindert werden.^[12]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neue quervernetzbar OLED-Materialien auf Basis verschiedener funktionalisierter Polymere entwickelt werden. Diese Polymere werden zum einen mit einem Funktionsmolekül versehen als auch mit einer quervernetzbar Einheit. Als Polymerbasis wird zum einen ein achirales Poly(siloxan) eingesetzt, um von den guten filmbildenden Eigenschaften zu profitieren, als auch ein chirales Poly(isonitril), um einen Weg zu OLEDs zu ebnet, welche zirkular polarisiertes Licht emittieren können.

2. Stand der Forschung

2.1. Funktionsweise und Aufbau einer OLED

Bevor auf den Aufbau einer OLED eingegangen wird, werden zunächst die grundlegenden physikalischen Vorgänge beim Anlegen einer Spannung an einen organischen Halbleiter erläutert. Dabei werden die Ladungsträgerinjektion, der Ladungstransport und die Emission erläutert. Im Rahmen der Beschreibung der Emission werden die verschiedenen Phänomene der Fluoreszenz, Phosphoreszenz und das TADF-Phänomen erklärt (Kapitel 2.1.1 bis 2.1.3). Sobald diese Grundlagen geschaffen sind, wird der eigentliche Aufbau eines OLED-Bauteils dargelegt (Kapitel 2.1.4 und 2.1.5).

Durch das Anlegen einer Spannung an organische Halbleiter werden positive Ladungsträger (sog. Defektelektronen oder Löcher) sowie negative Ladungsträger (Elektronen) im Material erzeugt. Im angelegten elektrischen Feld wandern diese Ladungsträger aufeinander zu. Treffen sich nun diese beiden Ladungsträger so führt dies zur Rekombination und zur Anregung des entsprechenden Moleküls in einen höheren energetischen Zustand (Exciton). Diese Excitone können unter der Freisetzung von elektromagnetischer Strahlung relaxieren, welche als Licht wahrgenommen werden kann.^[10] Die einzelnen Vorgänge werden detailliert in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

2.1.1. Ladungsträgerinjektion

Werden an Anode bzw. Kathode eine Spannung angelegt, müssen die Ladungsträger ausgehend von der metallischen Elektrode in den organischen Halbleiter injiziert werden. Dafür müssen Elektronen aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, engl. *highest occupied molecular orbital*) des organischen Halbleiters in das FERMI-Niveau (E_F) der Anode übertragen werden. Auf diesem Wege werden die Löcher im organischen Halbleiter erzeugt. Um die Elektronen in den organischen Halbleiter zu injizieren, müssen Elektronen aus dem Fermi-niveau der Kathode in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) des organischen Halbleiters übertragen werden. Damit diese Vorgänge möglichst effizient sind, sollte das Fermi-niveau der Anode möglichst genau der energetischen Lage des HOMO-Energieniveaus und das Fermi-niveau der Kathode möglichst genau der energetischen Lage des LUMO-Energieniveaus entsprechen. Ist dies nicht der Fall entstehen Energiebarrieren (Φ_b) die überwunden werden müssen (siehe Energiediagramm in Abbildung 2.1).^[13]

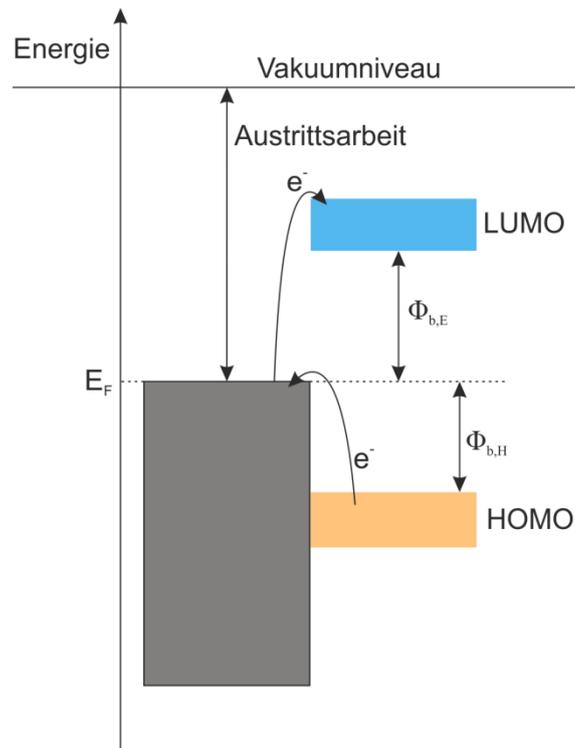


Abbildung 2.1: Energiediagramm zur Darstellung der Injektionsbarrieren Φ_b für die Übertragung von Elektronen und Löchern in einen organischen Halbleiter. Abbildung in Anlehnung an NISATO *et al.*^[13a]

Für die Überwindung der Energiebarrieren haben GARTSTEIN und CONWELL ein Modell entwickelt, welches die Ladungsträgerinjektion von Metalloberflächen in organische Halbleiter beschreibt. Dabei wird berücksichtigt, dass der Ladungstransport in organischen Halbleitern anders abläuft als in Metallen. Die Details zum Ladungstransport werden in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Das Modell geht davon aus, dass durch einen thermisch angeregten Sprung vom Fermi-niveau der Elektrode die Ladungsträger in ein Energieniveau des organischen Halbleiters springen. Von da aus hüpfen die Ladungsträger zu weiteren Energieniveaus, die weiter entfernt sind von der Elektrode und können so schließlich die Energiebarriere überwinden. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt.^[13a, 14] Nachdem die Ladungsträgerinjektion in den organischen Halbleiter erfolgt ist, müssen die Ladungsträger durch den organischen Halbleiter transportiert werden. Dabei gibt es Unterschiede zu klassischen metallischen Leitern. Dies ist im Detail im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

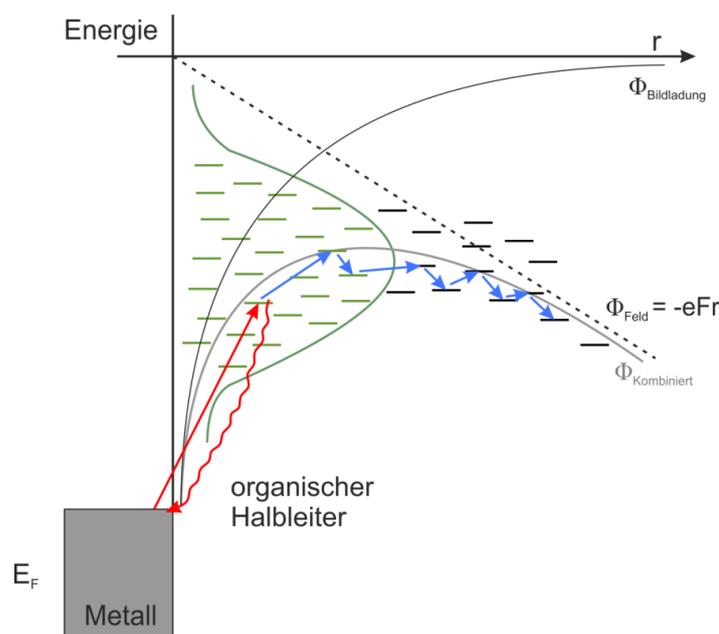


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ladungsträgerinjektion von einer metallischen Oberfläche in einen organischen Halbleiter nach GARSTEIN und CONWELL. Abbildung angelehnt an BÄSSLER *et al.*^[14b]

2.1.2. Ladungstransport

Der Ladungstransport in klassischen elektrischen Leitern wird durch das Bändermodell nach BLOCH beschrieben.^[15] Dabei resultieren aus der Überlagerung vieler einzelner Atomorbitale aufgrund der periodischen Anordnung im Festkörper keine definierten Energieniveaus, sondern breite Energiebänder. Es entstehen das Leitungsband und das Valenzband. Die elektrische Leitfähigkeit in Metallen ergibt sich aus einer unvollständigen Bandbesetzung, aus einem geringen bis nicht-vorhandenem energetischem Abstand der beiden Bänder voneinander oder einem Überlappen von Valenz- und Leitungsband. Die Elektronen liegen delokalisiert im Festkörper vor. Je nachdem wie groß die Bandlücke zwischen den Bändern ist, handelt es sich bei einem energetischen Abstand von 0.1-4.0 eV um einen Halbleiter oder bei einer Bandlücke > 4.0 eV um einen Isolator. Im Falle eines Halbleiters können Elektronen durch thermische Anregung aus dem Valenzband in das Leitungsband übertragen werden und das Material wird leitfähig. Das Bändermodell lässt sich jedoch nur auf Metalle, anorganische Halbleiter und hochreine geordnete Molekülkristalle anwenden. Für einen amorphen organischen Halbleiter ist das Bändermodell vor allem bei höheren Temperaturen nicht mehr gültig, da die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen nur sehr schwach sind. Dadurch werden die energetischen Zustände als lokalisiert angesehen und der Ladungstransport erfolgt durch eine Abfolge von Redoxprozessen. Dieser Ladungstransport wird durch den so genannten „hopping“-Mechanismus beschrieben. Dabei springt der Ladungsträger von einem lokalisierten energetischen Zustand eines Moleküls zum nächsten.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist deutlich kleiner als in kristallinen Systemen und wird schlechter mit abnehmender Temperatur.^[14c]

2.1.3. Emission

Treffen nun durch den Ladungstransport im organischen Halbleiter zwei unterschiedlich geladene Ladungsträger aufeinander, so kommt es zur Bildung eines angeregten Zustands (Exciton). Je nach Gesamtspin liegen diese angeregten Zustände im Singulett- ($S = 0$) oder Triplettzustand ($S = 1$) vor. Aufgrund von Spinstatistik unter elektrischer Anregung liegt für die Ausbildung der Singulettzustände (S_1) eine Wahrscheinlichkeit von 25 % vor und für die Triplettzustände (T_1) eine Wahrscheinlichkeit von 75 %. Damit aus diesen angeregten Zuständen sichtbares Licht entsteht, laufen verschiedene Emissionsprozesse ab. Der klassische Mechanismus für die Emission von Licht ist die Fluoreszenz. Da dieser Vorgang in seiner Effizienz limitiert ist, wurden Phosphoreszenzemitter entwickelt, welche deutlich leistungsstärker sein können. Da die Phosphoreszenzemitter jedoch Seltenerdmetalle oder späte Nebengruppenelemente benötigen, wurde das Konzept der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF, engl. *thermally activated delayed fluorescence*) entwickelt. Dies sind die drei häufigsten Emissionsprozesse, die in der organischen Elektronik zum Tragen kommen.^[10, 13a, 16]

Gewöhnliche Fluoreszenzemitter erzeugen Licht, indem ein angeregter S_1 -Zustand strahlend in den Grundzustand (S_0) relaxiert (Abbildung 2.3 links). Neben der sehr schnell ablaufenden (im Bereich von Nanosekunden) strahlenden Relaxation können die S_1 -Zustände auch in einen T_1 -Zustand übergehen. Dieser Vorgang wird *Intersystem-crossing*-Prozess (ISC) genannt und läuft deutlich langsamer mit einer Zeitkonstante von 10 ns ab. Die Ursache für den deutlich langsameren Prozess ist der hohe energetische Abstand der Spinzustände ΔE_{ST} von 0.5-1 eV.^[17] Allerdings können in Fluoreszenzemittern die T_1 -Zustände kaum zur Lichtemission beitragen, da die Lebenszeit der T_1 -Zustände mit bis zu 10 s sehr hoch ist. Ursächlich dafür ist, dass der Spinübergang des T_1 -Zustands in den Grundzustand quantenmechanisch verboten ist. Daher findet der nicht-strahlende Zerfall von T_1 -Zuständen eher statt, bevor es zu einer Lichtemission aus den T_1 -Zuständen (Phosphoreszenz) kommen kann. So können Fluoreszenzemitter nur 25 % der gebildeten Excitone für die Lichtauskopplung nutzen. Da weitere Faktoren im OLED-Bauteil die Lichtausbeute noch beeinflussen liegt die reale Lichtausbeute deutlich unter 25 % für Fluoreszenzemitter.^[10, 17-18]

Um die T_1 -Zustände für die Emission nutzen zu können, wurden sogenannte Triplettmitter entwickelt (Abbildung 2.3 rechts). Der Durchbruch dabei gelang FORREST *et al.* Ende der neunziger Jahre. Der entscheidende Unterschied zu den Fluoreszenzemittern ist, dass die Triplettmitter schwere Elemente

(Übergangsmetalle) beinhalten. Diese Übergangsmetalle sorgen für eine starke Spin-Bahn-Kopplung, was wiederum dazu führt, dass Spin-Auswahlregeln umgangen werden und so T_1 -Zustände strahlend in den Grundzustand relaxieren können. Ein weiterer Effekt ist die Verringerung des ΔE_{ST} was zu einer deutlich schnelleren ISC-Rate führt. So können die Triplettemitter sowohl die T_1 - als auch die S_1 -Zustände zur Lichtemission nutzen was zu einer theoretischen Quanteneffizienz von 100 % führt.^[17] Als Übergangsmetalle für Triplettemitter werden häufig Ir(III)-Komplexe genutzt. Es existieren aber auch Emittoren mit Pt(II)-, Ru(II)-, Re(I)- oder Os(II)-Komplexen.^[10, 19] Konkrete Beispiele für Triplettemitter werden in Kapitel 2.2.6 vorgestellt.

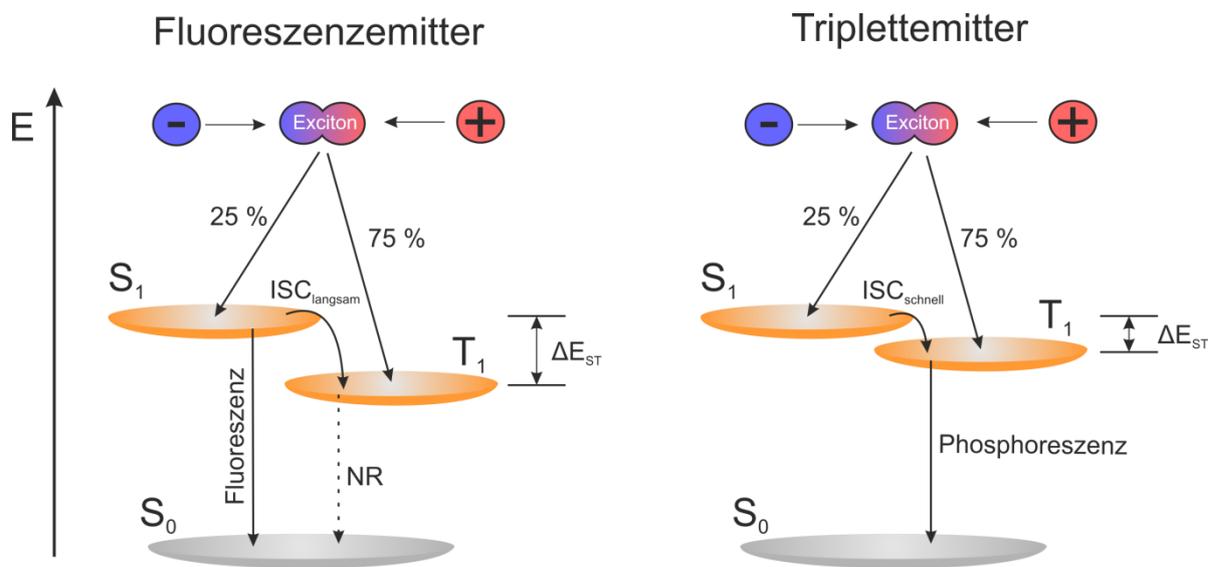


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz von Triplettemittern, ISC: *intersystem crossing*, NR: *non-radiative decay* (strahlungsloser Zerfall).^[10]

Die Relaxation der T_1 -Zustände (im Bereich von μs bis ms) ist im Vergleich zu den S_1 -Zuständen ($< 100 \text{ ns}$) immer noch deutlich langsamer. Daher können hohe Konzentrationen an T_1 -Zuständen entstehen, was zu einem unerwünschten Quenchen führen kann. Ein Beispiel hierfür ist das Quenchen an der Elektrodenoberfläche, was nur durch eine geringere Konzentration der T_1 -Zustände verhindert werden kann. Als weitere Möglichkeit kann es zu einer sogenannten Triplet-Triplet-Auslöschung (TTA, engl. *triplet-triplet-annihilation*) kommen. Bei diesem Prozess kollidieren zwei Triplet-Excitonen miteinander und löschen sich dabei aus. Für diese Auslöschung werden zwei Reaktionswege beschrieben. Über den Singulett-Kanal (1) entstehen aus den beiden Triplet-Excitonen ein S_0 -Zustand und ein angeregter Singulettzustand (S_i). Der S_i -Zustand wandelt sich durch innere Umwandlung in einen S_1 -Zustand um. Dieser kann durch Fluoreszenz in den Grundzustand relaxieren. Da dies zeitversetzt im Vergleich zur normalen Fluoreszenz stattfindet wird dieser Prozess verzögerte Fluoreszenz (DF, engl. *delayed fluorescence*) genannt. Dieser Prozess steigert bei Fluoreszenzemittern die Effizienz, da auf diesem Weg auch die Hälfte der T_1 -Zustände zur Lichtemission beitragen kann.^[20] Über

den Triplett-Kanal (2) werden die beiden Triplett-Excitone in einen S_0 -Zustand und einen angeregten Triplettzustand (T_i), welcher durch innere Umwandlung in einen T_1 -Zustand überführt wird, umgewandelt. Für die Fluoreszenzemitter hat dieser Vorgang keinen Einfluss auf die Effizienz, jedoch wird dadurch die Effizienz von Triplettemittern gesenkt.^[20b, 21] Die Vorgänge der TTA sind schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt.

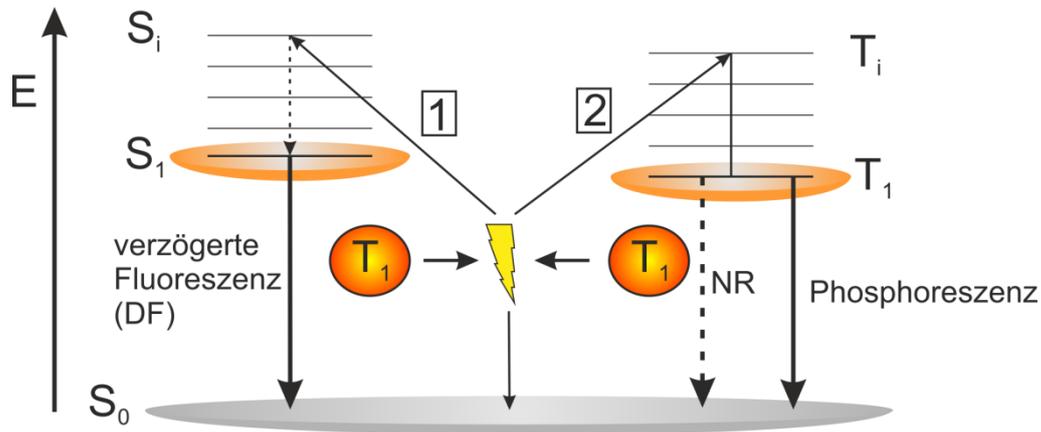


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA).

Um den nachteiligen Effekt für die Triplettmitter zu umgehen, werden diese in Kombination mit einem Matrixmaterial eingesetzt. Der Triplettmitter wird dabei als *guest* bezeichnet und mit einem Anteil von 6 bis 10 % in der Matrix, welche als *host* bezeichnet wird, eingesetzt. Durch die geringe Konzentration an Triplettmitter wird die Wahrscheinlichkeit herabgesetzt, dass die Triplettzustände sich innerhalb des Triplettmitters auslöschen. Damit der Emitter durch die geringe Konzentration noch genug Licht emittiert, müssen die angeregten Zustände des *hosts* ebenfalls zur Lichtemission genutzt werden. Dazu findet eine Energieübertragung vom *host* (Donor) auf den *guest* (Akzeptor) statt. Diese geschieht entweder über den FÖRSTER- oder DEXTER-Energietransfer.^[22] Für den DEXTER-Energietransfer müssen sich die benachbarten Molekülorbitale überlappen und es kommt zu einem intermolekularen Elektronenaustausch. Dieser Prozess ist spinabhängig und kann nur vom Triplettzustand des *hosts* (T_H) in den Triplettzustand des *guests* (T_G) erfolgen. Für den FÖRSTER-Energietransfer^[23] müssen mehr als nur eine Bedingung erfüllt sein, da dieser auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen basiert. Zum einen sollte der Abstand in der Größenordnung von maximal etwa 10 nm liegen, zum anderen muss das Emissionsspektrum des Donors das Absorptionsspektrum des Akzeptors überlagern und zuletzt sollte die Orientierung der Übergangsdipolmomente optimal sein.^[24] In der Regel findet der Energietransfer aus einem Singulettzustand des *hosts* (S_H) in einen Singulettzustand des *guests* (S_G) statt.^[22b] Der Singulettzustand wird über ISC in einen emittierenden Triplettzustand umgewandelt. Eine direkte Übertragung von S_H nach T_G ist auch möglich, da der Prozess spinunabhängig ist. Zusammenfassend

werden bei beiden Prozessen Excitone vom *host* auf den *guest* übertragen. Die zuvor beschriebenen Energietransfers sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

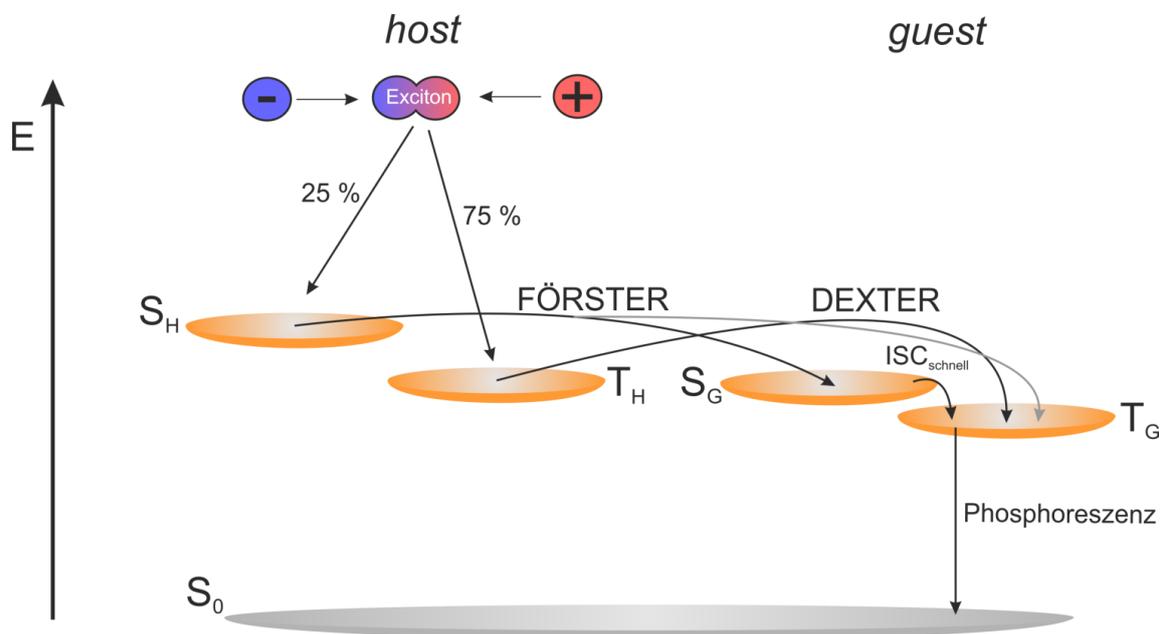


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des *host-guest* Energietransfers. H: *host*, G: *guest*, ISC: *Intersystem Crossing*. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.^[25]

Neben den Triplettemittern, die eine theoretische Effizienz von 100 % erreichen können, existiert ein weiteres System für effiziente Fluoreszenzemitter. Dabei handelt es sich um sogenannte TADF-Emitter. Die erste Anwendung des TADF-Phänomens in OLEDs wurde durch ADACHI *et al.* beschrieben.^[7] Auch mittels TADF lässt sich eine theoretische Effizienz von 100 % erreichen. Ähnlich wie bei den Triplettemittern werden angeregte Zustände durch ISC umgewandelt. Jedoch werden bei TADF-Emittern T_1 -Zustände in S_1 -Zustände umgewandelt. Dieser Prozess wird daher auch als *reversed-intersystem-crossing* (rISC) bezeichnet. Voraussetzung für diesen Prozess ist eine Energiedifferenz (ΔE_{ST}) von weniger als 0.1 eV zwischen S_1 - und T_1 -Zustand.^[10] Auch sollte die Fluoreszenz mit einer hohen Emissionsrate von mindestens 10^6 s^{-1} ablaufen, damit strahlungslose Relaxationsprozesse vermieden werden.^[26] Die schematische Darstellung des TADF-Phänomens ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Im Gegensatz zu den Triplettemittern benötigen die TADF-Emitter keine Übergangsmetalle. TADF-Emitter sind in der Regel große aromatische Moleküle mit Donor- und Akzeptor im Molekül.^[10] Beispiele für verschiedene TADF-Emitter werden in Kapitel 2.2.6 vorgestellt.

TADF-Emitter

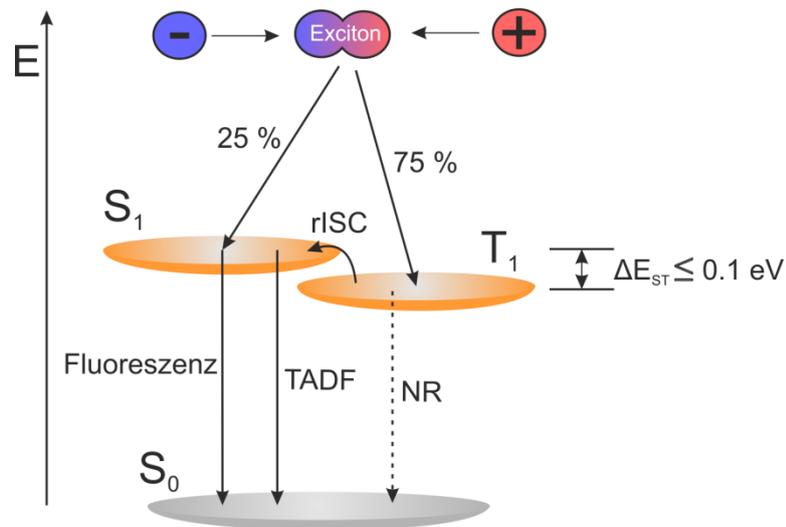


Abbildung 2.6: Emissionsmechanismus der thermisch angeregten verzögerten Fluoreszenz. Abbildung angelehnt an Literatur.^[10]

Um letztlich die Effizienz einer OLED zu beschreiben ist nicht nur die Effizienz der einzelnen Emissionsmechanismen zu berücksichtigen. Die Effizienz der einzelnen Lichtemissionsmechanismen ist ein Faktor der die interne Quantenausbeute η_{int} (IQE, engl. *internal quantum efficiency*) beeinflusst. Daneben spielt das Ladungsträgerverhältnis γ auch eine Rolle. Unter Verwendung geeigneter Transportmaterialien und optimaler Schichtdicken sollte dieses bei eins liegen. Ein weiterer Faktor ist die Effizienz Excitonen zu bilden die unter Lichtemissionen zerfallen (η_r). Dieser Wert liegt für Singulettmitter bei 0.25 und für TADF- und Triplettmitter bei eins. Der letzte der drei Faktoren ist die intrinsische Photolumineszenzausbeute (q) und gibt die Wahrscheinlichkeit für den emissiven Zerfall eines Excitons an. Die Gesamteffizienz einer OLED ist die externe Quantenausbeute η_{ext} (EQE, engl. *external quantum efficiency*). Die EQE ist dabei nicht nur von der IQE abhängig, sondern auch von der Effizienz der Lichtauskopplung η_{out} . Die EQE kann somit nach Gleichung (1) beschrieben werden. Die Lichtauskopplung ist eine weitere große Stellschraube, um die Effizienz einer OLED zu steigern. Wie effizient die Lichtauskopplung ist, hängt dabei stark von der Bauteilarchitektur ab. Ohne effizienzsteigernde Maßnahmen kann die Lichtauskopplung nach Gleichung (2) berechnet werden, n ist dabei der Brechungsindex des organischen Materials. Üblicherweise liegt der Brechungsindex für organische Materialien bei ca. 1.6. Daraus ergibt sich eine Lichtauskopplung von 20 %.

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_{out} = \gamma \cdot \eta_r \cdot q \cdot \eta_{out} \quad (1)$$

$$\eta_{out} = \frac{1}{(2n^2)} \quad (2)$$

In Abbildung 2.7 sind die zuvor beschriebenen Zusammenhänge zum besseren Verständnis schematisch dargestellt.

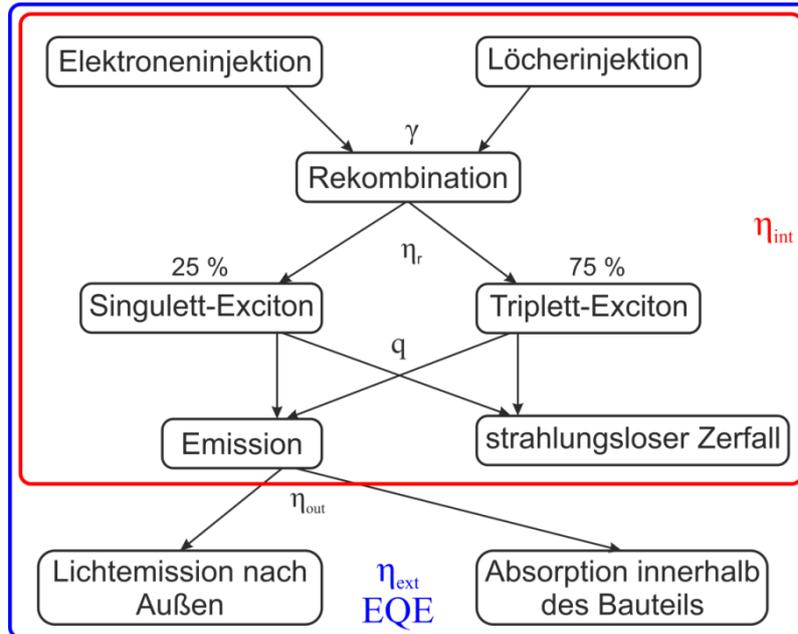


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der einzelnen Faktoren der externen Quantenausbeute.^[10]

Einige Faktoren für die Effizienz einer OLED hängen nicht nur vom Emmitter ab, sondern vom gesamten Aufbau des Bauteils. Dies gilt sowohl für die Lichtauskopplung als auch für das Ladungsträgerverhältnis. Daher wird in den nachfolgenden Kapiteln der Einschicht- und Mehrschicht-Aufbau beschrieben und diskutiert.

2.1.4. Einschicht-Aufbau

Der einfachste Aufbau eines OLED-Bauteils besteht aus vier Teilen. Es wird eine metallische Kathode benötigt, die meist aus Calcium, Aluminium oder Barium besteht. Darauf folgt als Emitterschicht der organische Halbleiter, welcher auf der anderen Seite von der Anode umschlossen wird. Damit entstehendes Licht aus dem Bauteil entweichen kann, muss diese Anode transparent sein. Dafür hat sich Indium-Zinnoxid (ITO, engl. *indium tin oxide*) bewährt. Das Bauteil wird dann noch mit einem Trägermaterial abgeschlossen, welches aus Glas oder einem transparenten Polymer bestehen kann.^[27] Wird an Anode und Kathode nun eine Spannung angelegt laufen die in den Kapiteln zuvor beschriebenen Prozesse wie Ladungsträgerinjektion und Ladungstransport ab. Im Idealfall kommt es dann in der Mitte des organischen Halbleiters zu einem Aufeinandertreffen der beiden Ladungsträger und es bildet sich ein Exciton, welches unter Lichtemission relaxiert. Die Farbe des emittierten Lichts ist dabei abhängig von der Bandlücke des Emittiermaterials und kann durch Variation verändert werden. Der beschriebene Ablauf in einer Einschicht-OLED ist in Abbildung 2.8 dargestellt.^[27-28]

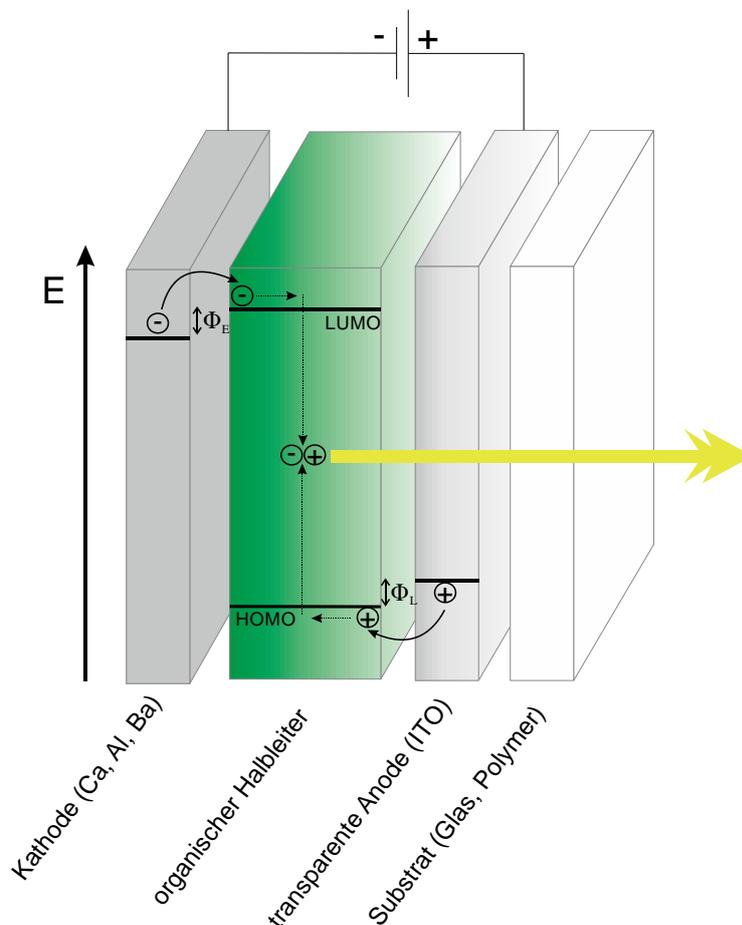


Abbildung 2.8: Aufbau und Funktionsweise einer Einschicht-OLED. Abbildung angelehnt an NGUYEN *et al.*^[29]

Da bei einem Einschicht-Aufbau der organische Halbleiter viele Funktionen und deren Anforderungen auf einmal erfüllen müsste, ist diese Architektur sehr ineffizient. Es treten eine Vielzahl an Problemen auf. So kann eine einzelne Schicht nicht die Anforderungen für eine optimale Ladungsträgerinjektion und gleichzeitig für deren Transport erfüllen. Auch sind die Transporteigenschaften für Löcher und Elektronen meist unterschiedlich, sodass sie sich nicht in der Mitte der Schicht treffen, sondern in der Nähe der Elektroden, was zu einem Auslöschung des Excitons führt. Auch kann es vorkommen, dass Ladungsträger sich durch den organischen Halbleiter bewegen ohne zu rekombinieren. Eine Möglichkeit diese Probleme zu beheben und die Effizienz des Bauteils zu steigern ist ein Mehrschicht-Aufbau, sodass jede Schicht optimal an ihre Anforderungen angepasst werden kann.^[27-28]

2.1.5. Mehrschicht-Aufbau

Die erste OLED mit mehr als nur einer Schicht von organischen Halbleitern wurde von TANG und VANSLYKE im Jahre 1987 vorgestellt (siehe Abbildung 2.9). Das Bauteil bestand aus einem Glas-Substrat auf das eine transparente ITO-Anode aufgebracht wurde. Als nächste Schicht folgte als Lochleitermaterial das Diamin TAPC **1** und im Anschluss der Emitter Alq₃ (Aluminium-tris-(8-hydroxychinolin) **2**). Die abschließende Schicht bildete eine Magnesium-Aluminium-Legierung als Kathode. Die einzelnen Schichten wurden mittels Vakuumsublimation aufgebracht. Die so realisierte OLED konnte mit einer Betriebsspannung von weniger als 10 V betrieben werden, was ein großer Fortschritt zu dieser Zeit war. Auch die Helligkeit von 1000 cd/m² und die Lichtausbeute von 1.5 lm/W erreichte zuvor keine andere OLED bei solch einer geringen Spannung. Daher lässt sich sagen, dass die OLED von TANG und VANSLYKE ein sehr wichtiger Meilenstein zur Entwicklung heutiger OLEDs war. Sie war der erste Schritt hin zu einer effizienten OLED-Architektur mit einer Vielzahl von Schichten.^[3, 10]

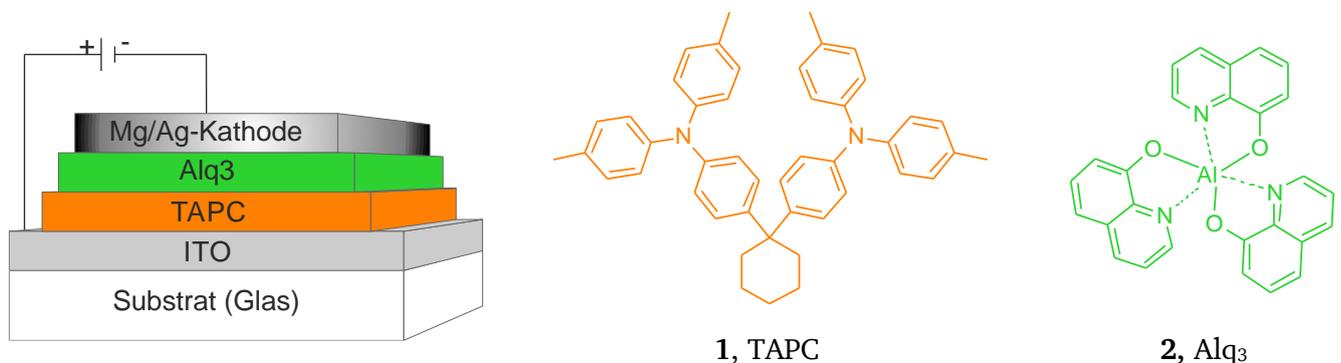


Abbildung 2.9: Erster Mehrschicht-Aufbau von TANG und VANSLYKE, bestehend aus dem Lochleiter TAPC **1** und dem Grünemitter Alq₃ **2**.^[3]

Heutige hocheffiziente OLED-Bauteile bestehen meist aus mehr als fünf Schichten organischer Halbleiter. Neben der Emitterschicht (EL, engl. *emissive layer*) in der Mitte des Bauteils, kommen noch Elektronentransportschicht (ETL, engl. *electron transport layer*) und Lochtransportschicht (HTL, engl. *hole transport layer*) dazu. Dabei kann es auch vorkommen, dass mehrere Schichten für den Lochtransport bzw. Elektronentransport eingesetzt werden, da sich so der Abstand der HOMOs bzw. LUMOs optimal aufeinander abstimmen lässt. Dies führt zu einem sehr effizienten Transport in die Emitterschicht. Um die Ladungsträger effizient von den metallischen Elektroden in die organischen Halbleiter zu injizieren, werden noch Elektroneninjectionsschichten (EIL, engl. *electron injection layer*) und Lochinjectionsschichten (HIL, engl. *hole injection layer*) eingesetzt. Da es zu keiner Emission von Licht führt, wenn ein Ladungsträger ohne Rekombination von einer Elektrode zu anderen durch das Bauteil wandert, fungieren die ETL und die HTL auch als Blockierschicht für den jeweiligen anderen Ladungsträger. Dies steigert die Effizienz des Bauteils weiter. Der schematische Aufbau einer Mehrschicht-OLED ist in Abbildung 2.10 dargestellt.^[10, 30]

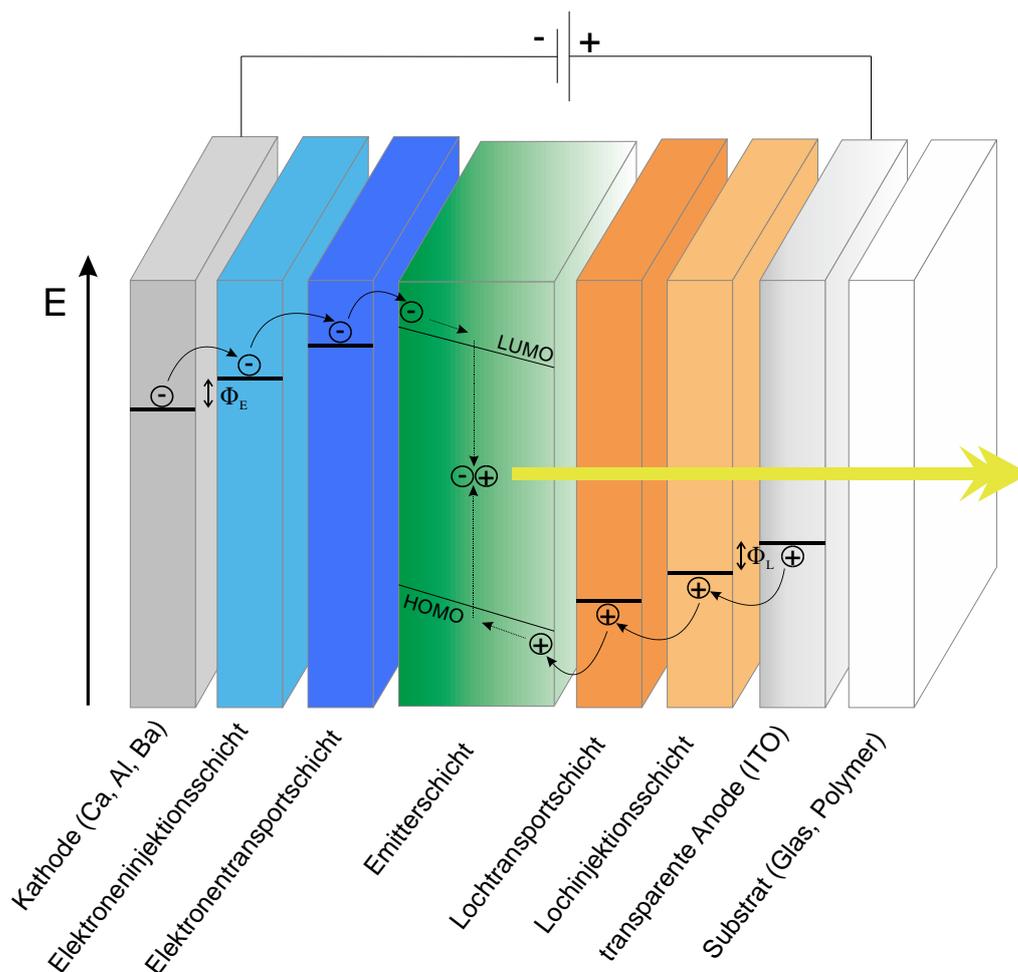


Abbildung 2.10: Mehrschicht-Aufbau: Bestehend aus zwei metallischen Elektroden, Ladungsträgerinjectionsschichten, Ladungsträgertransportschichten und der Emitterschicht in der Mitte. Angelehnt an NUYKEN *et al.*^[30]

2.2. OLED-Funktionsmaterialien

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Anforderungen an die einzelnen Schichten näher beleuchtet und konkrete Beispiele für verschiedene Materialien gezeigt.

2.2.1. Anodenmaterial

An das Anodenmaterial werden verschiedene Anforderungen gestellt. Um effektiv Defektelektronen in das organische Material zu injizieren, muss das Material über eine hohe Leitfähigkeit verfügen und große Austrittsarbeiten (> 4.1 eV) aufweisen.^[31] Das Fermi-niveau sollte dabei möglichst gut zu dem HOMO (5 bis 6 eV) der nachfolgenden organischen Schicht passen, um eine möglichst geringe Injektionsbarriere zu erhalten.^[32] Darüber hinaus sollte das Metall eine gute Benetzbarkeit mit organischen Materialien zeigen und thermisch sowie chemisch stabil sein. Da die Lichtauskopplung in der Regel über die Anodenseite erfolgt, sollte das Material auch noch im sichtbaren Spektralbereich transparent sein.^[31] Am häufigsten wird als Anodenmaterial ITO verwendet, da es die Anforderungen sehr gut erfüllt.^[33] Als weitere Anodenmaterialien werden dünne Schichten aus Gold, Aluminium oder Graphen^[34] eingesetzt.

2.2.2. Kathodenmaterial

Im Gegensatz dazu muss das Kathodenmaterial zur effizienten Injektion von Elektronen eine möglichst geringe Elektronenaustrittsarbeit (2 bis 3 eV) aufweisen.^[35] Je nach OLED-Architektur muss das Material reflektierend oder transparent sein. In Bezug auf Benetzbarkeit und Stabilität sind die Anforderungen zum Anodenmaterial identisch. Die geringe Elektronenaustrittsarbeit führt jedoch dazu, dass die Materialien sehr reaktiv sind. Die gängigsten Metalle als Kathodenmaterial sind aktuell Calcium, Magnesium und Aluminium, jedoch sind diese sehr anfällig gegenüber Umwelteinflüssen, wie Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff, weshalb sie zusammen mit weniger empfindlichen Metallen als Legierung eingesetzt werden.^[36] Häufig werden auch Mehrschichtstrukturen eingesetzt, um die Performance des Kathodenmaterials zu verbessern. So wird z. B. Aluminium in Verbindung mit Lithiumfluorid eingesetzt. Dieses System zeigt sich effizienter als eine Legierung aus Magnesium und Silber sowie Aluminium als einzelne Schicht.^[37] Die zusätzliche Schicht Lithiumfluorid kann zudem als EIL gesehen werden.

2.2.3. Lochinjektionsschicht

Um die Injektion der Defektelektronen in die organische Schicht zu erleichtern, stehen verschiedene Materialien zur Verfügung. Dabei handelt es sich in der Regel um sehr polare Polymere. Ein System aus Poly-3,4-ethyldioxythiophen und Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS, **3**) ist dabei am weitesten verbreitet. Die Polymermischung lässt sich in Wasser verarbeiten und bildet stabile homogene Filme. Nachteilig ist jedoch, dass PEDOT:PSS stark sauer sowie hygroskopisch ist. Dies hat wieder einen negativen Einfluss auf die Performance des OLED-Bauteils.^[38] Neben PEDOT:PSS haben sich bei ITO-Anoden noch weitere polare Polymere bewährt. Als weitere Beispiele sollen hier Poly-4,4'-dimethoxybithiophen (PDBT, **4**)^[39] und Polyanilin (PANI, **5**)^[40] angeführt werden. PDBT ist das stabilste bekannte konjugierte Polymer und außerdem lässt sich das HOMO über einen weiten Bereich sehr gut einstellen.^[39] PANI kann auch als transparentes Anodenmaterial anstelle von ITO eingesetzt werden. So konnte durch den Einsatz von PANI anstelle von ITO die Betriebsspannung bei einem Bauteil um 30 bis 50 % reduziert und die Quantenausbeute um 30 bis 40 % im Vergleich zu einer ITO-Anode erhöht werden.^[40] Neben den Polymeren können auch niedermolekulare Verbindungen eingesetzt werden. Dabei sollen hier als Beispiele die Phthalocyanine **6** und **7**^[41], 1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylhexacarbonitril (HAT-CN, **8**)^[42] sowie eine Mischung aus Tetracyanochinodimethan (TCNQ, **9**) und 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (BPhen, **10**)^[43] genannt werden. HAT-CN lässt sich wie PEDOT:PSS aus Lösung verarbeiten. Es ist dabei in Aceton löslich und in anderen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, was ein Vermischen mit nachfolgenden Schichten verhindert. Die Performance der OLED-Bauteile mit HAT-CN als HIL ist im Vergleich zu baugleichen Devices mit PEDOT:PSS als HIL durchgängig besser.^[42] Die Strukturen der genannten Polymere und niedermolekularen Verbindungen sind in Abbildung 2.11 zu finden.

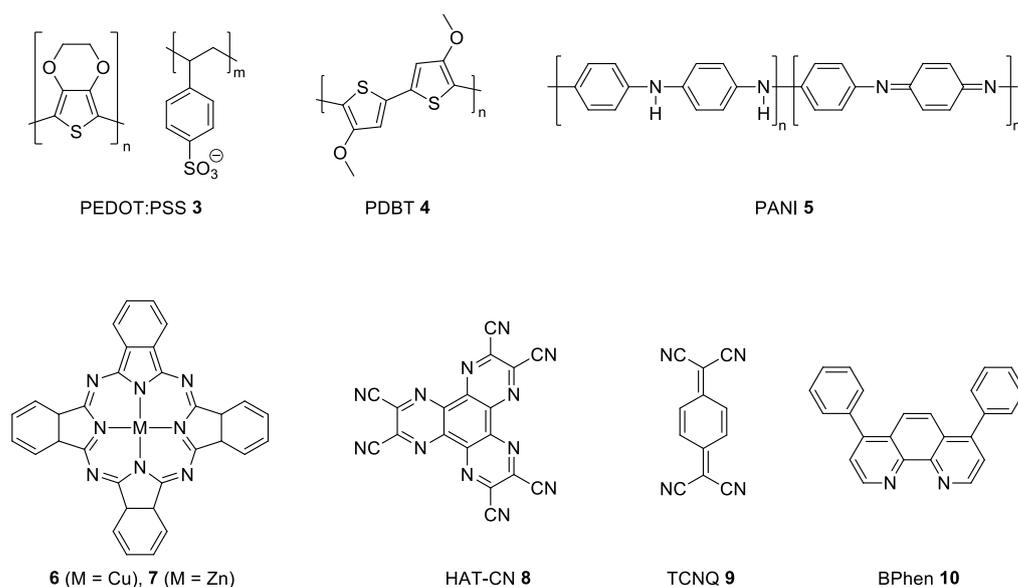


Abbildung 2.11 Beispiele für Lochinjektionsmaterialien.

2.2.4. Elektronentransportschicht

Sind die Elektronen nun erfolgreich in das organische Material injiziert, müssen sie nun möglichst schnell und effizient transportiert werden. Um dies zu gewährleisten, muss das organische Material verschiedene Voraussetzungen erfüllen. Geeignete Materialien müssen leicht und reversibel reduzierbar sein und eine hohe Elektronenaffinität (EA) aufweisen. Auch eine hohe Elektronenmobilität ist wichtig, da die Mobilität beider Ladungsträger optimalerweise ausgeglichen innerhalb der OLED sein sollte. Dies ist jedoch problematisch, da die Lochleitung innerhalb organischer Halbleiter in der Regel mehrere Größenordnungen effizienter ist.^[44] Daher sollte das Elektronentransportmaterial (ETM) ein möglichst niedriges HOMO-Niveau aufweisen, um den Transport der Löcher zu blockieren, damit diese nicht rekombinationsfrei alle Schichten zur Kathode durchqueren.^[45]

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Glasübergangstemperatur (T_g). Diese sollte bei einem geeigneten Material nicht unterhalb von 90 °C und Optimalfall über 150 °C liegen. Auf diese Weise können Schmelz- oder Kristallisationsprozesse, während dem Betrieb der OLED verhindert werden, da diese Vorgänge für Leistungseinbrüche sorgen können.^[46] Es existiert eine große Bandbreite an sowohl niedermolekularen Materialien als auch an Polymeren. Eine Auswahl an verschiedenen Strukturmotiven ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

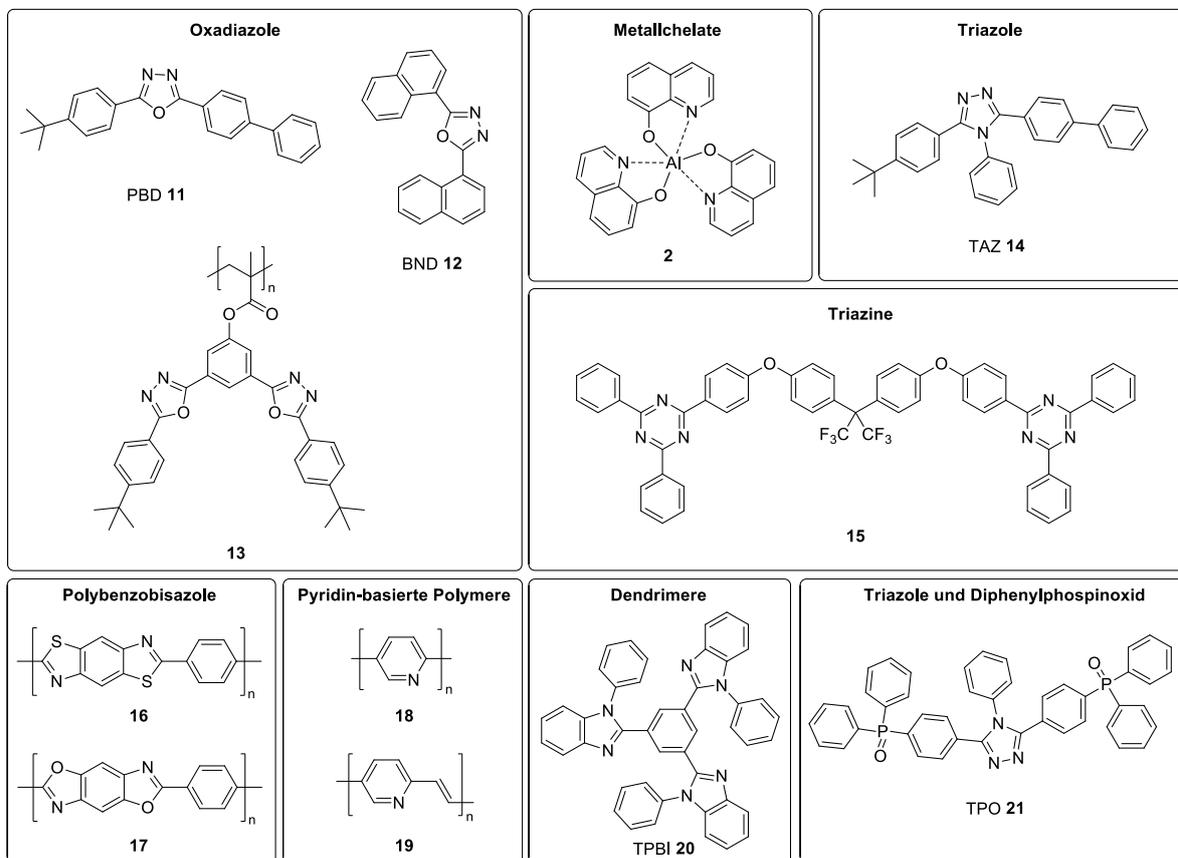


Abbildung 2.12: Verschiedene Elektronentransportmaterialien.

Materialien auf Basis von **Oxadiazolen** sind die am besten untersuchten Elektronentransportmaterialien im OLED-Bereich. Das Oxadiazolderivat PBD **11** wurde in einer Zweischicht-OLED eingesetzt und konnte so die Effizienz um den Faktor 10^4 steigern. Ein Nachteil des Materials ist die niedrige T_g von $60\text{ }^\circ\text{C}$.^[47] Ein weiteres Oxadiazolderivat BND **12** zeigt vergleichbare Eigenschaften zu PBD **12**.^[48] Um die T_g der Materialien zu erhöhen wurden Polymere entwickelt mit Oxadiazolen in der Seitenkette. Ein Beispiel dafür ist das Polymethylmethacrylat-Derivat **13**. Die T_g des Materials liegt bei $198\text{-}209\text{ }^\circ\text{C}$ und somit deutlich höher als bei PBD **12** oder BND **11**. Dies führt zu einer deutlich längeren Lebenszeit des OLED-Bauteils im Vergleich zu einem Bauteil mit PBD **12** als ETM. Außerdem besitzt das Polymer **13** gute filmbildende Eigenschaften und lässt sich durch Spin-Coating aus Lösung verarbeiten.^[49] Eine weitere Klasse der ETMs sind die **Metallchelate**. Nachdem TANG und VAN SLYKE Alq_3 **2** als Emittermaterial eingesetzt hatten, wurde das Material auch eingehend als Elektronentransportmaterial untersucht. Alq_3 zeigte eine hohe EA und ist thermisch stabil.^[50] Auch ETMs auf Basis von **Triazolen** zeigten sehr gute Eigenschaften. So wurde das Triazolderivat TAZ **14** in einer Mehrschicht-OLED mit Alq_3 als Emittermaterial eingesetzt und zeigte gute Ergebnisse.^[51] TAZ **14** zeigt sich dabei als Lochblockierschicht effizienter als PBD **12**.^[52] **Triazine** zeigen nochmal eine größere EA als PBD und Triazole.^[53] Das Triazin **15** wurde in einem OLED-Bauteil mit Alq_3 **2** als Emitter eingesetzt und konnte die Effizienz nochmal verdoppeln.^[54] Neben den vielen niedermolekularen ETMs existieren auch eine Reihe von Polymeren. Als Beispiel sollen hier zum einen die **Polybenzobisazole 16** und **17** genannt werden. Sie überzeugen vor allem durch ihre außerordentlichen mechanischen Eigenschaften und ihre exzellente thermische Stabilität.^[45] Die zwei gezeigten Beispiele wurden als ETMs in Zweischicht-OLEDs eingesetzt mit einem Emitter auf Poly(*p*-phenylenvinyl)-Basis (PPVs). Sie performten besser als die zuvor erwähnten Oxadiazole, Triazole und Triazine.^[55] Eine weitere Klasse polymerer ETMs sind die **Polypyridine 18** und **19**. Auch sie wurden mit einem PPV-Emitter eingesetzt, aber zeigten eine weniger gute Performance als die Polybenzobisazole.^[55-56] Neben polymeren ETMs wurden auch dendrimere Materialien entwickelt. Als Beispiel dafür soll das TBPI **20** hier genannt werden. TBPI **20** zeichnet sich dabei vor allem wegen seiner höher liegenden optischen Bandlücke als ETM für Blauemitter aus.^[57] Ein neuartiges ETM ist die Kombination aus Triazol und Diphenylphosphinoxid (TPO). Die Struktur des TPO **21** ähnelt dabei dem TAZ **14**. TPO **21** zeigte exzellente Elektronentransport- und Lochblockiereigenschaften. Im Vergleich zum TAZ **14** liegt die T_g deutlich höher. Außerdem werden bei OLED-Bauteilen mit TPO **21** geringere Betriebsspannungen benötigt und die Effizienz ist im Vergleich zu Bauteilen mit TAZ **14** oder TBPI **20** deutlich besser.^[58]

Für einen umfassenden Überblick wird auf entsprechende Übersichtsartikel in der Literatur verwiesen.^{[45,}

59]

2.2.5. Lochtransportschicht

Für den Lochtransport sind ähnliche Eigenschaften entscheidend wie zuvor bei den ETMs. Geeignete Lochtransportmaterialien (HTM, engl. *hole transport material*) sollten über eine gute Lochmobilität verfügen. Auch ein möglichst niedriges Ionisierungspotential ist wichtig, damit die Materialien schnell und effektiv ein Radikalkation ausbilden können. Um den Transport von Elektronen zur Kathode zu verhindern, sollte die Lage des LUMOs der HTMs relativ hoch sein. Damit die Lebensdauer der OLED-Bauteile lang ist, müssen die hergestellten Filme thermisch stabil sein. Dies wird, wie zuvor bei den ETMs, durch Glasübergangstemperaturen oberhalb von 150 °C erreicht.^[60] Struktur motive für HTMs sind in der Regel Triarylamine, welche sowohl in Polymeren als auch in kleinen Molekülen verwendet werden. In Abbildung 2.13 ist eine Auswahl an verschiedenen HTMs dargestellt.

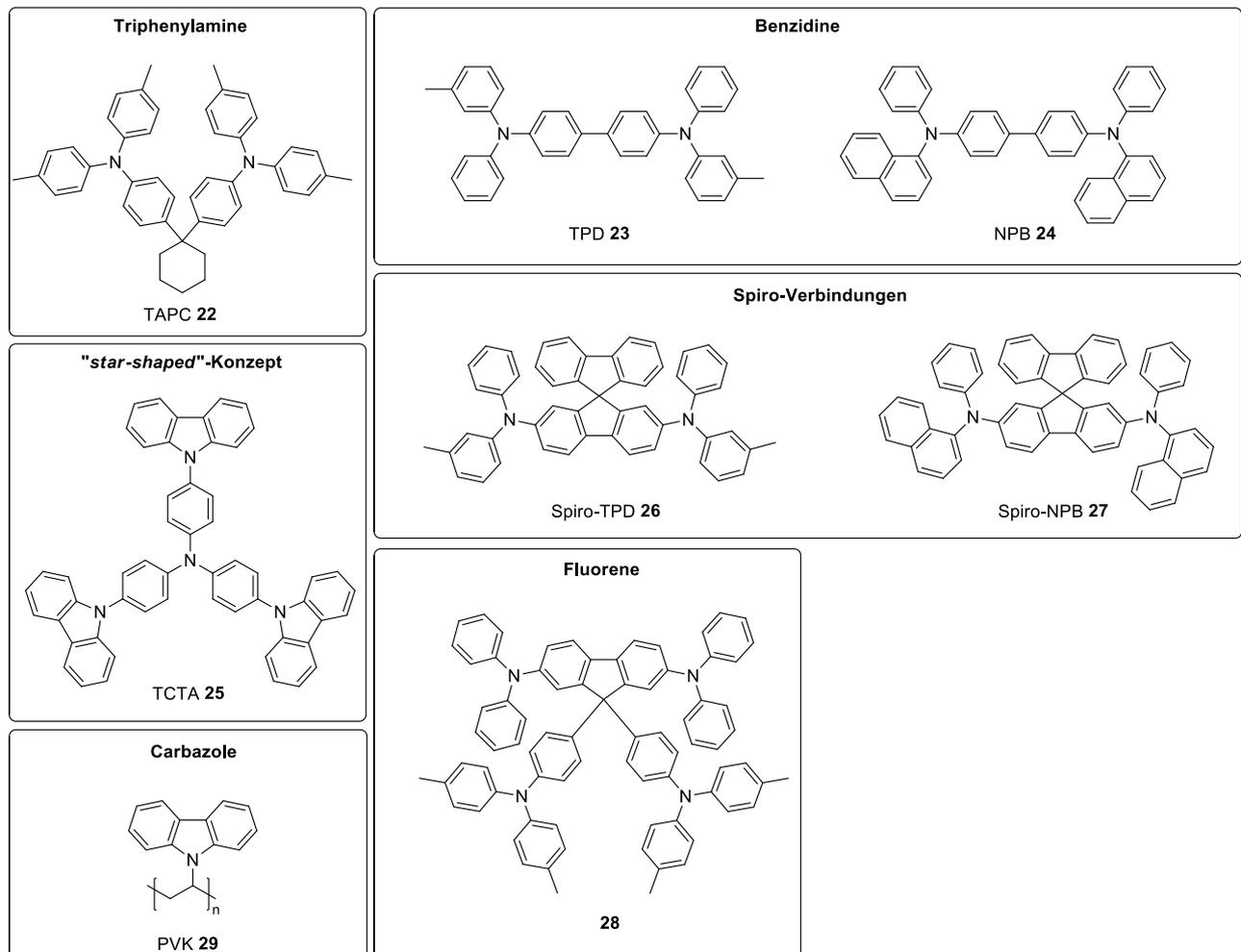


Abbildung 2.13: Verschiedene Lochtransportmaterialien.

Die Klasse der **Triphenylamine** eignet sich als HTM wegen ihrer außerordentlichen optoelektronischen Eigenschaften und einer hohen Lochmobilität.^[61] Sie lassen sich jedoch nur mittels Vakuumaufdampfen verarbeiten, da sich aus Lösung keine optimalen Filme herstellen lassen.^[60] TAPC **22** ist eines der gängigsten HTM und auch die Lochleitung für dieses Material ist bestens untersucht.^[62] Ein Nachteil der Triphenylamine sind ihre niedrigen Glasübergangstemperaturen. Dies ist nachteilig für die thermische und morphologische Stabilität der Filme und hat starken Einfluss auf die Lebensdauer.^[63] Eine strukturell sehr ähnliche Klasse an HTMs sind die **Benzidine**. Dabei sind die Stickstoffzentren über ein Biphenyl miteinander verbunden. Sie zeichnen sich durch eine gute Lochmobilität, hohe Transparenz und einem passend liegenden HOMO-Niveau aus.^[64] Der TPD-Lochleiter **23** hat jedoch wie zuvor schon TAPC **22** ein Problem mit einer zu niedrigen T_g von 65 °C. Daher wurde der Lochleiter weiterentwickelt zu NPB **24**. Die T_g erhöhte sich durch das Ersetzen der Toly-Gruppe mit einer Naphthyl-Gruppe auf 95 °C. Die guten Eigenschaften der Benzidine und die deutlich erhöhte Glasübergangstemperatur führten dazu, dass NPB **24** derzeit der am häufigsten eingesetzte Lochleiter ist.^[64-65] Um weitere Materialien mit guter morphologischer Stabilität zu erhalten wurden zwei weitere Konzepte entwickelt. Zum einen wurden **dendritische Materialien** („*star-shaped*“) entwickelt. Dabei sind die Lochleiter über eine 1,3,5-substituierte Phenyleinheit oder durch ein Triarylamin in der Mitte verbunden. Letzteres Strukturmotiv wird bei TCTA **25** verwendet. Die Glasübergangstemperatur erhöht sich durch das Konzept deutlich auf 151 °C und führt so zu thermisch sehr stabilen Schichten.^[66] Durch das Einbringen eines Spiro-Zentrums lassen sich sogenannte **Spiro-Verbindungen** realisieren. Über dieses Konzept können Materialien wie TPD **23** oder NPB **24** in ihrer morphologischen Stabilität deutlich verbessert werden ohne jedoch Einfluss auf die Lochmobilität zu nehmen. Spiro-TPD **26** hat eine T_g von 102 °C und Spiro-NPB **27** von 126 °C.^[60] Auch durch sterisch anspruchsvolle **Fluorene** lassen sich Materialien erhalten die eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen. Als Beispiel soll hier das Fluoren **28** gezeigt werden, welches vier Triphenylamine trägt. Die T_g liegt bei 139 °C.^[67] Die bisher gezeigten Struktur motive lassen sich auch als Polymere realisieren. Beispielhaft soll hier das Polyvinylcarbazol (PVK, **29**) ausreichen, welches als Lochleiter ein **Carbazol** in der Seitenkette eines Polymerrückgrats trägt. Das PVK lässt sich zwar aus Lösung verarbeiten, aber wird durch das Aufbringen der nachfolgenden Schichten wieder gelöst, weshalb es bei der Flüssigphasenprozessierung kaum eingesetzt wird.^[68]

Für einen umfassenden Überblick wird auf entsprechende Übersichtsartikel in der Literatur verwiesen.^{[60,}

69]

2.2.6. Emitterschicht

Die Emitterschicht innerhalb des OLED-Bauteils soll möglichst effizient den elektrischen Strom in Licht umwandeln. Diese Umwandlung erfolgt durch Rekombination der Elektronen und Löcher über verschiedene Mechanismen, die zuvor in Kapitel 2.1.3 beschrieben wurden. Die Unterscheidung der verschiedenen Materialien erfolgt analog zur Einteilung der Lichtemissionsmechanismen in Fluoreszenz, Phosphoreszenz und TADF. Die Unterschiede bzw. Vor- und Nachteile der verschiedenen Mechanismen wurden im Detail in den entsprechenden Abschnitten erläutert und werden daher im Folgenden nur nochmal kurz an gegebener Stelle erwähnt.

2.2.6.1. Fluoreszenzemitter

Mittels Fluoreszenz können maximal 25 % der gebildeten Excitone zur Lichterzeugung beitragen. Da dieser Wert im Vergleich zur Phosphoreszenz oder TADF deutlich niedriger ist, ist es notwendig, dass Fluoreszenzemitter diese 25 % maximal ausnutzen. Es existieren verschiedenste effiziente Fluoreszenzemitter auf unterschiedlicher Basis. Dies können einfache Moleküle auf Basis von reinen Kohlenwasserstoffen sein, Metallkomplexe oder auch Polymere.^[13a] In der nachfolgenden Abbildung 2.14 ist ein kleiner Ausschnitt bekannter Fluoreszenzemitter zu sehen.

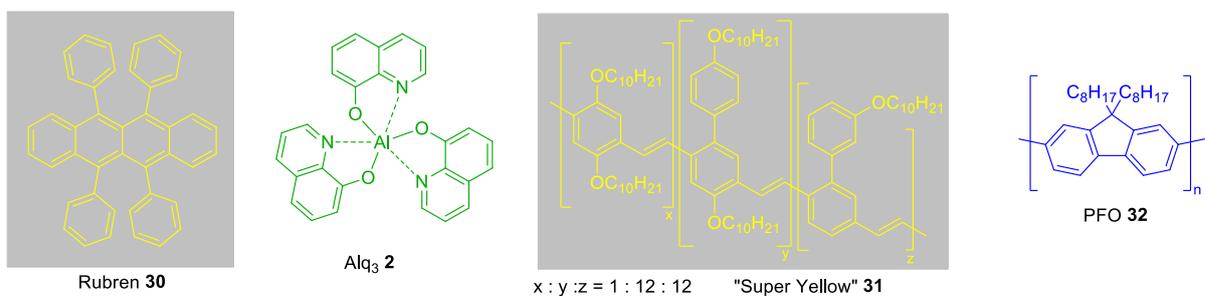


Abbildung 2.14: Verschiedene Fluoreszenzemitter. Die Farbe der Strukturen gibt die Farbe des emittierten Lichts wieder.

Ein klassischer Fluoreszenzemitter auf Basis von reinen Kohlenwasserstoffen ist das Rubren **30**. Es emittiert Licht bei einer Wellenlänge von 557 nm (gelb). Die mögliche interne Quantenausbeute wird dabei zu 96 % ausgeschöpft. Durch elektronenreiche Substituenten am Tetracen lässt sich die Ausbeute noch auf das Maximum steigern. Rubren zeigt in perfekt kristalliner Form eine außergewöhnlich hohe Ladungsträgermobilität, jedoch lässt sich diese nicht erreichen, wenn die Schichten durch Vakuumaufdampfen oder aus Lösung hergestellt wurden.^[70] Ein Fluoreszenzemitter auf Basis eines Metallchelats ist Alq₃ **2**. Er wurde in der ersten Mehrschicht-OLED von TANG und VAN SLYKE eingesetzt

und emittiert Licht bei einer Wellenlänge von 512 nm (grün). Die Emissionsfarbe lässt sich durch verschiedenste Substituenten am 8-Hydroxychinolin über die gesamte Breite des sichtbaren Lichts einstellen. Durch den hohen Schmelzpunkt von 412 °C des Alq₃ entstehen thermisch sehr stabile Schichten.^[71] Es existieren auch Fluoreszenzemitter auf Polymerbasis. Dabei sind zum einen sehr gut untersuchte Fluoreszenzemitter auf Basis von PPVs zu nennen. Eines davon ist das Copolymer „Superyellow“ **31**, welches aus drei verschiedenen Wiederholungseinheiten besteht. Die Alkylketten als Löslichkeitsvermittler sind zwingend notwendig, da unsubstituierte PPVs unlöslich sind. Generell zeigen alkoxy-substituierte PPVs gute filmbildende Eigenschaften und auch gute mechanische Eigenschaften durch ihre hohen Molekulargewichte. Im Hinblick auf die Elektrolumineszenz zeichnen sich PPVs als hervorragende Materialien aus, weshalb das Forschungsinteresse an derartigen Polymeren sehr groß ist. Die Emissionswellenlänge des „Superyellows“ liegt bei 547 nm (gelb).^[72] Eine weitere Familie der polymeren Fluoreszenzemitter sind die Poly(9,9-dialkylfluorene). Als Eigenschaften hervorzuheben ist die hohe interne Quantenausbeute sowie eine exzellente chemische und thermische Stabilität. Die Alkylsubstituenten an C-9 erfüllen zwei Funktionen. Zum einen erhöhen sie die Löslichkeit des Polymers zum anderen verhindern sie, dass die C-9-Position zum Keton oxidiert werden kann. Eine Oxidation an dieser Position würde die optoelektronischen Eigenschaften stark beeinflussen. Die Emissionswellenlänge des PFO **32** liegt bei 436 nm (blau). Die Einschaltspannung einer OLED mit PFO lag bei ca. 5 V und die Helligkeit bei 600 cd/m². Allerdings lag die externe Quantenausbeute nur bei 0.2 %.^[73] Zusammenfassend lässt sich für die Fluoreszenzemitter festhalten, dass es viele gut untersuchte Materialien gibt. Viele davon sind auch chemisch und thermisch sehr stabil, jedoch ist die Effizienz limitiert durch den Mechanismus der Fluoreszenz selbst. Deshalb ist der Weg zu hocheffizienten OLEDs nur über Phosphoreszenz- oder TADF-Emitter möglich.

2.2.6.2. Phosphoreszenzemitter

Die Phosphoreszenzemitter sind den Fluoreszenzemittern in der Hinsicht überlegen, dass sie in der Lage sind die Triplettexcitone zur Generierung von Licht zu nutzen. Dadurch können sie im Gegensatz zu den Fluoreszenzemittern eine theoretische interne Quantenausbeute von 100 % erreichen. Der Mechanismus der Phosphoreszenz bringt jedoch auch Nachteile mit sich, für die teilweise auch Lösungen existieren. Damit der Übergang der Triplettexcitone in den Grundzustand unter Emission von Licht möglich ist, werden Übergangsmetalle als Zentralatome in den Komplexen benötigt. Dabei kommen eine ganze Reihe von Übergangsmetallen zum Einsatz: Ruthenium(II)^[74], Rhenium(I), Osmium(II)^[75], Silber(I)^[76], Gold(I)^[77], Platin(II)^[78] und Iridium(III)^[18]. Iridium(III)-Komplexe stellen den größten Teil der Phosphoreszenzemitter dar. Sie zeichnen sich durch eine kurze Lebensdauer der Triplett-Zustände, optimal liegenden Energieniveaus sowie eine hohe Stabilität aus.^[19] Da ohne schweres Übergangsmetall der Emissionsmechanismus der Phosphoreszenz nicht möglich ist, existiert kein Weg die

Übergangsmetalle in den Emittern zu ersetzen, was sie jedoch sehr kostspielig macht. Ein weiterer Nachteil der Phosphoreszenzemitter ist die lange Lebenszeit der angeregten Triplett-Zustände. Dadurch haben die radikalischen Zustände ausreichend Zeit miteinander zu reagieren, was zu unerwünschten Effekten führt, die die Quantenausbeute verringern. Daher werden Phosphoreszenzemitter in der Regel nicht im Bulk eingesetzt, sondern in geeignete Matrizen eingebettet.^[79] Dadurch entstehen sogenannte „*host-guest*“-Systeme in denen Energietransfers ausgehend von der „*host*“-Matrix auf den „*guest*“-Emitter stattfinden. Über dieses System ist es möglich Phosphoreszenzemitter mit einer sehr hohen Quantenausbeute zu erhalten. Diese Energietransfers sowie das „*host-guest*“-System wurden im Detail zuvor in Kapitel 2.1.3 beschrieben. Einige Beispiele für Phosphoreszenzemitter sowie ein „*host-guest*“-System sind in Abbildung 2.15 dargestellt.

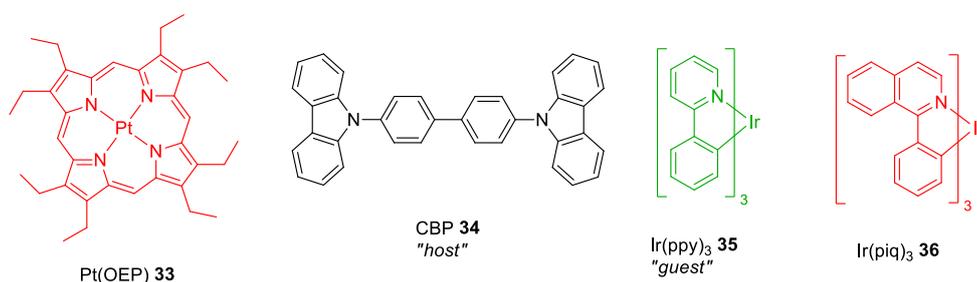


Abbildung 2.15: Beispiele für Phosphoreszenzemitter sowie ein „*host-guest*“-System. Die Farbe der Strukturen gibt die Farbe des emittierten Lichts wieder.

Ein Beispiel für einen der ersten Phosphoreszenzemitter ist der Komplex aus einem Porphyrin und Platin(II) (PtOEP, **33**). Er emittiert Licht mit einer Wellenlänge von 650 nm (Rot). Auch dieser Emitter wird nicht im Bulk eingesetzt, da die Performance ansonsten einbricht. Er zeigte gute Ergebnisse mit einer Dotierung von 6 % in einer Matrix von Alq₃ **2**. Das Bauteil erreichte eine externe Quantenausbeute von 4 %.^[6] Ein weiteres Beispiel für einen Triplett-Emitter ist das Iridium(III) mit drei 2-Phenylpyridin-Liganden (Ir(ppy)₃, **35**). Er zeichnet sich durch eine kurze Lebensdauer der Triplett-Zustände sowie angemessenen Leuchtkraft aus. Der Emitter erzeugt grünes Licht (510 nm), wird analog zum PtOEP **33** auch in eine Matrix eingebettet, wobei ein anderes Matrixmaterial eingesetzt wird. Als Matrixmaterial wird das Carbazol-Derivat (CBP, **34**) verwendet. Mit einer 6 % Dotierung erreicht das Bauteil eine externe Quantenausbeute von 8 %, was einer 2 % Steigerung entspricht im Vergleich zu PtOEP in CBP.^[80] Durch die Variation der Liganden lässt sich die Farbe des emittierten Lichts über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts einstellen. Wird das 2-Phenylpyridin durch 2-Phenylisochinolin ersetzt ändert sich die Farbe des Phosphoreszenzemitters Ir(piq)₃ **36** zu Rot (620 nm). Mit Ir(piq)₃ wurde gezeigt, dass sich sowohl durch Vakuumaufdampfen als auch durch Prozessierung aus Lösung effiziente Bauteile herstellen lassen. Dafür wurde Ir(piq)₃ mit einem Anteil von 5 % in eine Matrix aus NPB **24** und TBPI **20** (1:1) eingebettet. Die Bauteile erreichten unabhängig von ihrer Verarbeitung eine externe

Quantenausbeute von 15 %. Die nochmal deutlich gesteigerte EQE im Vergleich zu Ir(ppy)₃ lässt sich auf die optimierte Matrix und Bauteilarchitektur zurückführen.^[81]

Für einen weiterführenden Einblick in die verfügbaren Triplett-Emitter wird auf entsprechende Übersichtsartikel in der Literatur^[74] verwiesen.

Da die benötigten Übergangs- und Seltenerdmetalle die Triplett-Emitter sehr kostspielig machen, war es für eine kostengünstige OLED-Fertigung nötig, ein neues Emitterkonzept auf Basis von rein organischen Materialien zu entwickeln. Dieses Konzept fußt auf der Basis der in Kapitel 2.1.3 bereits vorgestellten thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz.

2.2.6.3. TADF-Emitter

Das TADF-Phänomen wurde deutlich früher beobachtet als es letztlich zur Anwendung in OLEDs kam. Eine zwingende Bedingung, die ein TADF-Emitter erfüllen muss, ist ein sehr geringer energetischer Triplett-Singulett-Abstand (ΔE_{ST}) von weniger als 0.1 eV.^[26] Untersuchungen zeigten, dass dies durch eine möglichst geringe Überlappung der HOMOs und LUMOs zu realisieren ist. Strukturell ist dies möglich mit Donor-Akzeptor-Strukturen, die noch gegeneinander verdreht sind, sodass die Überlappung der Molekülorbitale eingeschränkt ist. In Abbildung 2.16 sind Beispiele erster hocheffizienter TADF-Emitter dargestellt.

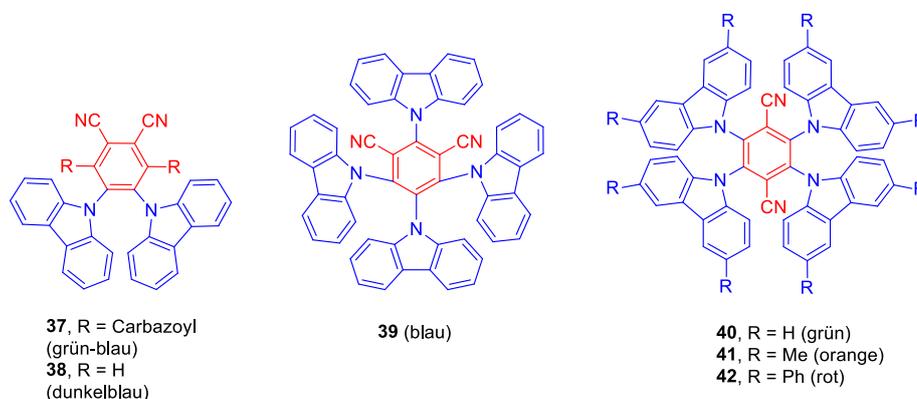


Abbildung 2.16: Erste hocheffiziente TADF-Emitter auf Basis von CDBC-Derivaten. Es handelt sich dabei um intramolekulare Donor (D, blau)-Akzeptor (A, rot)-Systeme. Die Emissionsfarbe ist in Klammern angegeben.

Das Strukturmotiv der gezeigten TADF-Emitter ist dabei ein Carbazoyl-Dicyanobenzol (CDBC). Das Dicyanobenzol stellt dabei den Akzeptor (A, rot) dar und die Carbazoyl-Substituenten den Donor (D, blau). Durch Variation der Position und Anzahl der Substituenten lässt sich die Emissionsfarbe verändern und so das gesamte Farbspektrum abdecken. Bauteile basierend auf den gezeigten TADF-Emittern erreichen eine externe Quantenausbeute von 8 bis 20 %.^[26] Für dieses D-A-Prinzip lassen sich noch eine Vielzahl von weiteren Strukturmotiven nutzen. Als Akzeptoren werden elektronenarme Verbindungen

wie Cyanobenzol **43** ^[26], Triazin **44** ^[82], Pyrimidin **45** ^[83], Sulfone **46** ^[84], Spiro- **47**, bororganische Verbindungen **48** ^[85], Phenoxaphospin **49** ^[86], Phenoxathiindioxid **50** ^[86], Phosphinoxid **51** ^[87] und Triazol **52** ^[88] verwendet. Die Struktur motive der Donatoren sind im Gegensatz dazu elektronenreiche Verbindungen auf Diphenylamin-Basis wie Acridan **53** ^[89], Azasilan **54** ^[90], *para*-substituierte Diphenylamine **55** ^[91], Phenazin **56** ^[84a], Phenoxazin **57** ^[92], Phenothiazin **58** ^[93] sowie Carbazole **59** ^[94].

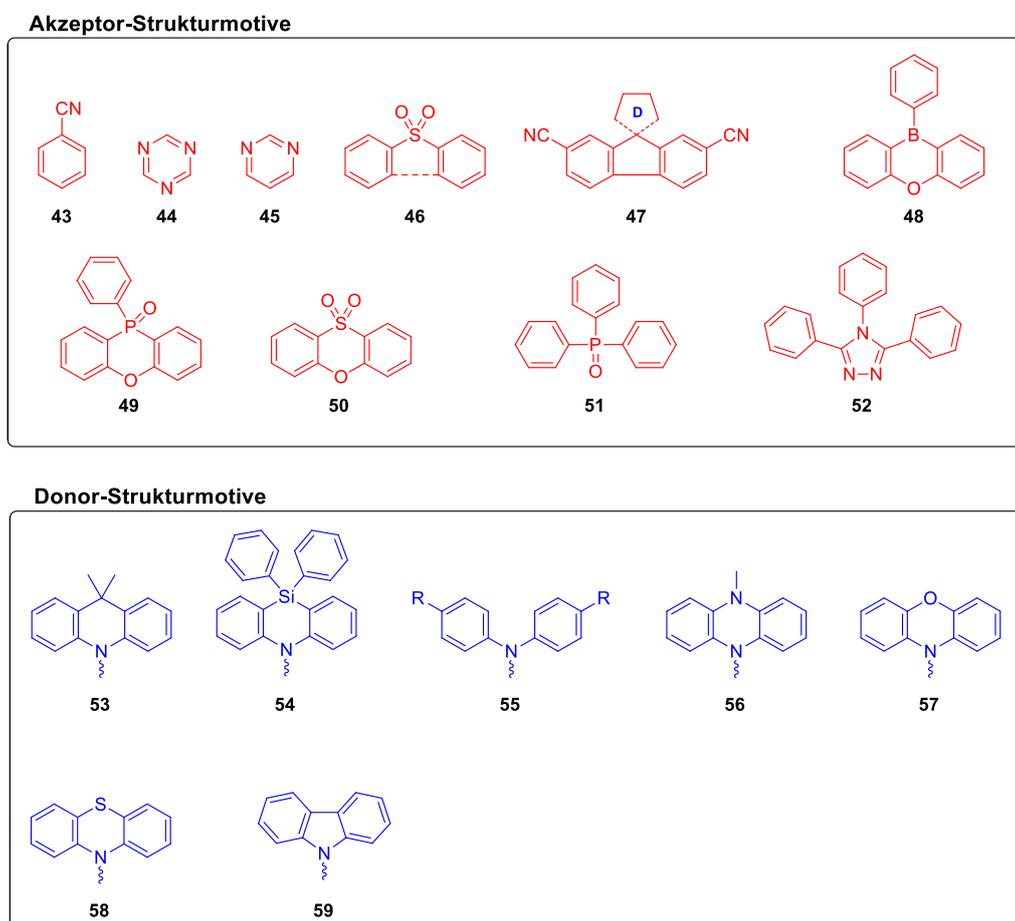


Abbildung 2.17: Verschiedene Struktur motive für Akzeptoren und Donoren der TADF-Emitter.

Aus den verschiedenen Struktur motiven (Abbildung 2.17) ergibt sich ein großer Baukasten an Verbindungen, aus denen sich vielfältige TADF-Emitter realisieren lassen. Dabei ist es problemlos möglich das gesamte Farbspektrum abzudecken. Für einen umfassenden Überblick über alle Kombinationen von Bausteinen wird auf entsprechende *Review*-Artikel^[95] verwiesen.

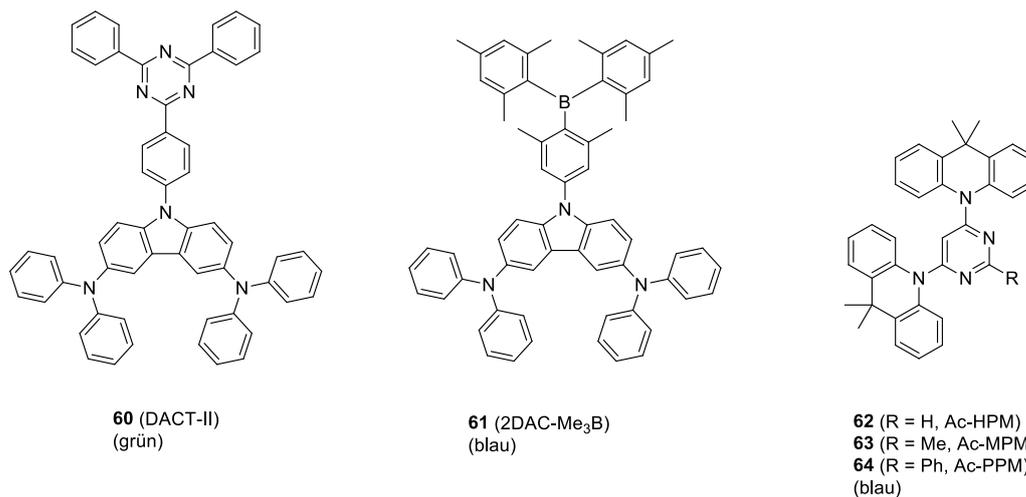


Abbildung 2.18: Drei ausgewählte Beispiele für TADF-Emitter, welche sich besonders durch ihre sehr gute Effizienz auszeichnen. Die Emissionsfarbe ist in Klammern angegeben.

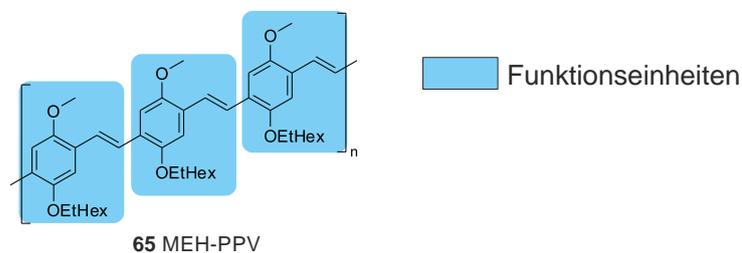
Neben den verschiedenen Bausteinen sind in Abbildung 2.18 auch drei ausgewählte Beispiele an TADF-Emittern dargestellt. Sie zeichnen sich dabei alle durch eine sehr gute Effizienz aus. Bei DACT-II **60** bildet der Triazin-Baustein den Akzeptor und das mit Diphenylaminen substituierte Carbazol den Donor. Die Emissionswellenlänge liegt bei ca. 520 nm (grün).^[96] Um die Effizienz des TADF-Emitters zu steigern wird dieser ähnlich den Triplett-Emittern in eine Matrix eingebettet.^[84b] Die höchste Effizienz konnte erreicht werden mit 9 % DACT-II **60** in einer Matrix aus CBP **34**. Die maximale externe Quantenausbeute lag bei 29.6 %. Bei anwendungsrelevanten Helligkeiten liegt sie auch noch in einem sehr guten Bereich von 22.8 % bei 500 cd/m² (Bildschirme) und 16.2 % bei 3000 cd/m² (Beleuchtung). Durch Optimierung der Lichtauskopplung aus dem Bauteil lässt sich die EQE nochmals um 10 % steigern. Dies sind selbst für einen TADF-Emitter sehr außergewöhnliche Werte.^[96] 2DAC-Me₃B **61** setzt sich aus einem Akzeptor auf Basis einer bororganischen Verbindung und einem Donor auf Carbazol-Basis zusammen. Die Synthese erfolgt über zwei Stufen mit einer guten Ausbeute von 67 %. Auch dieser TADF-Emitter wird mit einem Anteil von 16 % in einer Matrix eingebettet. Die OLED liefert exzellente Werte für einen blauen Emitter mit einer externen Quantenausbeute von 21.6 %.^[85b] Die TADF-Emitter **62-64** sind für diese Arbeit von besonderer Bedeutung, da dieses Strukturmotiv für ein Seitenketten-funktionalisiertes Polymer verwendet wurde. Als Akzeptor dient eine Pyrimidin-Einheit und als Donor fungieren zwei Acridan-substituenten. Die Emissionswellenlänge liegt bei 478-489 nm (blau). Es wird mit einer optimierten Matrix eine externe Quantenausbeute von bis zu 24.5 % erreicht. Auch die Einschaltspannung des Bauteils ist mit 2.8 V sehr niedrig.^[97]

2.2.7. Polymer-basierte Funktionsmaterialien

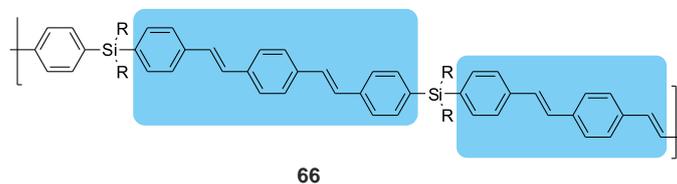
Neben den zahlreichen niedermolekularen Funktionsmaterialien wurde auch eine Vielzahl polymerer Materialien entwickelt. Die Polymere besitzen einige positive Eigenschaften, welche sie von den niedermolekularen Funktionsmaterialien unterscheidet. Sie besitzen gute filmbildende Eigenschaften und lassen sich aufgrund ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus Lösung prozessieren. Dadurch haben sie das Potential zur kostengünstigen Produktion von großflächigen Bauteilen (z. B. durch das Bedrucken großer Substrate).

Die polymeren Funktionsmaterialien lassen sich in drei Klassen unterteilen (Abbildung 2.19), wobei die Position der Funktionseinheit am Polymer ausschlaggebend für die Einteilung ist. Zum einen existieren die konjugierten Polymere **65**. Bei diesen sitzt die Funktionseinheit im Polymerrückgrat und besteht aus einem durchkonjugierten π -System. Die Funktionseinheit kann auch isoliert im Polymerrückgrat sitzen, wie bei Polymer **66**. Die einzelnen Funktionseinheiten sind dabei durch einen Linker miteinander verbunden. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Funktionseinheiten als Seitenketten am Polymerrückgrat (**67**) angebunden sind. Das Polymerrückgrat verbindet dabei nur die einzelnen Funktionseinheiten, aber ist nicht Teil von ihnen.^[98]

1. Konjugierte Polymere



2. Isolierte Funktionseinheiten innerhalb des Polymerrückgrats



3. Polymere mit Funktionseinheiten in der Seitenkette

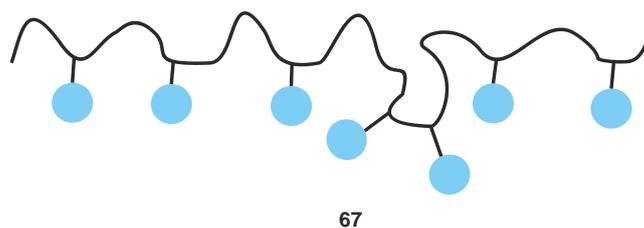


Abbildung 2.19: Verschiedene Konzepte für polymere Funktionsmaterialien.^[98]

Als Beispiel für ein konjugiertes Polymer ist in Abbildung 2.19 das MEH-PPV **65** dargestellt. Die einzelnen Funktionseinheiten sind durchgehend über ein sp^2 -hybridisiertes π -Elektronensystem miteinander verbunden. Das Polymerrückgrat ist somit Teil der Funktionseinheiten.^[99] Eine Abwandlung davon stellt das Polymer **66** dar. Dabei sind die PPV-Domänen über einen Linker unterbrochen. In dem gezeigten Fall ist dieser Linker ein Silan. Der Vorteil dieser Polymere ist, dass sich die Konjugationslänge an die jeweiligen Anforderungen anpassen lässt. Allerdings führt der nichtleitende Linker auch zu negativen elektronischen Einflüssen.^[100] Da im Rahmen dieser Arbeit an zwei verschiedenen Polymerklassen Funktionseinheiten in die Seitenkette eingebracht werden sollten, wird sowohl das Prinzip der Seitenkettenanbindung als auch die zwei verschiedenen Polymere in den nächsten zwei Abschnitten näher beschrieben. Dabei stehen vor allem die entscheidenden Eigenschaften der Polymere für eine Anwendung im OLED-Bereich im Fokus.

Durch eine Seitenkettenanbindung an ein Polymerrückgrat, lassen sich auch verschiedene Funktionseinheiten (HTL, EL, ETL) in einem Polymer leicht realisieren. Da die Monomersynthese oder auch die nachträgliche Anbindung meist unabhängig von der Funktionseinheit auf identische Weise durchgeführt wird, können für die Synthese meist die gleichen Bausteine verwendet werden. Dies sollte den synthetischen Aufwand deutlich minimieren, was wiederum die Gesamtkosten für das OLED-Bauteil senken kann.

2.2.7.1. Poly(siloxane)

Bei einem Poly(siloxan) handelt es sich um ein Polymer, bei welchem Siliziumatome über Sauerstoffatome alternierend miteinander verbunden sind. Das Silizium trägt bei linearen Poly(siloxanen) noch zwei organische Substituenten. Über diese lassen sich die Eigenschaften des Poly(siloxans) einstellen oder auch reaktive Stellen einbringen. Neben den linearen Poly(siloxanen) **68** existieren noch sogenannte „ladder-type“ Poly(siloxane) **69** und kubische polyedrische oligomerische Silsesquioxane (engl. *polyhedral oligomeric silsesquioxane*, POSS) **70**, wobei es sich um käfigartige oder auch polymere Strukturen handelt.^[101]

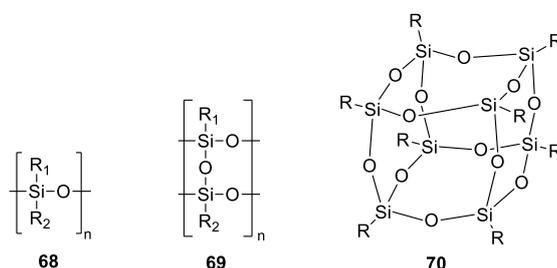
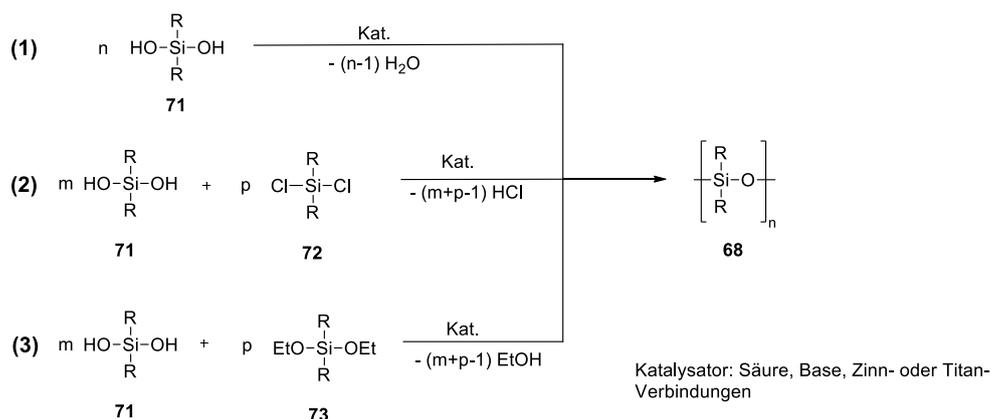


Abbildung 2.20: Lineares Poly(siloxan) **68**, „ladder-type“-Poly(siloxan) **69** und POSS **70**.

Das prominenteste Beispiel an Poly(siloxanen) ist das Poly(dimethylsiloxan) (PDMS). Durch seine außergewöhnlichen Eigenschaften wie einer extrem niedrigen Glasübergangstemperatur ($T_g = -123\text{ °C}$), hohen thermischen Stabilität, niedrigen Oberflächenspannung und geringen Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist es das wichtigste anorganische Polymer aus Sicht der Industrie.^[102] Im Allgemeinen zeichnen sich die Poly(siloxane) noch durch viele weitere Eigenschaften aus, die auch für die Anwendung in einem OLED-Bauteil von Bedeutung sind. Poly(siloxane) sind in der Regel sehr gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln und verfügen über gute filmbildende Eigenschaften. Diese zwei Parameter sind eine gute Voraussetzung, um Funktionsmaterialien auf Basis von Poly(siloxanen) aus Lösung zu verarbeiten. Auch ihre exzellente Wärme- und Strahlungsbeständigkeit sowie chemische Stabilität sind sehr von Vorteil, da es so zu keinen unerwünschten Abbaureaktionen kommt.^[101] Aufgrund seiner niedrigen dielektrischen Leitfähigkeit hat ein Poly(siloxan)rückgrat auch einen vernachlässigbaren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des organischen Halbleiters.^[103] Durch diese Reihe von positiven Eigenschaften und Einflüssen eignen sich die Poly(siloxane) sehr gut als Polymerrückgrat für Funktionsmaterialien. Um diese Materialien zu realisieren existieren zwei Ansatzpunkte. Zum einen ist es möglich die entsprechenden Monomere zu synthetisieren und im Anschluss zu polymerisieren zum anderen ist es auch möglich die Anbindung von organischen Halbleitern durch eine polymeranaloge Funktionalisierung umzusetzen. Dabei hat jede Strategie ihre Vor- und Nachteile, welche im Nachfolgenden erläutert werden.

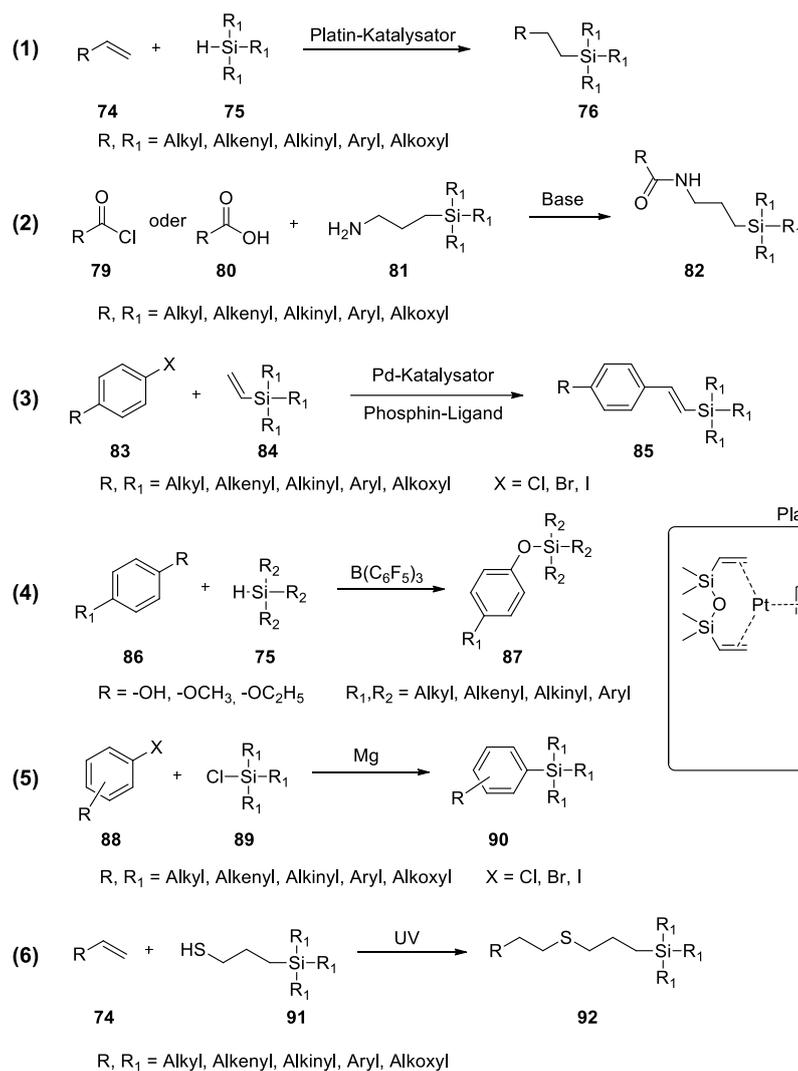
Für die Polymerisation der Poly(siloxane) sind zwei Wege in der Literatur^[101] beschrieben. Die häufigste Variante ist eine Polykondensation. Diese Polykondensation kann über Dehydratisierung zwischen Silanolen **71** (1), Dehydrochlorierung zwischen einem Silanol **71** und Chlorsilan **72** (2) sowie durch Abspaltung des entsprechenden Alkohols zwischen Silanol **70** und Ethoxysilan **73** (3) ablaufen. Die Reaktionen werden entweder durch Säuren oder Basen katalysiert. Darüber hinaus kommen auch Zinn- oder Titan-Verbindungen als Katalysatoren zum Einsatz.^[101] Säuren^[104] werden bei elektronenschiebenden Substituenten eingesetzt und Basen bei elektronenziehenden. (Schema 2.1)



Schema 2.1: Polykondensation verschiedener Siloxanmonomere zu einem Poly(siloxan) **68**.

Wie bei Polykondensationen üblich entstehen hohe Molekulargewichte bei nahezu vollständigem Reaktionsumsatz. Um einen möglichst hohen Umsatz zu erreichen, muss das entstehende Nebenprodukt abgefangen werden. Zudem muss auch das stöchiometrische Verhältnis exakt stimmen. Diese Anforderungen sind jedoch nicht immer leicht zu realisieren. Schon das Herstellen der benötigten Monomere selbst stellt sich als eine anspruchsvolle Aufgabe dar, da Silanole, Chlorsilane und Alkoxysilane sehr instabil und hydrolyselabil sind. Die Silanole werden in der Regel *in situ* aus den entsprechenden Alkoxysilanen hergestellt.

Für die Anbindung der Funktionsmoleküle an die Silanmonomere steht eine ganze Reihe von Reaktionen zur Verfügung. Am häufigsten wird dabei die Hydrosilylierung (1) eingesetzt. Dabei wird an einen endständigen Alkenyl- oder Alkinyl-Substituent ein Hydrosilan **75** addiert. Die Reaktion benötigt einen Übergangsmetallkatalysator. Die gängigsten Katalysatoren sind dabei auf Platin-Basis wie Hexachloroplatinsäure **77** oder der KARSTEDT-Katalysator **78**. Ein großer Vorteil der Hydrosilylierung ist, dass Alkoxysilane stabil unter den Reaktionsbedingungen sind und so als Precursor oder Monomer für die nachfolgende Polykondensation erhalten bleiben.^[105] Neben der Hydrosilylierung existieren noch eine ganze Reihe weiterer Reaktionen, die in Schema 2.2 dargestellt sind.



Schema 2.2: Möglichkeiten zur Anbindung von Funktionsmolekülen an ein Siloxanmonomer.^[101]

Da eine Vielzahl von amino-funktionalisierten Siloxanen kommerziell erhältlich ist, ist die Anbindung über eine Amidierung (2) möglich. Es existieren auch einige Beispiele für Funktionsmaterialien, die auf diesem Wege realisiert wurden.^[106] Auch Kreuzkupplungsreaktionen wie die MIZOROKO-HECK-Reaktion (3) können zur Anbindung genutzt werden. Dabei wird ein vinyl-substituiertes Silan **84** mit einem Arylhalogenid **83** unter Palladiumkatalyse verknüpft. Die Reaktion toleriert eine Vielzahl an funktionellen Gruppen unter anderem auch Methoxysilane.^[107] Eine weitere Möglichkeit ist die PIERS-RUBINSZTAJN-Reaktion (4).^[108] Dabei wird ein Hydridsilan **75** mit einem Alkyloxy-, Aryloxy- oder auch dem Hydroxy-Substituent **86** verknüpft. Als Katalysator wird die LEWIS-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran verwendet. Ein Vorteil der Reaktion ist, dass nur gasförmige Nebenprodukte entstehen.^[109] Jedoch ist zu beachten, dass auch Alkoxy-silane unter den Reaktionsbedingungen reagieren. Die Reaktion toleriert dafür jedoch Chlorsilane oder auch Thiol-Substituenten.^[110] Weiterhin lassen sich Funktionsmoleküle über eine GRIGNARD-Reaktion (5) mit den entsprechenden Chlorsilanen **89** verknüpfen.^[111] Dafür müssen jedoch alle beteiligten funktionellen

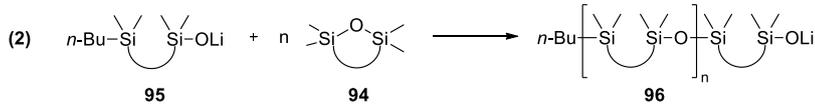
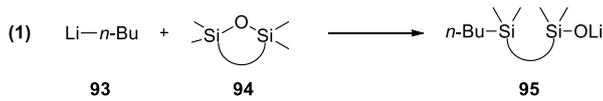
Gruppen diese Reaktionsbedingungen tolerieren. Anstelle von Magnesium können auch Lithiumorganoverbindungen bei niedrigen Temperaturen verwendet werden.^[112] Die letzte Möglichkeit ist eine Click-Reaktion zwischen einem Thiol-substituierten Silan **91** und einem Funktionsmolekül mit einer endständigen Doppelbindung **74**. Der Charme der Reaktion besteht darin, dass sie ohne Initiator oder Katalysator abläuft und auch ohne Lösungsmittel auskommen kann. Lediglich UV-Strahlung wird benötigt.^[113]

Neben der Polykondensation lassen sich Poly(siloxane) auch aus cyclischen Monomeren über eine ringöffnende Polymerisation (engl. *ring-opening polymerisation*, ROP) herstellen.^[114] Die ROP ist dabei sowohl anionisch als auch kationisch möglich. Als Monomere werden in der Regel Sechs-Ringe **101** oder Acht-Ringe **102** eingesetzt. Dadurch dass es sich um eine lebende Polymerisation handelt, lassen sich auch verschiedenste Copolymerstrukturen realisieren. Auch das Erreichen hoher Molmassen ist möglich solange unter Wasser- und CO₂-Ausschluss gearbeitet wird.^[115]

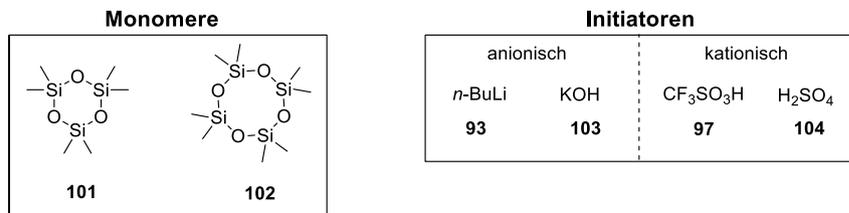
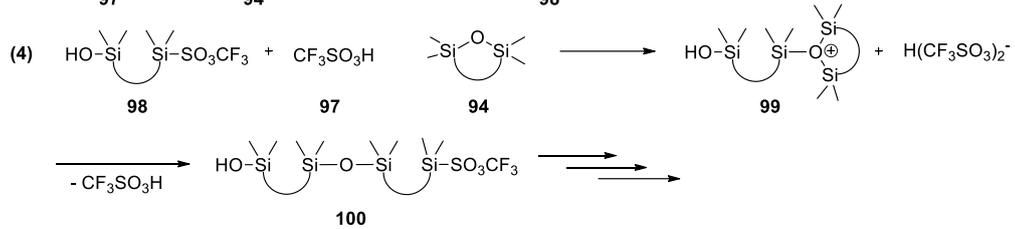
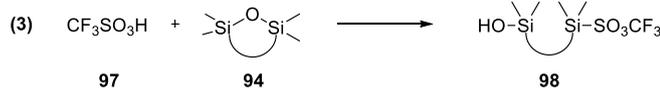
Der Mechanismus der anionischen ROP ist in Schema 2.3 mit dem Initiator *n*-Butyllithium **93** gezeigt. Als erstes erfolgt die Initiierung (1), wobei eins der Siliziumatome durch *n*-BuLi nukleophil angegriffen wird und sich so der Ring öffnet und ein Silanolat **95** entsteht. Dieses reaktive Kettenende greift das nächste Monomermolekül **94** an und es kommt wieder zu einer Ringöffnung (2). Auf diesem Weg entsteht letztlich das Poly(siloxan) **96**.^[116] Der Mechanismus der kationischen ROP verläuft über einen ähnlichen Weg. Im ersten Schritt wird ein Sauerstoffatom des Monomers **94** durch eine Säure **97** protoniert und es kommt zur Ringöffnung, wobei ein Silanol und ein Siliziumkation **98** entsteht (3). Damit das entstandene Siliziumkation das nächste Monomermolekül angreifen kann, muss dieses ebenfalls durch die Säure aktiviert werden. Dabei entsteht als Zwischenstufe ein tertiäres Silyloxoniumion **99**. Durch eine erneute Ringöffnung entsteht wieder ein Siliziumkation, welches dann wieder weiterreagieren kann.^[117]

Die ROP stellt eine gute Möglichkeit dar, um Poly(siloxane) mit hohen Molekulargewichten oder definierten Copolymerstrukturen zu erhalten, jedoch müssen viele Dinge dabei berücksichtigt werden. Die Aggregation der Ionen muss durch verschiedene Zusätze verhindert werden oder ein sogenanntes „*Backbiting*“ der reaktiven Enden muss möglichst unterdrückt werden, um keine cyclischen Oligomere zu erhalten.^[118] Auch variiert die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Ringgröße des verwendeten Monomers oder dem eingesetzten Initiators.^[115] Beispiele für Monomere und Initiatoren sind in Schema 2.3 gezeigt.

Anionische ROP:



Kationische ROP:



Schema 2.3: Anionische und kationische ringöffnende Polymerisation der Poly(siloxane).

Eine weitere Möglichkeit Poly(siloxane) mit Funktionsmolekülen in der Seitenkette zu erhalten ist eine polymeranaloge Umsetzung. Dabei werden Poly(siloxane) mit reaktiven Funktionalitäten in der Seitenkette eingesetzt, um die entsprechenden Funktionsmoleküle daran anzubinden. Die verwendeten Reaktionen sollten möglichst quantitativ ablaufen, um eine vollständige Funktionalisierung der Polymere zu gewährleisten. Der Vorteil der polymeranalogen Umsetzung ist, dass Poly(siloxane) verschiedenster Kettenlängen und mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen kommerziell erhältlich sind. In Abbildung 2.21 sind einige Beispiele für kommerziell erhältliche Poly(siloxane) mit verschiedensten funktionellen Gruppen gezeigt. Dabei sind einige jedoch nur als Copolymere verfügbar.

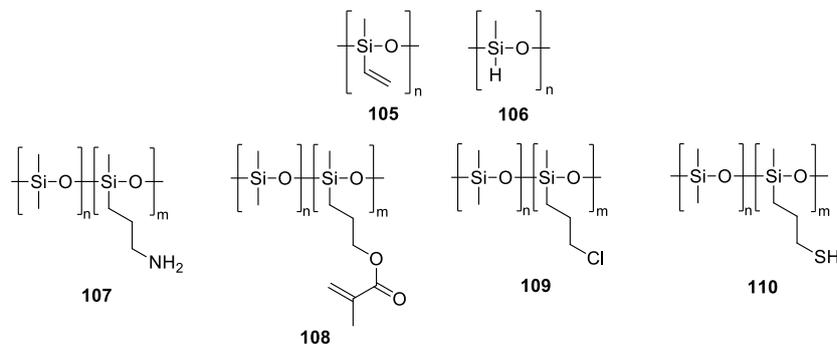


Abbildung 2.21: Verschiedene kommerziell erhältliche Poly(siloxane) mit reaktiven Seitenketten (*Gelest Inc.*).

In der Literatur wurden auch in der Seitenkette funktionalisierte Siloxane als Lochleiter, Elektronenleiter, Fluoreszenzemitter und als Host-Material für Phosphoreszenzemitter eingesetzt. Durch die Verwendung von Siloxanen sollten die Löslichkeit, intermolekulare Wechselwirkungen sowie thermische und mechanische Eigenschaften des organischen Halbleiters verbessert werden.^[101]

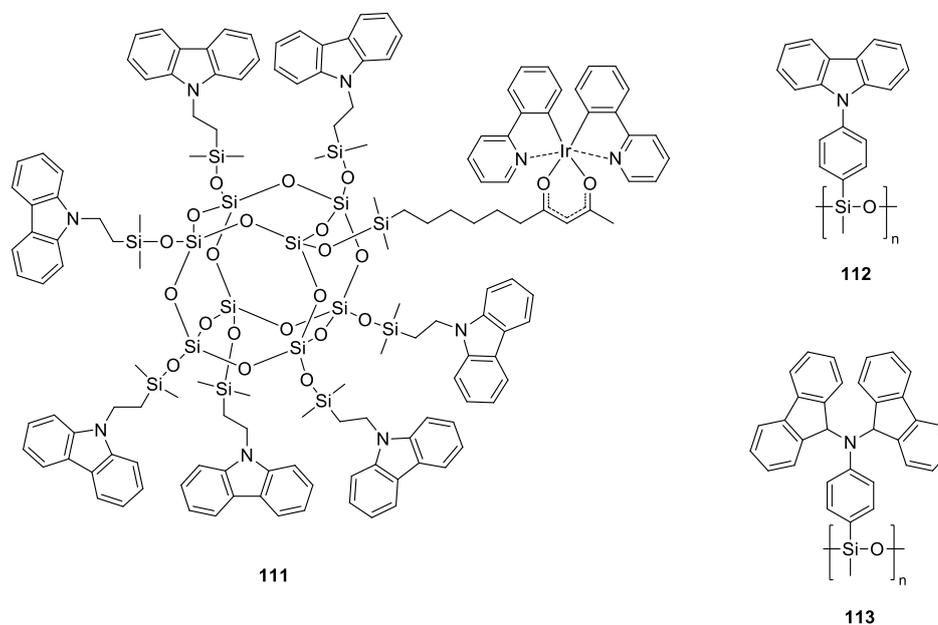


Abbildung 2.22: Beispiele für funktionalisierte Siloxane im OLED-Bereich.^[119]

Ein Beispiel für die Verwendung von Siloxanen ist die Anbindung eines Phosphoreszenzemitters an ein POSS **111**. Das Makromolekül trägt acht Funktionsmoleküle, wovon eins ein Iridium-basierter Phosphoreszenzemitter ist und die anderen sieben Carbazole, welche als Matrix dienen. Das POSS **111** lässt sich mittels Tintenstrahldruck verarbeiten. Durch die Anbindung an das POSS konnte die thermische Stabilität des Materials verbessert werden, jedoch sind die filmbildenden Eigenschaften nicht optimal, aufgrund des geringen Molekulargewichts und der kristallinen Struktur.^[119a]

Die Seitenketten-funktionalisierten Poly(siloxane) **112** und **113** wurden als Matrixmaterialien für Phosphoreszenzemitter eingesetzt. Dabei zeigten sie gute filmbildende Eigenschaften, was eine optimale Voraussetzung für eine Verarbeitung aus Lösung darstellt. Auch die thermische Stabilität verbesserte sich. Die Performance des OLED-Bauteils liegt auf einem ähnlichen Niveau wie ein Bauteil auf Basis des bis dato effizientesten flüssigphasen-prozessierbaren Matrixmaterials.^[119b] Dies sind vielversprechende Ansätze Funktionsmaterialien auf Basis von Siloxanen zu realisieren.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von Poly(siloxanen) im OLED-Bereich ist die Verkapselung der Bauteile.^[101] Da diese Anwendung im Rahmen der Arbeit jedoch keine Rolle gespielt hat, wird darauf nicht weiter eingegangen.

2.2.7.2. Poly(isonitrile)

Bei den zuvor vorgestellten Poly(siloxanen) handelt es sich in der Regel um ein stereoirreguläres Polymer. Das bedeutet das Polymerrückgrat liegt ungeordnet vor. Somit werden keinerlei räumliche Informationen auf die angebondenen Funktionsmoleküle übertragen. Um auch zu untersuchen, wie sich die Eigenschaften der Funktionsmoleküle beeinflussen lassen, wenn man sie in eine räumlich geordnete Umgebung bringt, wurde neben den *random-coil* Polymeren ein helikales Rückgrat als Anknüpfungsoberfläche genutzt. Dabei wurden die Polyisonitrile (PIN) ausgewählt, da sie eine helikale Überstruktur ausbilden, deren Inversionsbarriere oberhalb von 85 kJ/mol liegt, sodass es sich um eine statische Überstruktur handelt. Die Helix entsteht durch die sterische Hinderung, da jedes Kohlenstoffatom des Polymerrückgrats eine Seitenkette trägt. Dadurch ist die Rotation um die Bindungen im Polymerrückgrat eingeschränkt. Das Rückgrat kann entweder eine M-(linksgängig)-Helix oder P-(rechtsgängig)-Helix ausbilden (Abbildung 2.23). Die Ganghöhe der Helix liegt bei 4.1 Å und in einer Windung der Helix liegen vier Wiederholungseinheiten. In Abbildung 2.23 sind M- und P-Helix zu sehen sowie eine Windung einer PIN-Helix **114**. Diese Darstellung soll den sterischen Anspruch deutlich machen, der aus der geringen Anzahl an Wiederholungseinheiten pro Windung und der großen Anzahl an Seitenketten entsteht.

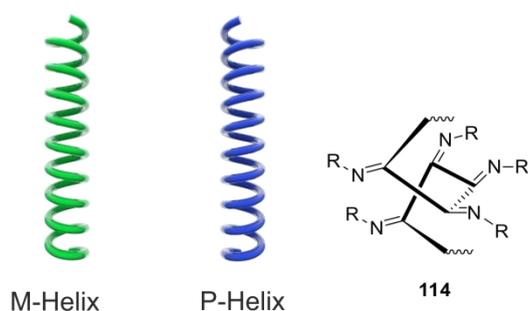


Abbildung 2.23: Darstellung einer M-(linksgängig)- und P-(rechtsgängig)-Helix sowie ein beispielhafter Ausschnitt aus einer Windung einer PIN-Helix **114**.

Eine Polymerkette muss nicht zwangsläufig nur als M- oder P-Helix vorliegen. Es können auch Helixumkehrpunkte vorkommen, sodass sowohl M- als auch P-Helix gleichzeitig existieren.^[120] In welchem Verhältnis M- und P-Helix vorliegen lässt sich durch mehrere Faktoren beeinflussen. Dabei spielt sowohl das chirale Zentrum des Monomers als auch der verwendete Katalysator eine Rolle.^[121] Als Monomere kommen sowohl Alkyl- **115** als auch Arylisonitrile **116** mit verschiedensten Substituenten in Frage. Dabei können auch diese Substituenten durch zusätzliche Einflüsse wie Wasserstoffbrückenbindungen oder π - π -Wechselwirkungen Einfluss auf die Helix haben. Als Katalysatoren werden am häufigsten Ni(II)-Komplexe oder Salze wie **117** eingesetzt, da sie unter milden

Bedingungen sehr effizient hohe Molekulargewichte liefern.^[120] Allerdings entsteht das Polymer zunächst in einer kinetisch kontrollierten Konformation. Um die Helix in ihre thermodynamisch favorisierte Form zu überführen, ist eine Wärmebehandlung (engl. *annealing*) erforderlich. Danach liegt im Idealfall abhängig vom chiralen Zentrum nur noch eine M- oder P-Helix vor. Es kann jedoch auch sein, dass eine Helixgängigkeit im Überschuss vorliegt. Durch die Wahl eines anderen Katalysatorsystems ist es jedoch möglich das *Annealing* zu vermeiden. Bei der Verwendung des Pd(II)-Pt(II)-Mischkatalysators **118** entsteht direkt das thermodynamisch stabilste Polymer, jedoch findet die Polymerisation in siedendem THF statt, was weniger milde Bedingungen sind als zuvor.^[122] Es ist in der Literatur jedoch nicht beschrieben, ob der Polymerisationsmechanismus oder die höhere Temperatur dafür verantwortlich ist, dass direkt das thermodynamische Produkt erhalten wird. Möglich wäre, dass auch bei der Polymerisation mittels des Ni(II)-Komplexes in siedendem THF ein ähnliches Ergebnis erzielt wird. Dazu existieren jedoch keine Erkenntnisse. Für die Polymerisation von Arylisonitrilen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen in *ortho*-Stellung existiert ein weiteres Katalysatorsystem.^[123]

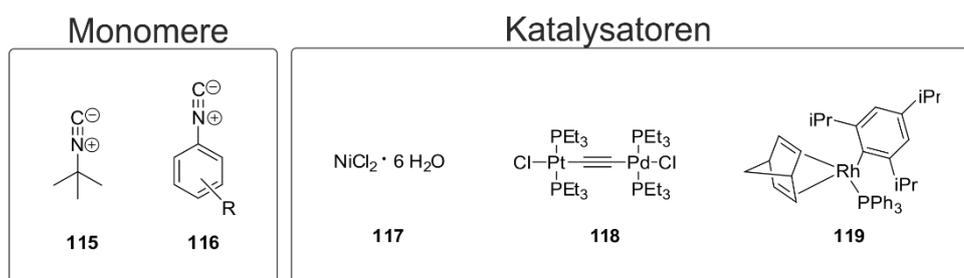
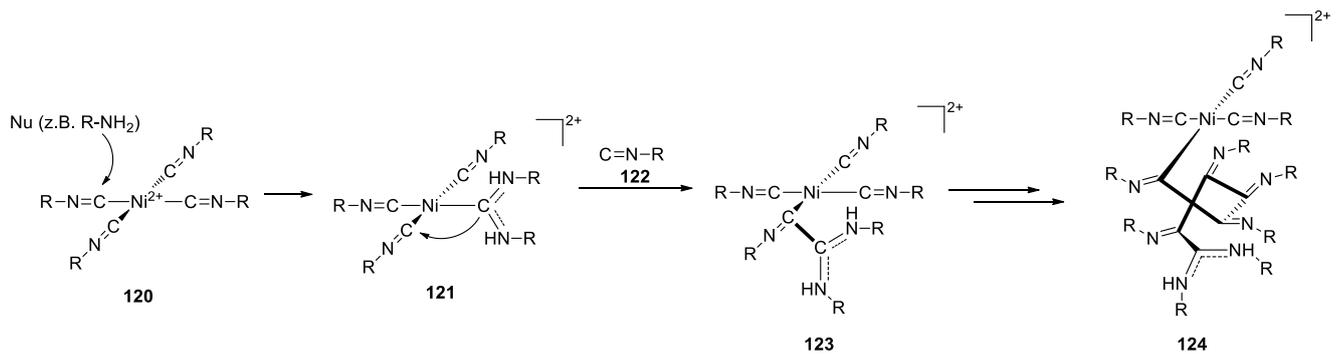


Abbildung 2.24: Isonitril-Monomere **115** und **116** und verschiedene Katalysatoren.

Da für diese Arbeit die Polymerisation mittels Ni(II)-Salz **117** relevant ist, wird dies nachfolgend ausführlich beschrieben. Für die Ni(II)-Katalyse ist der Polymerisationsmechanismus in der Literatur^[121] sehr gut untersucht. Es wird von einem sogenannten „*merry-go-round*“-Mechanismus gesprochen, da bei der Polymerisation die Helix kreisförmig aufgebaut wird. Wird das Ni(II)-Salz mit den Isonitrilmonomeren gemischt so entsteht der quadratisch-planare Komplex **120**. Für den Start der Polymerisation wird ein Nukleophil (Alkohol oder Amin) benötigt. Dieses greift ein Kohlenstoffatom der vier Isonitril-Liganden an. Daraus resultiert die carbenoide Spezies **121** und der Katalysator ist aktiviert. Im nächsten Schritt greift der carbenoide Ligand einen seiner benachbarten Isonitril-Liganden an. Durch einen chiralen Induktor kann es einen bevorzugten Angriff geben. Dieser chirale Induktor kann ein Chiralitätszentrum im Monomer oder im angreifenden Nukleophil sein. Im nächsten Schritt wird die freie Koordinationsstelle durch einen neuen Isonitril-Liganden besetzt. Durch weitere Reaktionssequenzen entsteht letztlich das helikal-chirale Polymer **124**.^[121]



Schema 2.4: „Merry-go-round“-Mechanismus.^[121]

Für Poly(isonitrile) existieren verschiedene Anwendungsfelder in der Literatur. Durch die Ausbildung einer lyotropen flüssigkristallinen Phase eignen sie sich als Orientierungsmedien in der NMR-Spektroskopie.^[124] Auch als chirale Katalysatoren kommen sie zum Einsatz. Dabei werden die Polymere mit den entsprechenden Liganden in der Seitenkette versehen.^[125] Auf beiden Feldern wird im Arbeitskreis REGGELIN seit Jahren geforscht. Somit kann diese Erfahrung genutzt werden, um das Potential der PINs in der organischen Elektronik zu untersuchen. In der Literatur finden die PINs noch kaum Anwendung in der organischen Elektronik. Es existiert bis dato nur ein Beispiel. Dabei wurde ein Arylisonitril mit einem Tetraphenylethylen funktionalisiert. Das erhaltene PIN **125** zeigte sehr gute filmbildende Eigenschaften und eine exzellente thermische Stabilität. Auch die untersuchten optischen Eigenschaften in Lösung waren vielversprechend. Eine weiterführende Charakterisierung in einem OLED-Bauteil fand jedoch nicht statt.^[126]

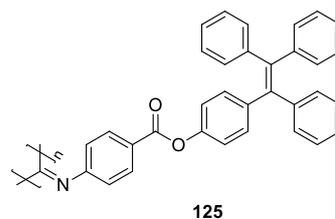


Abbildung 2.25: Tetraphenylethylen-funktionalisiertes Poly(phenylisonitril).^[126]

Abseits der Poly(isonitrile) existieren jedoch Beispiele für emittertragende helikale Polymere, die auch in Bezug auf ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht wurden. Diese werden im nachfolgenden Abschnitt über zirkular polarisiertes Licht emittierende organische Leuchtdioden (Kapitel 2.3) vorgestellt.

2.3. Zirkular polarisiertes Licht emittierende organische Leuchtdioden (CP-OLED)

OLEDs emittieren in der Regel unpolarisiertes Licht. Für verschiedene Anwendungen wie 3D-Displays oder optische Speichergeräte ist die Emission von zirkular polarisiertem (engl. *circular polarised*, CP) Licht von Interesse. Üblicherweise wird CP-Licht aus nicht polarisiertem Licht generiert, indem dieses zuerst mit Hilfe eines Polarisationsfilters linear polarisiert und im Anschluss durch eine Verzögerungsplatte ($\lambda/4$ -Plättchen) in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt wird. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 2.26 dargestellt.^[127]

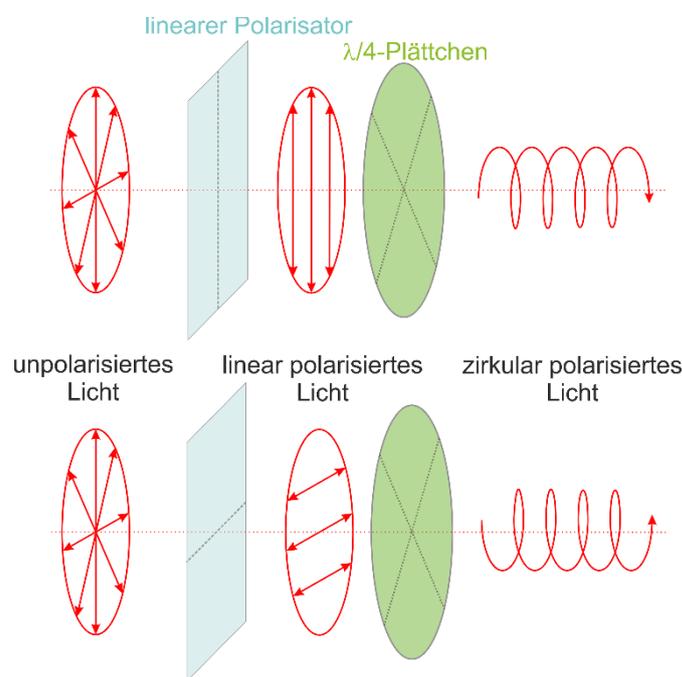


Abbildung 2.26: Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht mittels $\lambda/4$ -Plättchen. Abbildung nach CHEN *et al.*^[127]

Da durch die lineare Polarisation 50 % des Lichts verloren geht, ist dieses Verfahren sehr ineffizient. Neben diesem physikalischen Ansatz der Generierung von CP-Licht, ist es auch möglich dieses aus chiralem lumineszierendem Material zu erhalten. Dieses Phänomen wird zirkular polarisierte Lumineszenz (engl. *circular polarised luminescence*, CPL) genannt. Aktuell werden Flüssigkristallbauteile eingesetzt um CP-Licht zu erhalten.^[128] Diese Bauteile haben jedoch einige Nachteile wie eine geringe Effizienz, Temperaturabhängigkeit und schlechte Farb- und Kontrastwerte.^[127] Daher ist die Möglichkeit CP-Licht basierend auf OLEDs zu erhalten von großem Interesse. Die erste zirkular polarisiertes Licht emittierende organische Leuchtdiode (engl. *circular polarised organic light emitting diode*, CP-OLED) stammt aus dem Jahre 1997 von MELJER *et al.*^[129] Als chiraler Emitter wurde ein mit optisch aktiven Seitenketten funktionalisiertes PPV eingesetzt. Durch intensive Forschung hat sich das Gebiet der

CP-OLEDs deutlich weiterentwickelt und es existieren verschiedene Ansätze zur Realisierung, welche im Weiteren kurz vorgestellt werden. Für einen vertiefenden Einblick wird auf die entsprechende Literatur^[127, 130] verwiesen.

Um die Stärke der Asymmetrie des erzeugten Lichts zu beschreiben, wurde der Lumineszenz-asymmetriefaktor g_{lum} eingeführt. Dieser setzt sich aus den Intensitäten des rechts- bzw. links zirkular polarisierten Lichts I_L und I_R zusammen und wird über folgende Gleichung beschrieben:

$$g_{lum} = \frac{2(I_L - I_R)}{(I_L + I_R)} \quad (1)$$

Falls keine zirkulare Polarisation vorliegt nimmt g_{lum} einen Wert von Null an. Für vollständig links bzw. rechts zirkular polarisiertes Licht liegt der Wert bei +2 bzw. -2.^[130a]

Die CPL wird durch die Art und Weise ihrer Erzeugung unterschieden. Wird ein chiraler Emittor eingesetzt, so wird dies als intrinsische CPL bezeichnet. Bei der Verwendung eines achiralen Emittors mit einer chiralen Matrix oder eines achiralen polymeren Emittors mit chiraler Seitenkette oder eines chiralen Dotiermittels handelt es sich um extrinsische CPL. In diesem Fall entsteht die CPL durch ein chirales Medium. Die Materialien können dabei chirale konjugierte Polymere, chirale Metallkomplexe oder chirale organische Moleküle sein. Bei letzteren sind vor allem chirale TADF-Emitter von großem Interesse.^[127]

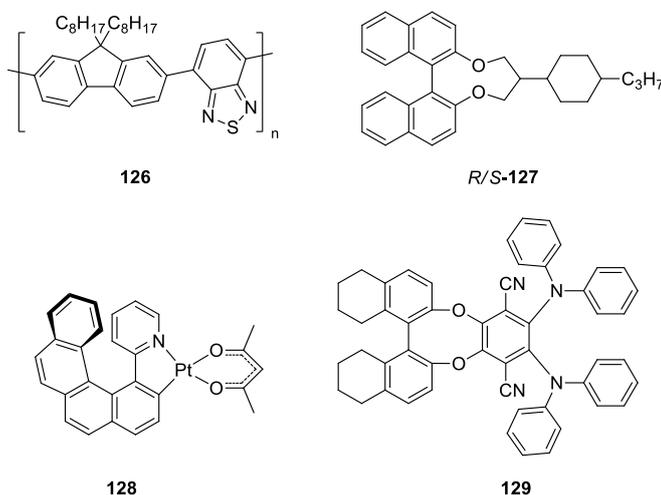


Abbildung 2.27: Beispiele für CP-OLED-Materialien.^[131]

Es werden an dieser Stelle nur Beispiele mit herausragenden g_{lum} -Werten vorgestellt. Für weitere Beispiele wird auf entsprechende Übersichtsartikel^[127, 132] verwiesen. Ein Beispiel ist ein achirales konjugiertes Polymer **126**, welches mit einem chiralen Dopant **127** verarbeitet wurde. Dabei wurde ein g_{lum} von 1.13 erreicht. Dieser resultiert aus einer verdrillten Anordnung des Polymers durch das chirale

Dotiermittel. ^[131b] Der g_{lum} -Wert der Bauteile ist zwar exzellent allerdings ist die Bauteilperformance schlecht. Dies ist jedoch charakteristisch für Beispiele basierend auf chiralen konjugierten Polymeren. ^[127] Der größte g_{lum} -Wert für chirale Metallkomplexe erreichte der Pt-Komplex **128**. Dieser lag bei -0.38, allerdings war die Leistungsfähigkeit des Bauteils unbefriedigend. ^[131a] In der Regel zeigten chirale Metallkomplexe eine sehr gute Bauteilperformance, allerdings liegen die g_{lum} -Werte bei allen weiteren Beispielen in der Literatur nur bei 10^{-4} bis 10^{-2} . ^[127] Chirale TADF-Emitter zeigten sehr gute photophysikalische Eigenschaften, jedoch sind die erreichten g_{lum} -Werte noch sehr gering im Bereich von 10^{-4} bis 0.06. ^[127] Ein Beispiel für einen solchen chiralen TADF-Emitter ist das Molekül **129**, welcher eine gewisse Ähnlichkeit mit dem chiralen Dotiermittel **127** aufweist. Der erreichte g_{lum} -Wert lag bei $2 \cdot 10^{-3}$ und die Leistungsfähigkeit des Bauteils war, wie für einen TADF-Emitter zu erwarten, sehr gut. ^[131c] Es ist bis dato noch nicht gelungen ein System zu finden, welches sowohl große g_{lum} -Werte erreicht und eine akzeptable Bauteilperformance aufweist.

Neben den chiralen Emittlern bzw. achiralen Emittlern mit chiralen Dotiermitteln gibt es in der Literatur noch weitere Ansätze CP-Licht zu erzeugen. Eine Variante ist der Einsatz von helikal-chiralen Polymeren. Da dieser Ansatz auch im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wird, werden die aktuellen Ergebnisse aus der Literatur nachfolgend vorgestellt. Als helikal chirales Polymer wurde ein monosubstituiertes Polyacetylen verwendet (Abbildung 2.28). Dabei handelt es sich um ein Copolymer mit einem chiralen Baustein auf Campher-Basis und einem Fluoreszenzemitter (**130**). Die erreichten g_{lum} -Werte lagen bei +0.136 und -0.264. Allerdings wurde das Material nicht in einem OLED-Bauteil verbaut und charakterisiert, sondern nur die Emission in Lösung untersucht. ^[130b] Ein weiterer Ansatz der gleichen Arbeitsgruppe ist das helikal-chirale Polyacetylen **131** als eine Art Filter einzusetzen, sodass ein achiraler Emitter genutzt wird. Dabei soll durch bloße Wechselwirkung des nicht polarisierten Lichts in der Filterschicht CP Licht erzeugt werden. Der Ansatz besitzt einen gewissen Charme, da durch den Einsatz unterschiedlicher etablierter Emitter das gesamte Farbspektrum abgedeckt werden kann. Auch zeigten sich einige interessante Zusammenhänge zwischen dem Circular dichroismus (CD) des Materials und der Generierung von CP-Licht. Zum einen hängt die Größe des g_{lum} -Werts von der Intensität des CD-Signals ab. Zum anderen lässt sich CP-Licht nur in dem Überlappungsbereich von CD-Spektrum und Photolumineszenz-Spektrum erzeugen. ^[130c] Ob diese Zusammenhänge allerdings für alle Ansätze zur Generierung von CP-Licht gelten ist noch nicht abschließend untersucht. Es existieren auch Ansätze, um aus dem CD-Effekt eines Materials auf die Intensität des CP-Lichts zu schließen und daraus letztlich eine gewisse Vorhersage zu treffen. ^[130a] Dies ist jedoch sehr schwer, da nach der Generierung von CP-Licht im OLED-Bauteil noch weitere Effekte Einfluss auf das Licht nehmen. So spielt die Reflektion im Bauteil eine Rolle, da sich dabei der Drehsinn des Lichts invertiert. Auch haben einige Untersuchungen gezeigt, dass die Schichtdicke einen entscheidenden Einfluss hat und die Lage der Emissionsschicht im Bauteil von Bedeutung ist. ^[127]

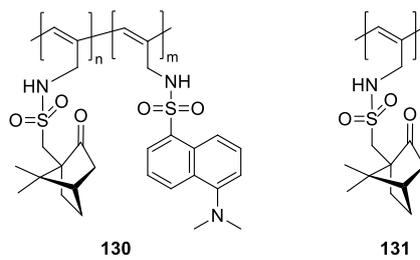


Abbildung 2.28: CP-OLED-Materialien auf Basis helikal-chiraler Poly(acetylene).^[130c]

Die verschiedenen Beispiele zeigen, dass die aktuellen Ergebnisse noch sehr unbefriedigend sind, weshalb im Bereich der CP-OLED noch viel Forschungspotential liegt. Da im AK REGGELIN eine sehr große Expertise im Bereich der helikal-chiralen Poly(isonitrile) und Poly(acetylene) vorhanden ist, ist ein Bestandteil dieser Arbeit die Entwicklung einer CP-OLED auf Basis eines Poly(isonitrils).

Neben den verschiedenen OLED-Materialien spielen auch die Verfahren zur Herstellung der OLED-Bauteile für die Ziele dieser Arbeit eine Rolle, daher werden im nächsten Abschnitt die verschiedenen Techniken der OLED-Fertigung näher beleuchtet.

2.4. OLED-Fertigung

Aktuelle Hochleistungs-OLEDs bestehen, wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, aus einer Vielzahl von Schichten unterschiedlicher Funktionsmaterialien. Für eine OLED mit möglichst hoher Effizienz und langer Lebensdauer müssen diese Schichten möglichst definiert und ohne Fehlstellen aufgebracht werden. Dabei lassen sich die Verarbeitungsverfahren in zwei Bereiche aufteilen. Zum einen die trockenen Verfahren, bei denen das Material im Vakuum sublimiert und auf einem Substrat wieder abgeschieden wird, zum anderen nasse Verfahren, bei denen das Material gelöst und mittels einem Beschichtungs- bzw. Druckverfahren verarbeitet wird. Nicht alle zuvor vorgestellten Materialien sind für beide Varianten geeignet. Bei der Vakuumsublimation ist das Molekulargewicht ein begrenzender Faktor, so können in der Regel nur Verbindungen mit einem Molekulargewicht von bis zu 1000 g/mol damit verarbeitet werden.^[133] Auch müssen die Materialien die thermische Belastung überstehen ohne sich dabei zu zersetzen. Ein Vorteil der Vakuumbeschichtung (engl. *vacuum thermal evaporation*, VTE) ist, dass durch die Sublimation die Materialien frei von Verunreinigungen abgeschieden werden. Auch lassen sich die verschiedenen Schichten ohne Vermischung nacheinander aufbringen. Dies hat einen positiven Einfluss auf die Effizienz und Lebensdauer der OLEDs. Allerdings wird die VTE auch mit zunehmender Substratgröße sehr teuer. Dies liegt darin begründet, dass die Kosten mit der Größe der Vakuumkammer deutlich ansteigen und auch der Materialverbrauch sehr stark zunimmt.^[133-134] Für die Beschichtung im Vakuum haben sich mit der Zeit verschiedene Verfahren entwickelt, die vor allem den Materialeinsatz optimieren sollten. An dieser Stelle wird nur die organische Dampfphasenabscheidung (engl. *organic vapor phase deposition*, OVPD) vorgestellt, die eine Weiterentwicklung der VTE darstellt. Für einen Überblick über weitere Verfahren wird auf die entsprechende Literatur^[133, 135] verwiesen. Bei der OVPD wird in einer beheizten Vakuumkammer das organische Material in die Gasphase überführt. Mittels eines inerten Trägergases wird das Material in Richtung des gekühlten Substrats transportiert und dort wieder abgeschieden. Über die Prozessparameter wie Temperatur und Gasstrom lässt sich die Morphologie der Schichten einstellen. Im Vergleich zur VTE lässt sich durch die OVPD mit gut eingestellten Parametern der Materialverbrauch um bis zu 40 % verringern. Dies stellt eine signifikante Optimierung dar, die allein durch den Transport mittels Trägergas erreicht wird. Da in OLED-Bauteilen die einzelnen Pixel der RGB-Matrix aus drei verschiedenen Farben bestehen, müssen diese einzeln aufgedampft werden. Dies wird mittels einer sogenannten Schattenmatrix realisiert. Diese besitzt Aussparungen innerhalb dieser das Material abgeschieden und die restliche Fläche abgedeckt wird. So kann jeder Farbpixel separat aufgebaut werden.^[133, 136] In Abbildung 2.29 ist die OVPD schematisch dargestellt. Eine Weiterentwicklung der OVPD ist der organische Dampfstrahl Druck (engl. *organic vapor jet printing*, OVJP). Damit wird versucht vor allem die Limitierung durch die Schattenmaske zu umgehen. Die Details des Verfahrens können der Literatur^[137] entnommen werden.

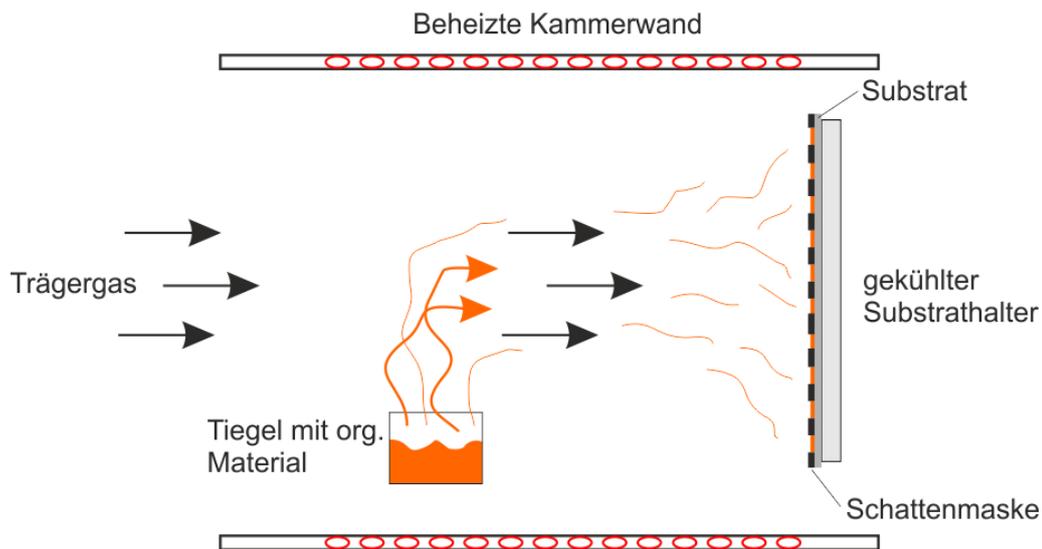


Abbildung 2.29: Organische Dampfphasenabscheidung zur Herstellung von definierten Schichten in der OLED-Produktion. Abbildung angelehnt an BISWAS *et al.*^[133]

Um letztlich günstige polymere Materialien verarbeiten zu können und großflächige Substrate günstig herzustellen, führt kein Weg an der Verarbeitung der Materialien aus Lösung vorbei. Im Allgemeinen werden bei der Flüssigphasenprozessierung die organischen Materialien in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend mittels einem Druck- oder Beschichtungsverfahren verarbeitet. Es lassen sich großflächige Substrate beschichten ohne kostenintensive Vakuumkammer. Allerdings entstehen durch die Verarbeitung mit einem organischen Lösungsmittel neue Problemstellungen für die Lösungen erarbeitet werden müssen. So kann es beim Aufbringen einer neuen Schicht zum Anlösen der zuvor aufgetragenen Schicht kommen. Dadurch kommt es zur Vermischung der Grenzflächen und im schlimmsten Fall zur kompletten Vermischung der zwei Schichten. Da definierte Grenzflächen für eine effiziente OLED jedoch unabdingbar sind, müssen diese Diffusions- und Vermischungsprozesse verhindert werden. Dafür existieren verschiedene Ansätze:

1. Orthogonale Lösungsmittel-Strategie
2. Abspaltung löslichkeitsvermittelnder Gruppen
3. Immobilisierung der Schichten mittels Organogelatoren
4. Verringerung der Löslichkeit durch Quervernetzung

Die vier Lösungsansätze werden in den nachfolgenden Kapiteln im Detail vorgestellt.^[134, 138]

2.4.1. Orthogonale Lösungsmittel-Strategie

Der Ansatz der orthogonalen Lösungsmittel-Strategie beruht darauf, dass das Lösungsmittel der nachfolgenden Schicht die vorherige Schicht nicht löst. Da die organischen Materialien ohne zusätzliche Funktionalisierung in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Chlorbenzol und ähnlichen Vertretern löslich sind, kommen bei der orthogonalen Lösungsmittel-Strategie Wasser oder niedere, polare Alkohole zum Einsatz. Wichtig ist für eine optimale Ausbildung der Schichten, dass sich das Funktionsmaterial gut löst, was wiederum neue Anforderungen an das Material stellt. Die in Kapitel 2.2 vorgestellten organischen Funktionsmaterialien bestehen in der Regel aus großen aromatischen Systemen. Diese sind jedoch in Wasser oder Alkoholen unlöslich bzw. schlecht löslich. Daher müssen die Funktionsmaterialien, die bei dieser Strategie verwendet werden, mit polaren Substituenten funktionalisiert werden, sodass sie sich in den sehr polaren Lösungsmitteln lösen. Das prominenteste Beispiel für diese Strategie ist das Lochinjektionsmaterial PEDOT:PSS **3**. Die Verarbeitung erfolgt aus einer wässrigen Suspension und es lässt sich problemlos die nächste Schicht mit einem organischen Lösungsmittel auftragen ohne das PEDOT:PSS anzulösen.^[134] Durch Ammonium-substituierte Seitenketten wird auch das blaue emittierende Polyfluoren **132** in sehr polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Methanol, Dimethylformamid (DMF) oder auch Wasser löslich. Die Ammonium-Seitenketten haben jedoch signifikanten Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften des Emitters. Im Vergleich zum neutralen *Precursor* verändert sich das Emissionsspektrum und die Performance verschlechtert sich.^[139] Da die ionenhaltigen Materialien meist eine schlechte Leistungsfähigkeit zeigen, geht der Trend zu ionenfreien Materialien. Ein Beispiel dafür ist das alkohollösliche ETM **134** (TPPO). Die Löslichkeit wird durch die Phosphorsäureester erreicht. TPPO ist sowohl in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Chlorbenzol als auch in Methanol oder Ethanol löslich. Durch den Einsatz von TPPO als ETL verbesserte sich die Performance der OLED-Bauteile, jedoch werden die Bauteile nur mit einer OLED ohne ETL verglichen, was eine Aussage über die generelle Performance von TPPO als ETL schwierig macht.^[140] Ein weiteres Beispiel ist das Amino-funktionalisierte Polyfluoren **133** (PFN-OX), welches als EIL/ETL verwendet wurde. Diese Schichten wurden aus Methanol prozessiert und besitzen über die Oxetan-Funktionalitäten zusätzlich die Möglichkeit zur Quervernetzung. Die OLED-Bauteile mit PFN-OX als EIL zeigten dabei eine gute Performance. Die zusätzliche Quervernetzbarkeit des Materials geht ein Problem an, was die meisten nicht-ionischen Materialien haben. So sind sie meist sowohl in niederen Alkoholen als auch organischen Lösungsmitteln löslich. Dies führt dazu, dass das Auftragen der nächsten Schicht aus einem organischen Lösungsmittel die darunterliegende Schicht wieder anlösen würde. Um das zu verhindern, wird das Material

quervernetzt. Es kombiniert folglich zwei Strategien.^[141] Der Lösungsansatz der Quervernetzung wird in Kapitel 2.4.4 im Detail erklärt.

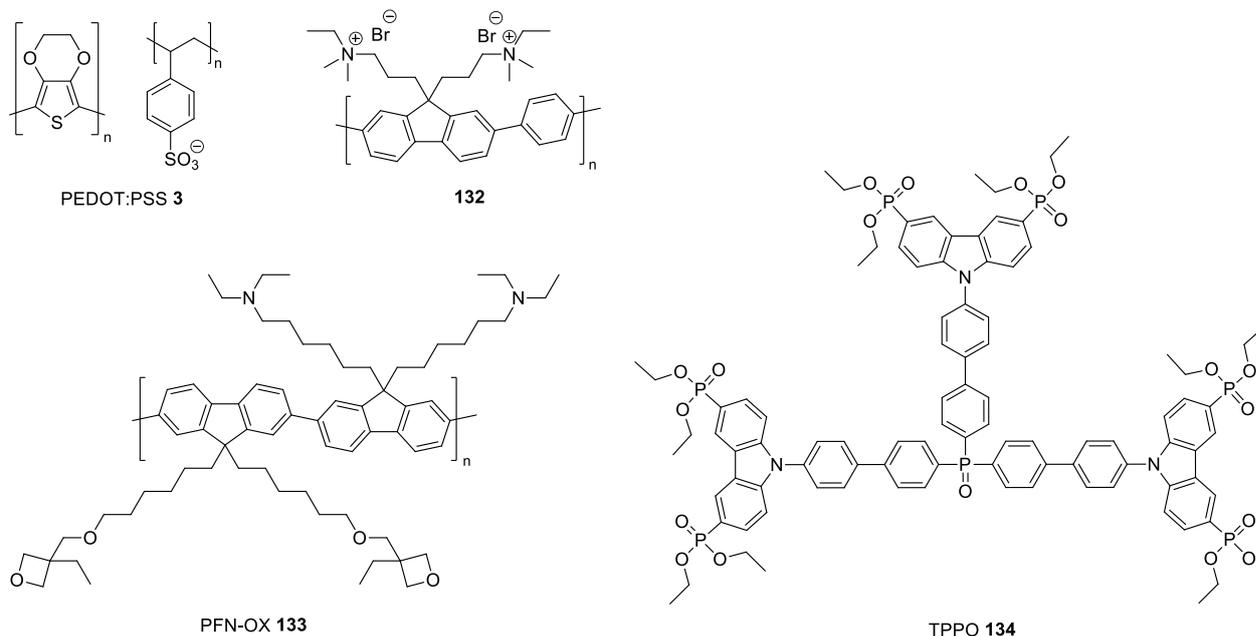
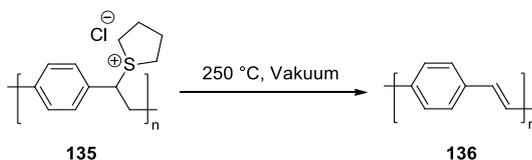


Abbildung 2.30: Auswahl an organischen OLED-Funktionsmaterialien, die in polaren Lösungsmitteln und Wasser löslich sind.

Für einen Überblick über weitere Beispiele wird auf die entsprechenden Review-Artikel^[142] verwiesen.

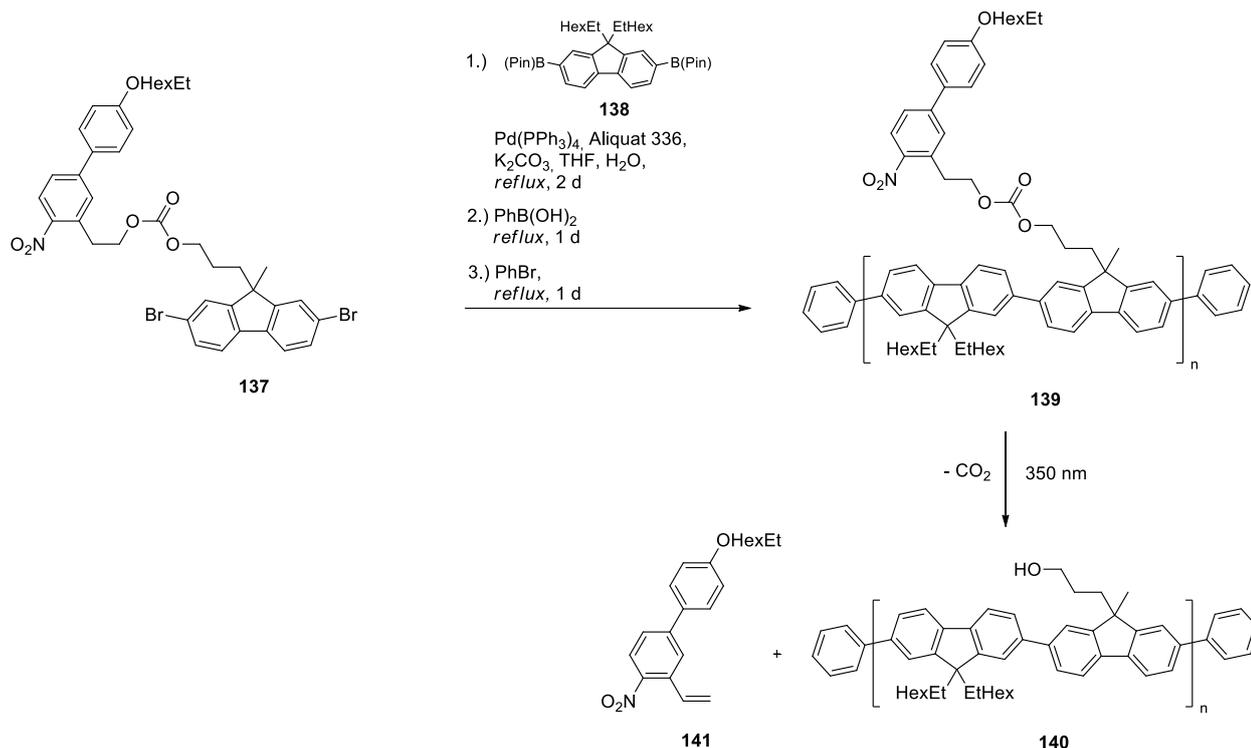
2.4.2. Abspaltung löslichkeitsvermittelnder Gruppen

Neben der Strategie die Löslichkeit der Materialien schon vor der Verarbeitung zu beeinflussen, existieren auch verschiedene Ansätze die Schichten im Nachgang zu verändern, sodass sie lösungsmittelresistent werden. Davon ist eine Strategie, dass das Material abspaltbare löslichkeitsvermittelnde Substituenten trägt. Diese werden nach dem Auftragen der Schichten durch einen äußeren Stimulus abgespalten, sodass das Material unlöslich wird. Nach diesem Prozess kann die nächste Schicht aufgetragen, werden ohne die darunterliegende Schicht wieder zu lösen. Ein prominentes Beispiel ist die PPV-Precursor Route (siehe Schema 2.5). Dabei wird ausgehend von einem löslichen Vorläuferpolymer **135** durch thermische Energie der Sulfonium-Substituent abgespalten. Das erhaltene PPV **136** ist nach der thermischen Behandlung unlöslich und es kann die nächste Schicht aufgebracht werden.^[5, 134]



Schema 2.5: Precursor-Route zur Herstellung unlöslicher PPV-Filme.^[5]

Es existieren auch Materialien, die durch lichtinduzierte Abspaltungen ihre Löslichkeit herabsetzen. Ein Beispiel dafür ist das in einer Seitenkette über eine Carbonatgruppe mit einem o-Nitrophenethyl-Chromophor funktionalisiertes Polyfluoren **139**. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht wird der Chromophor abgespalten. Dabei entsteht das Nitrostyrol **141** und durch Decarboxylierung der polymere Alkohol **140**. Durch die neu entstandene Alkoholgruppe wird die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln verringert. Weitergehende Untersuchungen in einem OLED-Bauteil wurden nicht durchgeführt.^[143]



Schema 2.6: Verringerung der Löslichkeit durch photolytische Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines o-Nitrophenethyls.^[143]

Die wesentliche Herausforderung der Strategie stellt meist die Synthese dar. Die labilen Gruppen dürfen sich nicht schon vorzeitig abspalten, was bei den Reaktionsbedingungen der gewählten Synthesewege berücksichtigt werden muss. Auch beanspruchen die harschen Reaktionsbedingungen der Abspaltung die Morphologie der Filme, was wiederum einen negativen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften haben kann. Die Entfernung der Abspaltungsprodukte ist eine weitere Herausforderung der Strategie, da die niedermolekularen Verbindungen nicht im Film verbleiben sollten, um negative Auswirkungen zu vermeiden. Das sind in Summe sehr viele komplexe Probleme, weshalb diese Strategie nicht sehr ökonomisch ist.

2.4.3. Organogelatoren zur Immobilisierung von Lösungsmittel- und/oder Funktionsmolekülen

Ein völlig neuartiger Ansatz unlösliche Schichten in der organischen Elektronik zu erzeugen ist der Einsatz sogenannter Organogelatoren. Dabei handelt es sich um niedermolekulare organische Moleküle, die abhängig von äußeren Stimuli (pH-Wert, Scherkräfte, Ultraschall oder Temperatur) reversibel Lösungsmittel vergelen können. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie nur in geringen Konzentrationen zugesetzt werden müssen. Der Einsatz in der organischen Elektronik ist für dieses System in der Literatur noch nicht beschrieben, jedoch hat sich F. HARTMANN im Rahmen seiner Dissertation im Arbeitskreis REGGELIN mit diesem Thema beschäftigt, weshalb dieses an dieser Stelle kurz beschrieben wird.^[144]

Organogelatoren basieren auf den unterschiedlichsten Verbindungen. In der Literatur^[145] werden eine Vielzahl von Molekülen beschrieben, die unterschiedliche Lösungsmittel vergelen können. Es sollen an dieser Stelle jedoch drei Beispiele genügen. Zum einen die auf D-Mannitol basierenden Moleküle **142** und **143**. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie unpolare Lösungsmittel wie Alkane oder Cycloalkane sehr effektiv vergelen bei einer kritischen Gelatorkonzentration von 0.2 wt-%.^[146]

Ein weiteres Beispiel ist das Glutaminsäurediamid **144**. Der Gelator kann 40 verschiedene Lösungsmittel vergelen und erzeugt dabei in den meisten Fällen transparente Gele, was für eine Anwendung im optoelektronischen Bereich sehr vielversprechend ist. Auch kann der Gelator mit anderen organischen Verbindungen stabile Co-Gele ausbilden. Mit einem in der organischen Elektronik gängigen Emitter Alq₃ war es möglich dies zu demonstrieren.^[147]

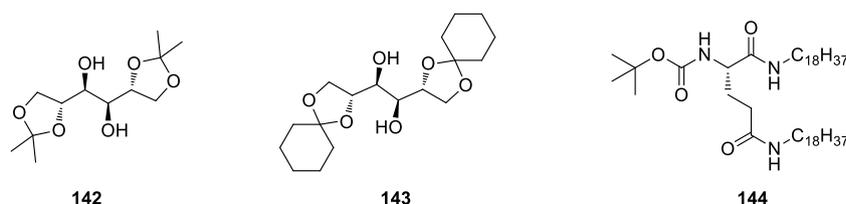


Abbildung 2.31: Organogelatoren zur Immobilisierung von organischen Lösungsmitteln.^[146-147]

Für ein vertiefendes Verständnis der Gelatoren wird auf weiterführende Literatur^[145-147] verwiesen.

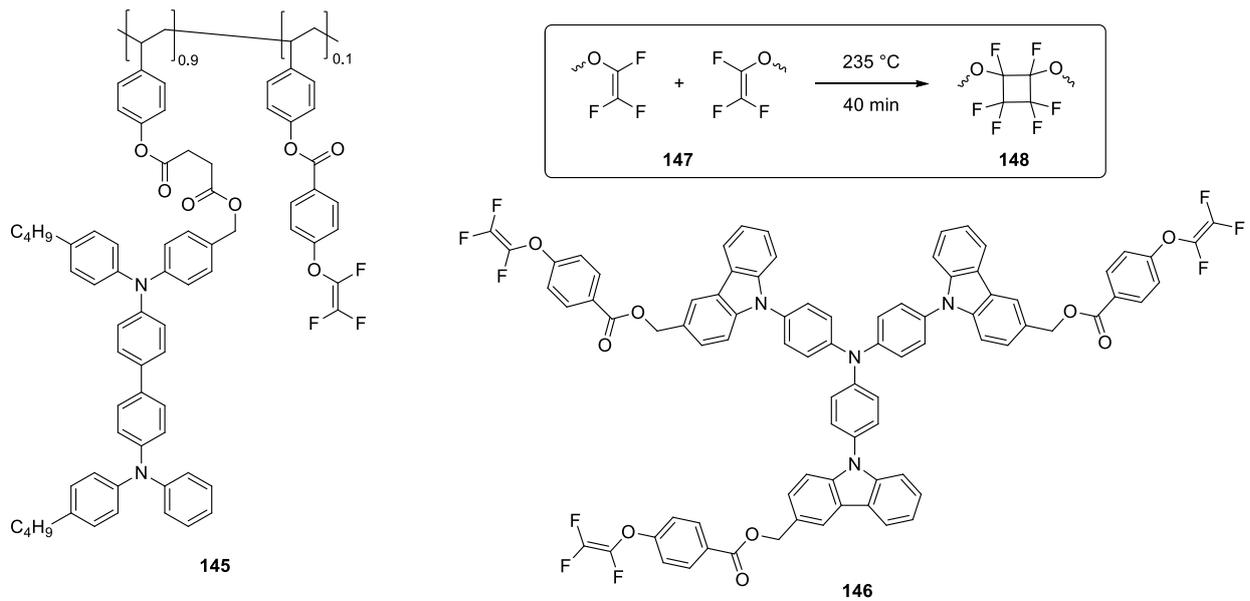
F. HARTMANN ist es im Rahmen seiner Dissertation gelungen in Zusammenarbeit mit T. RÖDLMEIER vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) ein OLED-Bauteil zu realisieren, was erstmals einen Organogelator zum Vergelen einer Funktionsschicht nutzt. Als Emittermaterial wurde Superyellow **31** zusammen mit dem Organogelator **144** verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass der Ansatz der Organogelatoren zwar prinzipiell im OLED-Bereich funktioniert, jedoch der Organogelator einen negativen Einfluss auf die Bauteilperformance, in Abhängigkeit von der Konzentration, hat. Es sind jedoch noch weiterführende Untersuchungen durchzuführen, um feststellen zu können, ob die

Leistungseinbußen generell auftreten. Dafür ist vor allem die Untersuchung an einem niedermolekularen Emitter sinnvoll, da dieser möglicherweise anders mit dem Organogel wechselwirkt. Wie viel Potential in den Organogelatoren für den OLED-Bereich steckt, müssen weitere Arbeiten zeigen.

2.4.4. Verringerung der Löslichkeit durch Quervernetzung

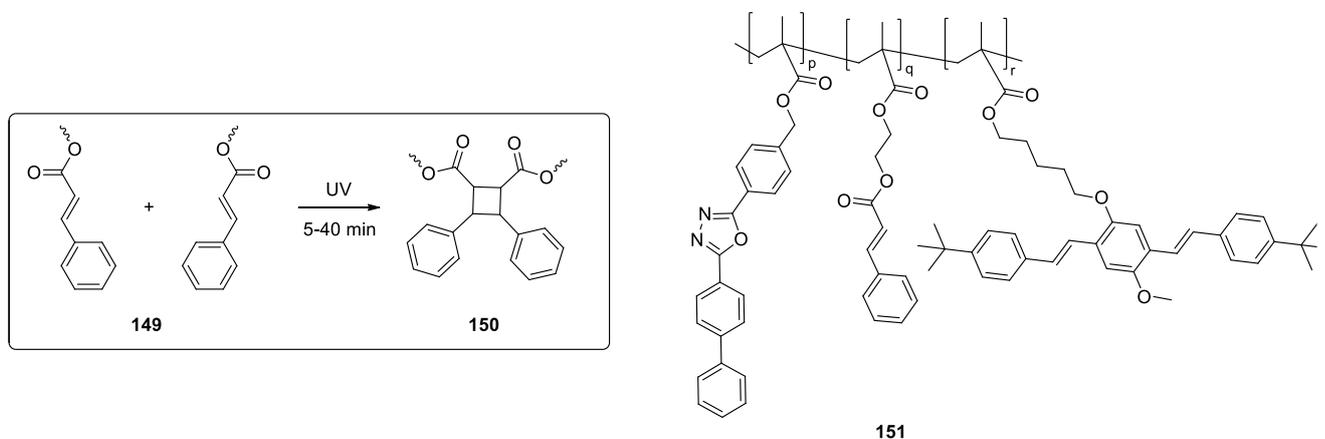
Als letztes Konzept der Postprozessierung wird die Quervernetzung vorgestellt. Dabei sind die Funktionsmaterialien mit reaktiven Gruppen versehen, welche nach dem Aufbringen der Schicht durch einen Stimulus zur Reaktion gebracht werden. Dabei ist zu unterscheiden zwischen Dimerisierungsreaktionen und Polymerisationen. Es können bei diesem Konzept sowohl niedermolekulare als auch polymere Funktionsmaterialien eingesetzt werden. Der Quervernetzungsgrad lässt sich dabei durch die Anzahl an reaktiven Substituenten sehr gut einstellen. Die Quervernetzung sollte möglichst dazu führen, dass die prozessierten Schichten quantitativ unlöslich werden. Der Einsatz in der organischen Elektronik stellt jedoch noch weitere Anforderungen an die Verfahren. So müssen die reaktiven Gruppen die Reaktionsbedingungen der gängigen Reaktionssequenzen in der organischen Elektronik überstehen ohne vorzeitig schon zu polymerisieren oder zu dimerisieren. Auch darf der Volumenschrumpf der Quervernetzung nicht zu groß ausfallen, da dies eine mechanische Belastung für die Schicht darstellt und negativen Einfluss auf die Lebensdauer der OLED hat. Die elektronischen und optischen Eigenschaften der Schicht sollten durch den Quervernetzungsprozess auch nicht negativ beeinflusst werden. Falls Initiatoren bzw. Katalysatoren für die Quervernetzung benötigt werden, sollte deren Einsatz möglichst keinen Einfluss auf die Performance der OLED haben. Auch mögliche Nebenprodukte sollten die Leistungsfähigkeit nicht beeinträchtigen.^[134]

Für die Quervernetzung steht eine ganze Bandbreite an Reaktionen zur Verfügung, die ihre Vor- und Nachteile besitzen. Angefangen bei Dimerisierungsreaktionen wie der [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition. Für beide Cycloadditionen existieren unterschiedliche Molekülsysteme. So unterlaufen Trifluorvinylether (TFVE) bei ca. 200 °C eine thermisch aktivierte [2+2]-Cycloaddition. Die größte Herausforderung ist die Stabilität der Funktionsmaterialien bei solch hohen Temperaturen. Da es sich um eine Dimerisierung handelt muss eine niedermolekulare Verbindung mindestens drei TFVE-Substituenten tragen um eine ausreichende Quervernetzung zu gewährleisten. Im OLED-Bereich wurden sowohl Polymere als auch niedermolekulare Verbindung mit TFVE quervernetzt. NIU *et al.* entwickelten zwei Lochtransportmaterialien, zum einen ein Polystyrol-Copolymer mit verschiedenen Seitenketten **145** und zum anderen ein dendrimeres Carbazol-Derivat **146**. Beide Materialien wurden auch eingesetzt um flüssigphasen-prozessierte Schichten zu erhalten und zeigten dabei eine sehr gute Lösungsmittelresistenz (siehe Schema 2.7).^[138, 148]



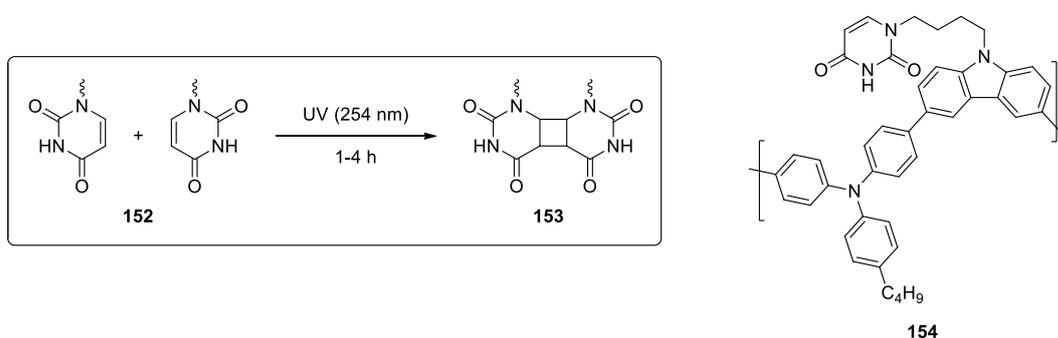
Schema 2.7 [2+2]-Cycloaddition der Trifluorvinylether mit zwei Beispielen aus dem OLED-Bereich.^[138, 148]

Auch Zimtsäureester können als Quervernetzer eingesetzt werden, da sie unter UV-Belichtung eine [2+2]-Cycloaddition durchlaufen. Es existieren jedoch nur Beispiele für Polymere mit Quervernetzern in der Seitenkette wie das Copolymer **151**, welches aus drei verschiedenen Methacrylaten aufgebaut ist (siehe Schema 2.8). Bei den drei Bausteinen handelt es sich um einen Zimtsäureester als Quervernetzer, ein Oxadiazol-Derivat als Elektronenleiter und ein Distyrolbenzol als Emitter. Das Material wurde mittels Rotationsbeschichtung verarbeitet und durch UV-Belichtung quervernetzt. Da nicht nur die Absorption des Quervernetzers abnahm, sondern auch die des Emitters, deutet dies daraufhin, dass der Emitter unter UV-Belichtung Schaden nimmt. Ein OLED-Bauteil auf Basis des Polymers zeigte auch nur eine sehr schlechte Effizienz. Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass die Bedingungen der UV-Belichtung entscheidend sind, um negative Einflüsse auf das Funktionsmaterial zu verhindern.^[138, 149]



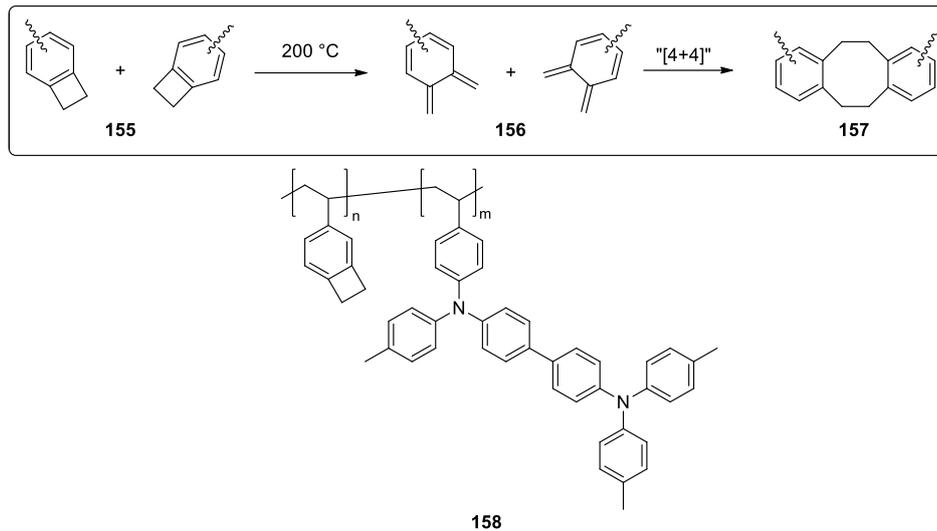
Schema 2.8: UV-induzierte Quervernetzung der Zimtsäureester.^[138, 149]

Eine weitere UV-induzierte Quervernetzungsreaktion ist die [2+2]-Cycloaddition von Uracil-Substituenten (siehe Schema 2.9). Diese wurden ebenfalls zur Quervernetzung polymerer Materialien eingesetzt. Für eine vollständige Quervernetzung ist eine UV-Bestrahlung von mindestens einer Stunde nötig, was für eine mögliche industrielle Anwendung eine sehr lange Zeitspanne darstellt. Die optoelektronischen Eigenschaften des Lochleitermaterials **154** werden jedoch während der Quervernetzung nicht negativ beeinflusst. Auch lässt sich keine Volumenkontraktion durch die Quervernetzung feststellen, wodurch Filme mit sehr glatter Oberfläche erhalten werden. Die Lösungsmittelresistenz der Filme ist gegenüber Chlorbenzol außerdem sehr gut. Verschiedene OLED-Bauteile waren sehr effizient, was zeigt, dass in diesem System sehr viel Potential steckt.^[150]



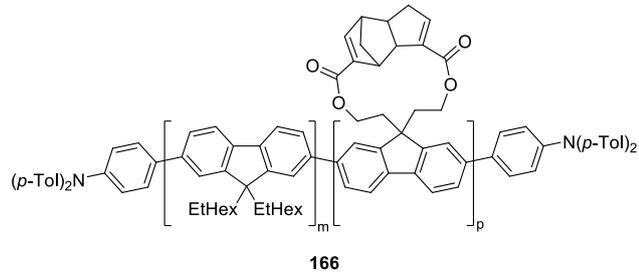
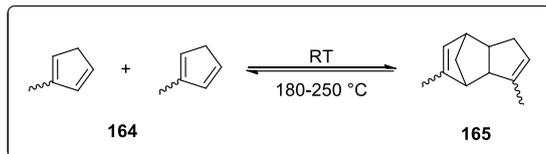
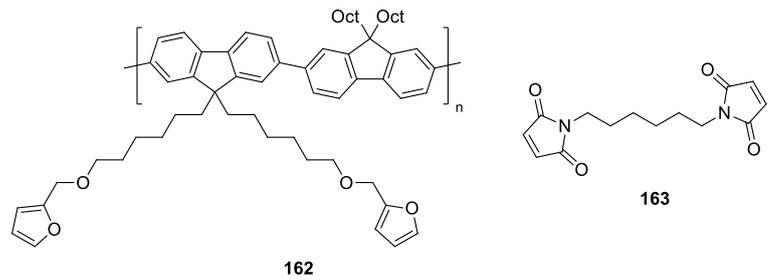
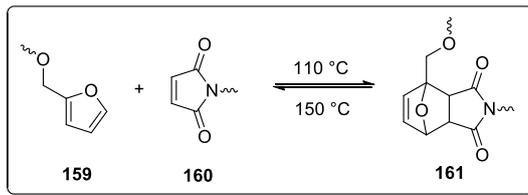
Schema 2.9: [2+2]-Cycloaddition von Uracil-Substituenten.^[150]

Eine weitere thermisch induzierte Dimerisierungsreaktion ist die Reaktion von Benzocyclobutenen **155** (BCB). Der Cyclobutenring öffnet sich bei Temperaturen von ca. 200 °C und dimerisiert zu einem Dibenzocyclooctadienring **157**. Als Beispiel dient ein Polystyrolcopolymer **158**, welches ein BCB und ein Lochleiter in der Seitenkette trägt (siehe Schema 2.9). Um einen in Chloroform unlöslichen Film zu erhalten, muss dieser vier Stunden lang auf ca. 200 °C erhitzt werden. Auch nach dem Quervernetzen sind die Filme noch hinsichtlich der Morphologie von sehr guter Qualität. Zudem zeigten die OLED-Bauteile nach dem Quervernetzen sogar eine bessere Performance als ohne Quervernetzung.^[138, 148]



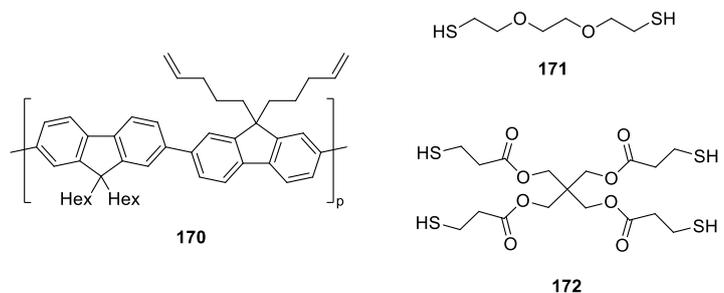
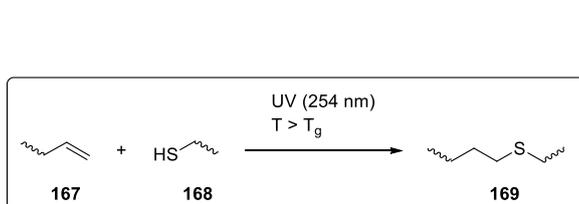
Schema 2.10: Thermisch-induzierte Quervernetzung von Benzocyclobutenen.^[138, 148]

Auch die DIELS-ALDER-Reaktion wird zur Quervernetzung in der organischen Elektronik eingesetzt. Das erste Beispiel ist die Reaktion zwischen einem Maleimid und einem Furan. Dabei läuft die Hinreaktion bei einer Temperatur von 110 °C ab und die als Retro-DIELS-ALDER bezeichnete Rückreaktion bei 150 °C. Diese Rückreaktion liegt somit noch oberhalb der Betriebstemperatur im OLED-Bauteil. Eingesetzt wurde die Vernetzungsreaktion bei einem Host-Material für einen Phosphoreszenzemitter. Dabei wurde ein mit Furan-Einheiten funktionalisiertes Polyfluoren **162** in Verbindung mit dem Bismaleimid **163** als Vernetzer eingesetzt (siehe Schema 2.11). Nach der Quervernetzung werden lösungsmittelresistente Filme von sehr guter Qualität erhalten. Die optoelektronischen Eigenschaften werden nicht negativ beeinflusst und die Mehrschicht-Bauteile zeigten eine gute Performance.^[151] Ein weiteres Beispiel ist die Dimerisierung von Cyclopentadien **164**. Dabei wurde ein Polyfluoren **166** schon mit dem DIELS-ALDER-Addukt versehen, sodass beim Erhitzen sich zwei Cyclopentadien Substituenten bilden (siehe Schema 2.11). Diese können dann auch mit Substituenten anderer Polymerketten reagieren was letztlich zur Quervernetzung führt. Die Filme müssen für eine vollständige Reaktion zehn Minuten auf 180 °C erhitzt werden. Der ideale Anteil an Quervernetzer im Polymer lag bei 10 %. Die erhaltenen Filme zeigten eine sehr gute Lösungsmittelresistenz. Nach der Quervernetzung steigerte sich die Performance der OLED-Bauteile nochmal. Ein Nachteil aus synthetischer Sicht bringt jedoch das System des Makrozyklus mit sich. So liegt bei der zweifachen Veresterung zum Makrozyklus **166** die Ausbeute bei nur 2.1 %.^[152]



Schema 2.11: DIELS-ALDER Quervernetzungen von Furan und Maleimid sowie Cyclopentadien.^[138, 151-152]

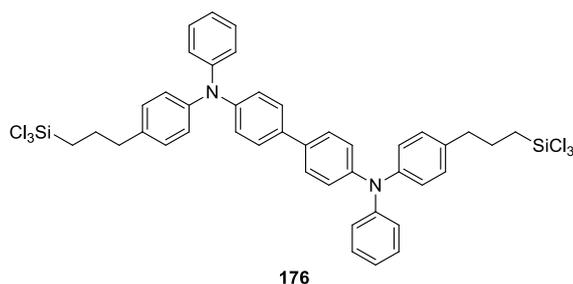
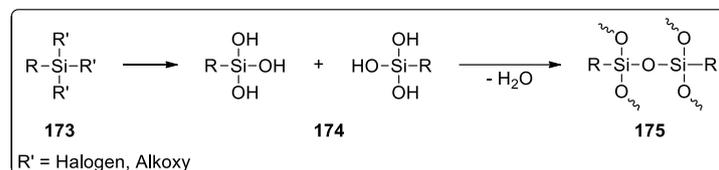
Als letzte Dimerisierungsreaktion wird die Thiol-En-Reaktion vorgestellt. Dabei reagiert unter UV-Belichtung ein Thiol **168** mit einem Vinyl-Rest **167** zum Thioether **169** (siehe Schema 2.12). Einsatz hat das System bei einem Vinyl-funktionalisierten Polyfluoren **170** gefunden. Als Thiole wurden das bifunktionale Thiol **171** oder das Dendrimer-Derivat **172** eingesetzt. Zur Quervernetzung wurden die Filme oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur erhitzt und für zwei Minuten mit UV-Strahlung belichtet. Die Lösungsmittelresistenz sowie Eigenschaften in einem OLED-Bauteil wurden nicht untersucht.^[153]



Schema 2.12: Thiol-En Quervernetzungsreaktion.^[153]

Neben den zuvor vorgestellten Dimerisierungsreaktionen finden auch verschiedene Polymerisationen Einsatz in der Quervernetzung. Als erstes Beispiel soll die Polykondensation von Siloxanen erwähnt werden. Dabei entstehen durch Hydrolyse eines Halogen- oder Alkoxyasilans **173** die entsprechenden Silanole **174**, welche dann durch Kondensationen zum Siloxan **175** reagieren (siehe Schema 2.13). Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab und als Feuchtigkeitsquelle genügt Raumluft. Ein großer Nachteil sind jedoch das frei werdende Wasser und die Nebenprodukte der Hydrolyse (Alkohole oder Säuren). Wenn diese als Verunreinigung im Film verbleiben hat dies einen negativen Einfluss auf die

elektronischen Eigenschaften. YAN *et al.* haben ein Elektronenblockiermaterial **176** realisiert, welches zwei Trichlorsilyl-Substituenten zur Quervernetzung trägt. Nach dem Aufbringen der Schicht, war diese nach wenigen Sekunden an Luft unlöslich. Die Performance eines OLED-Bauteils mit dieser Elektronenblockierschicht zeigte sich als sehr gut.^[138, 154]



Schema 2.13: Kondensation von Halogen bzw. Alkoxysilanen zum Siloxan.^[138, 154]

Auch die radikalische Polymerisation von Styrolen oder Acrylaten wurde in der organischen Elektronik zur Quervernetzung eingesetzt. Dabei wurden sowohl niedermolekulare Verbindungen als auch Polymere quervernetzt. Um ein dreidimensionales Netzwerk zu erhalten, müssen mindestens zwei polymerisierbare Substituenten vorhanden sein. Der Vorteil gegenüber der Siloxan-Vernetzung liegt darin, dass keine Nebenprodukte frei werden und auch keine weiteren Reagenzien benötigt werden. Das verwendete Funktionsmaterial muss jedoch bei der Quervernetzungstemperatur thermisch stabil sein und unreaktiv gegenüber der wachsenden Polymerkette. Ein Beispiel für eine Quervernetzung auf Styrol-Basis ist das Triphenylamin-Derivat **177** (siehe Abbildung 2.32). Durch Quervernetzung bei 180 °C für 30 Minuten konnten vollständig unlösliche Filme von sehr guter Qualität erhalten werden. Auch die OLED-Bauteile zeigten eine gute Performance.^[155]

Auch Acrylate lassen sich zur Quervernetzung nutzen, allerdings wird dafür ein photochemischer oder thermischer Initiator benötigt. DU *et al.* haben einen Acrylat-funktionalisierten Alq₃ Emitter **178** genutzt, um durch Quervernetzung die Kristallisation des Alq₃ zu verhindern. Thermische Untersuchungen zeigten, dass die hergestellten Filme keine Kristallisation des Alq₃ aufwiesen.^[156]

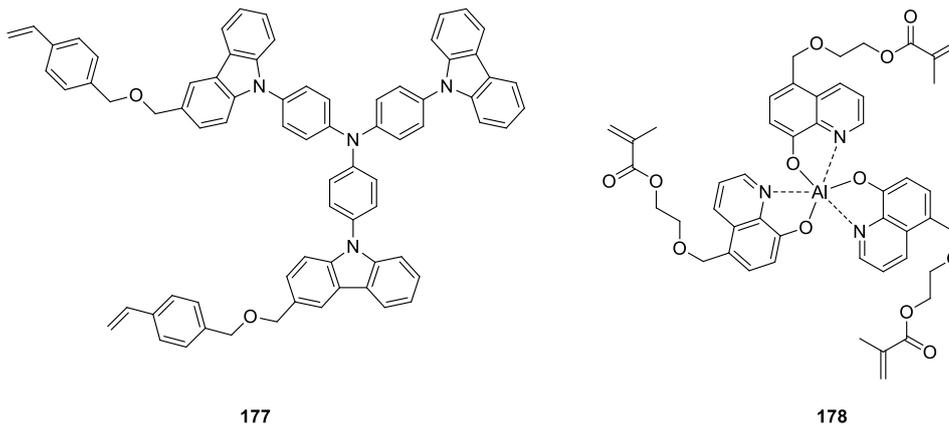
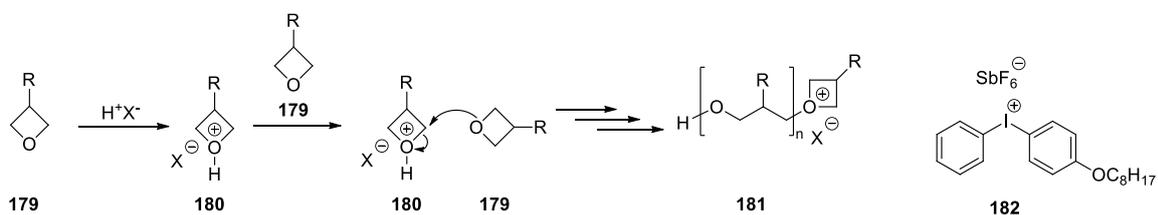


Abbildung 2.32: Quervernetzbare Funktionsmaterialien auf Styrol- bzw. Acrylat-Basis. [155-156]

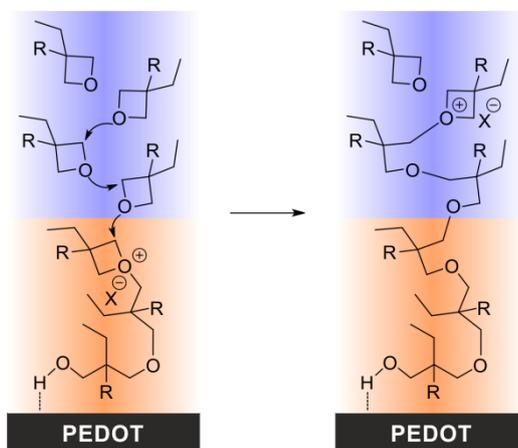
Die ring-öffnende Polymerisation von Oxetanen ist bis jetzt die erfolgreichste Methode zur Quervernetzung im OLED-Bereich. Dafür gibt es mehrere Gründe. Zum einen ist die Funktionalisierung gängiger OLED-Materialien sehr einfach zu realisieren, zum anderen sind die Oxetane unter stark basischen Bedingungen stabil. Dies ist von großer Bedeutung, da Übergangsmetallkatalysierte-Kreuzkupplungen meist Bestandteil des Synthesewegs sind und diese in der Regel unter stark basischen Bedingungen durchgeführt werden. Ein weiterer Punkt ist der sehr geringe Volumenschwund bei der Polymerisation (< 5 %). Dadurch ist die mechanische Belastung der Filme sehr gering und es werden Fehlstellen wie Risse vermieden. Die Polymerisation der Oxetane wird durch eine sogenannte Photosäure gestartet. ein Beispiel für eine Photosäure ist 4-Octyloxydiphenyliodoniumhexafluoroantimonat (OPPI) **182**. Diese erzeugt ein Proton, welches das Sauerstoffatom des Oxetans protoniert. Im nächsten Schritt greift ein weiteres Oxetan das benachbarte Kohlenstoffatom an und öffnet so den Ring. Durch die Reaktion mit weiteren Oxetanen entsteht das Polymernetzwerk. Der Mechanismus ist in Schema 2.14 dargestellt.^[39]



Schema 2.14: Mechanismus der ring-öffnenden Polymerisation des Oxetans mit der Photosäure OPPI.^[134]

Arbeiten von MEERHOLZ *et al.* zeigten noch eine weitere Möglichkeit die Polymerisation zu initiieren. So wurden die Sulfonsäure-Gruppen des Lochinjektionsmaterials PEDOT:PSS genutzt anstelle einer Photosäure. So startete die Polymerisation nach dem Rotationsbeschichten durch anschließendes Erhitzen ausgehend von der PEDOT:PSS-Schicht und da es sich um eine lebende anionische

Polymerisation handelt, war es möglich die nachfolgende Schicht auch ohne Einsatz einer Photosäure zu vernetzen. Beispielhaft ist dies in Schema 2.15 dargestellt. Der Ansatz hat den Vorteil, dass auf den Zusatz der Photosäure verzichtet und damit ein möglicher negativer Einfluss auf das OLED-Bauteil zu vermieden werden kann.^[138, 157]



Schema 2.15: Schicht für Schicht Quervernetzung der Oxetane durch PEDOT:PSS. Schema angelehnt an MEERHOLZ *et al.*^[157]

Die Quervernetzung mittels Oxetanen wird sowohl bei polymeren Materialien als auch niedermolekularen Verbindungen eingesetzt. So wurde von MEERHOLZ *et al.* das Lochleitermaterial auf Basis eines Bis(diarylamino)biphenyl mit zwei quervernetzbaaren Oxetan-Substituenten (**183-185**) funktionalisiert. Diese Materialien wurden in OLED-Bauteilen mit einem Triplettmitter eingesetzt und konnten vollständig aus Lösung prozessiert werden. Die OLEDs zeigten auch eine sehr gute Performance im Vergleich zu Bauteilen, welche mittels Vakuumaufdampfen hergestellt wurden.^[134, 138, 158] Als polymere Materialien wurden von BACHER *et al.* Copolymere auf Polystyrol-Basis (**186-187**) hergestellt. Auch diese trugen das Lochleitermaterial auf Bis(diarylamino)biphenyl-Basis in der Seitenkette. Die Oxetanfunktionalität wurde als Comonomer eingesetzt, sodass ein statistisches Copolymer entstand. Zur vollständigen Quervernetzung musste der Film bei 100 °C thermisch nachbereitet werden, nachdem die Polymerisation mittels Photosäure gestartet wurde. Es wurden Filme von guter Qualität erhalten, allerdings war die Leitfähigkeit geringer als beim niedermolekularen Vergleichsmaterial. Eine mögliche Erklärung dafür kann darin liegen, dass der Anteil an halbleitendem Material geringer ist durch die „Verdünnung“ durch das Polymerrückgrat und das Oxetan-Comonomer.^[138, 159]

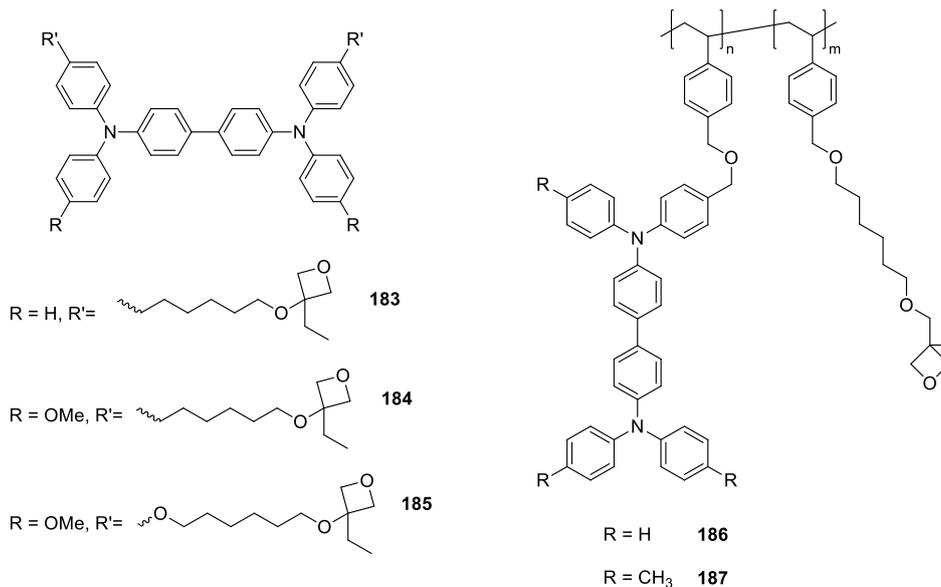


Abbildung 2.33: Quervernetzbare Funktionsmaterialien auf Oxetan-Basis. [134, 138, 158-159]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass vor allem Quervernetzungsverfahren im Bereich der organischen Elektronik interessant sind, die sowohl ohne Zusätze auskommen als auch unter milden Bedingungen ablaufen. Auf Basis davon wurden zwei Quervernetzungsverfahren ausgewählt, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kommen. Bei den Dimerisierungsreaktionen fiel die Entscheidung auf die DIELS-ALDER-Reaktion zwischen einem Furan und einem Maleimid, da diese schon bei relativ niedrigen Temperaturen abläuft. Die Quervernetzung auf Oxetan-Basis wurde als zweite Variante ausgewählt, da sie zum einen bei vielen Materialien zur Anwendung kam und zum anderen die Bedingungen auch sehr mild sind.

3. Aufgabenstellung

In der Herstellung von OLEDs mittels Flüssigphasenprozessierung liegt ein großes Potential OLED-Bauteile durch Druckverfahren kostengünstig herstellen zu können. Allerdings ist bis zu diesem Ziel noch einiges an Forschung nötig. Daher hat das Bundesministerium für Bildung und Forschung ein Projekt ins Leben gerufen, das sich mit den verschiedenen Aspekten und Problemstellungen der Flüssigphasenprozessierung in der organischen Elektronik auseinandersetzt. Dabei wurde mit zahlreichen Verbundpartnern an druckbaren organischen Halbleitermaterialien geforscht. Das Verbundprojekt trägt dabei den Namen POESIE.^[160]

Das Ziel dieser Arbeit ist in zwei Teilbereiche unterteilt, welche nachfolgend erläutert werden.

3.1. Teil A: Quervernetzbare Funktionsmaterialien auf Basis von Poly(siloxanen)

Ein Teilprojekt ist die Realisierung von quervernetzbaren Funktionsmaterialien auf Basis von Poly(siloxanen) für die Flüssigphasenprozessierung. Dabei wurde das Poly(siloxan) als Polymerrückgrat gewählt, da Poly(siloxane) gute filmbildende Eigenschaften aufweisen sowie thermisch und chemisch inert sind. Auch hat das Polymerrückgrat keinen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften. Dies sind gute Voraussetzungen für die Anwendung in der organischen Elektronik. Außerdem sind Poly(siloxane) mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen in der Seitenkette und verschiedenen Molekulargewichten kommerziell erhältlich. Um die Funktionsmaterialien auch für die Flüssigphasenprozessierung attraktiv zu gestalten, muss neben den Funktionsmolekülen auch ein Quervernetzer an das Poly(siloxan)rückgrat angebunden werden. Daher besteht die größte Herausforderung darin die Funktionsmoleküle und Quervernetzer so zu modifizieren, dass diese polymeranalog angebunden werden können. Es wäre auch möglich, Monomere mit entsprechenden Quervernetzern und Funktionsmolekülen herzustellen und diese im Anschluss zu polymerisieren. Allerdings ist das Erreichen von hohen Molekulargewichten bei einer Polykondensation sehr schwierig, weshalb der Ansatzpunkt der polymeranalogen Funktionalisierung favorisiert wird. In Abbildung 3.1 ist ein funktionalisiertes Poly(siloxan) schematisch dargestellt.

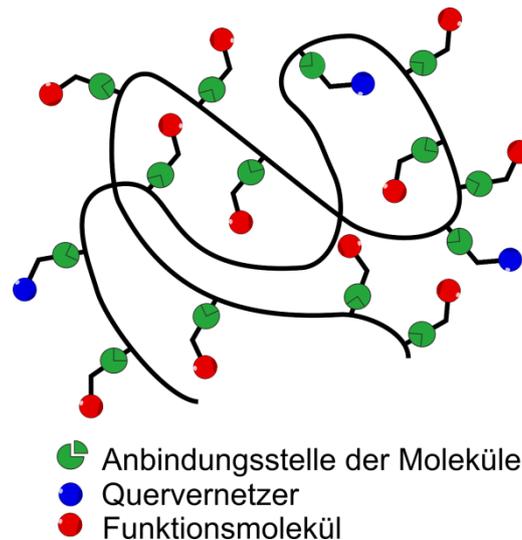


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines funktionalisierten Poly(siloxans).

Nach der synthetischen Realisierung der Materialien müssen diese in Bezug auf ihre thermischen und optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden. Im Idealfall gelingt es ein OLED-Bauteil in Kooperation mit der Arbeitsgruppe MEERHOLZ (Universität zu Köln) zu fertigen und dieses zu charakterisieren.

3.2. Teil B: Helikal-chirale Funktionsmaterialien als Emittiermaterial in einer CP-OLED

Die Generierung von CP-Licht aus einer OLED ist von besonderem Interesse, da die herkömmliche Erzeugung von CP-Licht sehr ineffizient ist. Damit ein Emittier CP-Licht erzeugt, muss dieser sich in einer geordneten Umgebung befinden. Dies soll über die Anbindung an ein helikal-chirales Polymer realisiert werden. Dafür kommen die im Arbeitskreis REGGELIN bekannten Poly(isonitrile) infrage, da sie unter milden Bedingungen polymerisieren und eine stabile helikale Überstruktur bilden. Auch ihre thermische Belastbarkeit zeichnet sie für eine Anwendung in der organischen Elektronik aus. Für eine Flüssigphasenprozessierung müssen auch Quervernetzer an das helikale Rückgrat angebracht werden, um das Vermischen konsekutiver Schichten zu verhindern. Daher müssen die verschiedenen Monomere synthetisiert werden und im Anschluss Copolymere hergestellt werden. In Abbildung 3.2 ist solch ein helikal-chirales Polymer schematisch dargestellt.

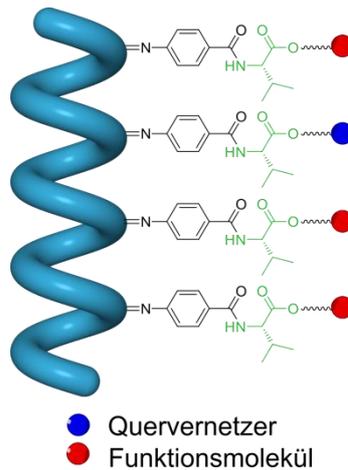


Abbildung 3.2: Darstellung eines funktionalisierten Poly(arylonitrils) mit verschiedenen Substituenten (Funktionsmolekül / Quervernetzer). L-Valin (grün) ist der chirale Induktor der Helix.

Diese Copolymere werden dann in Bezug auf ihre thermischen und optoelektronischen Eigenschaften charakterisiert. Im Optimalfall lässt sich ein Bauteil herstellen, welches auf die Emission von zirkular polarisiertem Licht hin untersucht werden kann. Dies geschieht wieder in Zusammenarbeit mit dem AK MEERHOLZ.

4. Ergebnisse

Für die Funktionalisierung der Polymere wurden verschiedene Struktur motive aus der Literatur ausgewählt. Dabei wurde eine möglichst breite Auswahl an Funktionsmolekülen im OLED-Bereich getroffen. Das Fluoren-Derivat **187** und TPD-Derivat **188** sind als Lochleiter im OLED-Bereich sehr gut charakterisiert und die Synthesen zur Modifizierung dieser Moleküle sind im Arbeitskreis bereits etabliert.^[161] Der Anthracen-Emitter **189** wurde ausgewählt, da er als Fluoreszenzemitter eine gute Performance zeigte und das Anthracengerüst sehr gut zu funktionalisieren ist.^[162] Um auch andere Emitterklassen abzudecken, wurde der TADF-Emitter **64** als Strukturmotiv ausgewählt. Ein Grund für die Auswahl dieses Emitters war die sehr gute Möglichkeit über den Phenylring (blau) das Molekül so zu funktionalisieren, dass es möglich ist es an das Polymerrückgrat anzubinden.^[163] Die ausgewählten Struktur motive sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

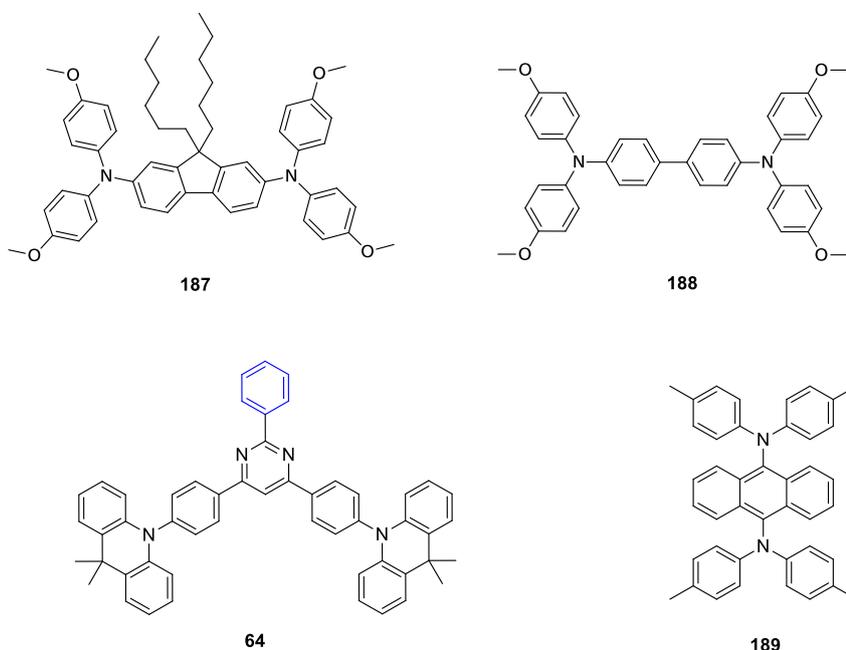


Abbildung 4.1: Verschiedene Struktur motive der Funktionsmoleküle: Lochleiter auf Fluoren- und TPD-Basis (**187** und **188**), TADF-Emitter **64** sowie ein Fluoreszenzemitter auf Anthracen-Basis **189**.

Für die Quervernetzung der Polymere wurden zwei Strategien ausgewählt. Zum einen die Oxetane **190**, da sie im OLED-Bereich weit verbreitet und sehr gut untersucht sind. Durch die Quervernetzung entsteht nur ein sehr geringer Volumenschwund, weshalb der mechanische Stress für die Filme sehr gering ist.^[29, 164] Als zweite Quervernetzungsmethode wurde das DIELS-ALDER-System aus einem Furan **191** und einem Maleimid **192** ausgewählt. Für die Quervernetzung muss nur thermische Energie zugeführt werden und es ist kein Katalysator nötig. Auch entstehen keine Nebenprodukte bei der Reaktion, was diese Strategie in Summe sehr attraktiv für den OLED-Bereich macht.^[165] Die Struktur motive beider Quervernetzungsstrategien sind in Abbildung 4.2 zu sehen.

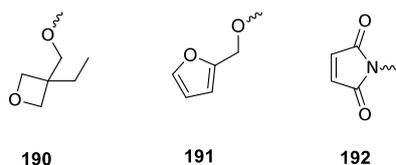
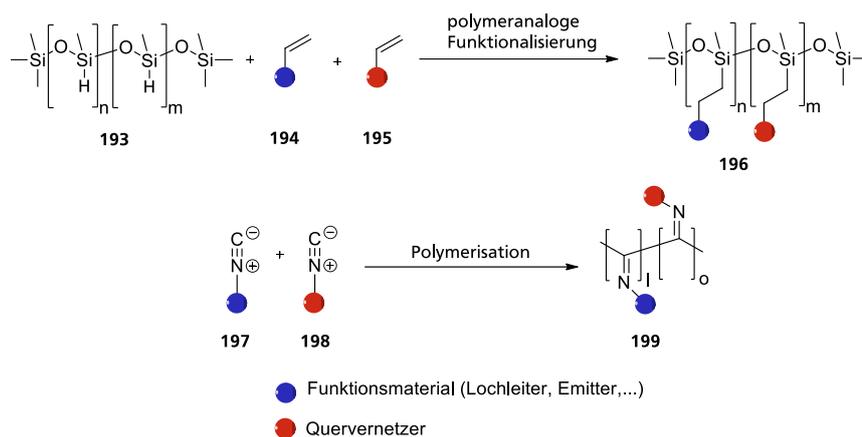


Abbildung 4.2: Strukturmotive der verschiedenen Quervernetzer: Oxetane **190** sowie das DIELS-ALDER-System aus Furan **191** und Maleimid **192**.

Als stereoirreguläres Polymerrückgrat wurden die Poly(siloxane) ausgewählt. Die Poly(siloxane) zeigen viele Eigenschaften, die sie für den Einsatz in einer OLED sehr interessant machen. So besitzen sie sehr gute filmbildende Eigenschaften, sind chemisch stabil und haben keinen negativen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften.^[101-102] Außerdem sind Poly(siloxane) unterschiedlicher Kettenlängen und verschiedenster Funktionalisierung kommerziell erhältlich. Deshalb wurde sich letztlich für eine polymeranaloge Funktionalisierung anstelle der Synthese der verschiedenen Monomere und deren Polymerisation entschieden. Da sich das Erreichen von hohen Molekulargewichten mittels Polykondensation schwierig gestaltet, schien der Ansatz der polymeranalogen Umsetzung erfolgsversprechender. Für die Funktionalisierung der Polymere wurde sich für eine Hydrosilylierung entschieden, da die Reaktion unter Einsatz einer sehr geringen Menge des Katalysators mit sehr hohen Umsätzen abläuft. So sollte erreicht werden, dass die polymeranaloge Umsetzung möglichst quantitativ erfolgt. Auch sind die hydrid-funktionalisierten Poly(siloxane) mit unterschiedlichen Molekulargewichten kommerziell sehr gut verfügbar. Die Funktionalisierung der verschiedenen Moleküle mit einer endständigen Doppelbindung sollte synthetisch zu realisieren sein.

Als stereoreguläres Rückgrat wurde das helikal-chirale Poly(isonitril) ausgewählt. Sowohl das Polymer als auch die Überstruktur sind bei thermischer Beanspruchung stabil, was gute Voraussetzungen für den Einsatz in einer OLED sind. Außerdem existiert im Arbeitskreis eine sehr große Expertise im Bereich der Monomersynthese für diese Polymere. Daher wird bei den Poly(isonitrilen) der Ansatz verfolgt, dass die entsprechenden Monomere synthetisiert werden und dann zu Copolymeren mit den verschiedenen Funktionalitäten umgesetzt werden. Die Ansätze für sowohl das Poly(siloxan) als auch das Poly(isonitril) sind in Schema 4.1 dargestellt.



Schema 4.1: Verschiedene Ansätze für die Realisierung eines funktionalisierten Poly(siloxans) und eines Poly(isonitrils): Polymeranaloge Funktionalisierung eine hydrid-tragenden Poly(siloxans) (oben); Polymerisation der unterschiedlich funktionalisierten Isonitril-Monomere zum statistischen Copolymer (unten).

4.1. Stereoirreguläres Polymerrückgrat: Poly(siloxane)

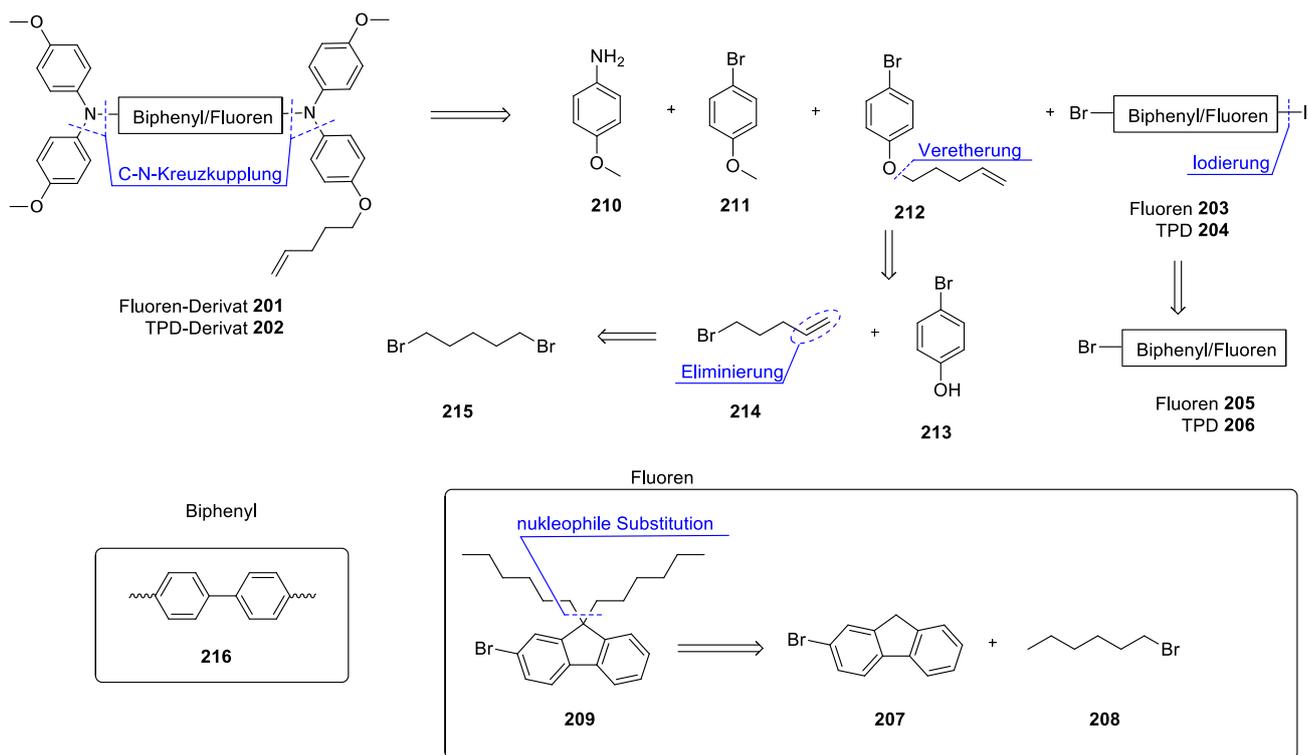
4.1.1. Hydrid-funktionalisierte Poly(siloxane) als Polymerrückgrat

Für die Herstellung der Funktionsmaterialien auf Basis eines Poly(siloxans) wird ein hydrid-funktionalisiertes Poly(siloxan) von *Gelest, Inc.* verwendet. Das Polymer besitzt ein Molekulargewicht von 3168 g/mol woraus sich eine Anzahl von 50 Wiederholungseinheiten ergibt.

Die Funktionsmoleküle müssen für die Hydrosilylierung eine endständige Doppelbindung tragen. Vor allem die dadurch entstehende Asymmetrie der Moleküle birgt einige synthetische Herausforderungen, welche im Rahmen der Retrosynthese nachfolgend besprochen wird.

4.1.2. Retrosynthese der Funktionsmoleküle und Quervernetzer für die hydrid-funktionalisierten Poly(siloxane)

Durch das Einbringen einer einzelnen endständigen Doppelbindung werden die zuvor symmetrischen OLED-Funktionsmoleküle **64** und **187** bis **189** asymmetrisch. Daraus resultiert, dass es nötig ist die Synthese der verschiedenen Moleküle zu modifizieren. Durch ihre strukturelle Ähnlichkeit wird die Retrosynthese des Fluoren-Derivats **200** und TPD-Derivats **201** in Schema 4.2 zusammen gezeigt.



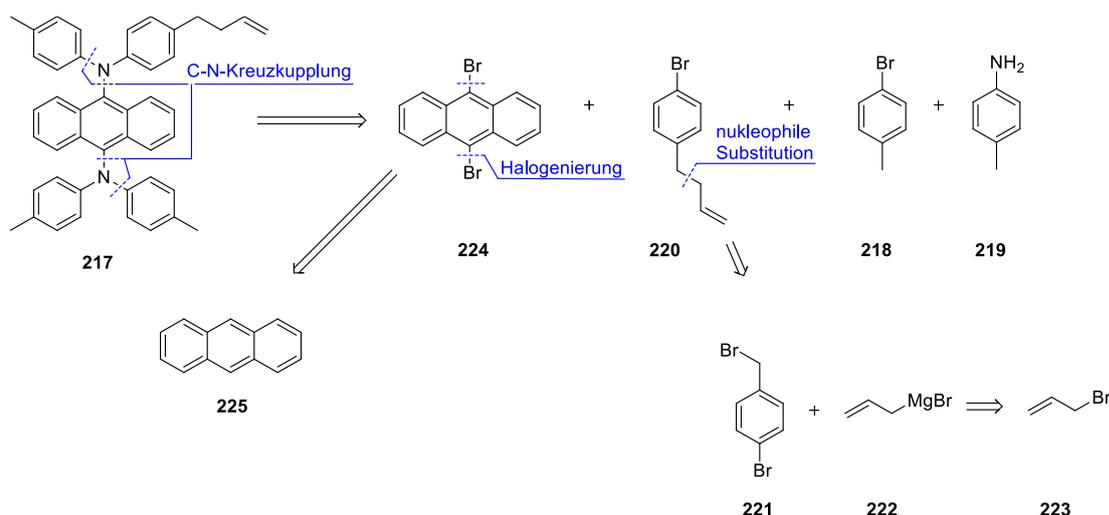
Schema 4.2: Retrosynthese des Fluoren- und TPD-Derivats **201** und **202**.

Die Herausforderung liegt bei beiden Derivaten darin, dass zwei unterschiedliche Diphenylamine mit dem Grundkörper verbunden werden müssen. In beiden Fällen muss eine C-N-Bindung geknüpft werden. Da die Struktur der Diphenylamine keine Abstufung in der Reaktivität zulässt, muss die Reaktivität am Aromaten variiert werden. So müssen zwei unterschiedliche Halogene verwendet werden. Dabei bietet es sich an einen Brom- und Iod-Substituenten zu verwenden, da durch zwei unterschiedliche Reaktionen beide weitergehend unabhängig voneinander umgesetzt werden können. So erzeugt die ULLMANN-Kupplung eine C-N-Bindung unter selektiver Umsetzung des Aryliodids. Mit einer nachgelagerten BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung kann dann das Arylbromid umgesetzt werden. Der Brom-Iod-Grundkörper **203** und **204** kann durch Iodierung des monobromierten Grundkörpers **205** und **206** erhalten werden. Das monosubstituierte Brom-Derivat ist bei beiden Grundkörpern kommerziell erhältlich.

Die Hexylsubstituenten des Fluoren-Grundkörpers werden mittels nukleophiler Substitution aus 2-Bromfluoren **207** und 1-Bromhexan **208** hergestellt, da die Brückenposition des Fluorens CH-acide ist. Die Diphenylamin-Substituenten werden mittels BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion aus dem Phenylamin-Derivate **210** sowie den Arylbromiden **211** und **212** hergestellt, wohingegen die Moleküle **210** und **211** kommerziell erhältlich sind. Das Arylbromid **212** wird über eine WILLIAMSON-Ethersynthese aus 4-Bromphenol **213** und dem Alkenylbromid **214** synthetisiert. Das Alkenylbromid **214** wird durch eine Eliminierung aus 1,5-Dibrompentan **215** hergestellt. Die Nebenreaktion einer doppelten Eliminierung

lässt sich dabei nicht unterdrücken. Allerdings sollten sich beide Produkte destillativ trennen lassen, da die Siedepunkte bei 126 °C (5-Brompent-1-en) und 26 °C (1,4-Pentadien) liegen.

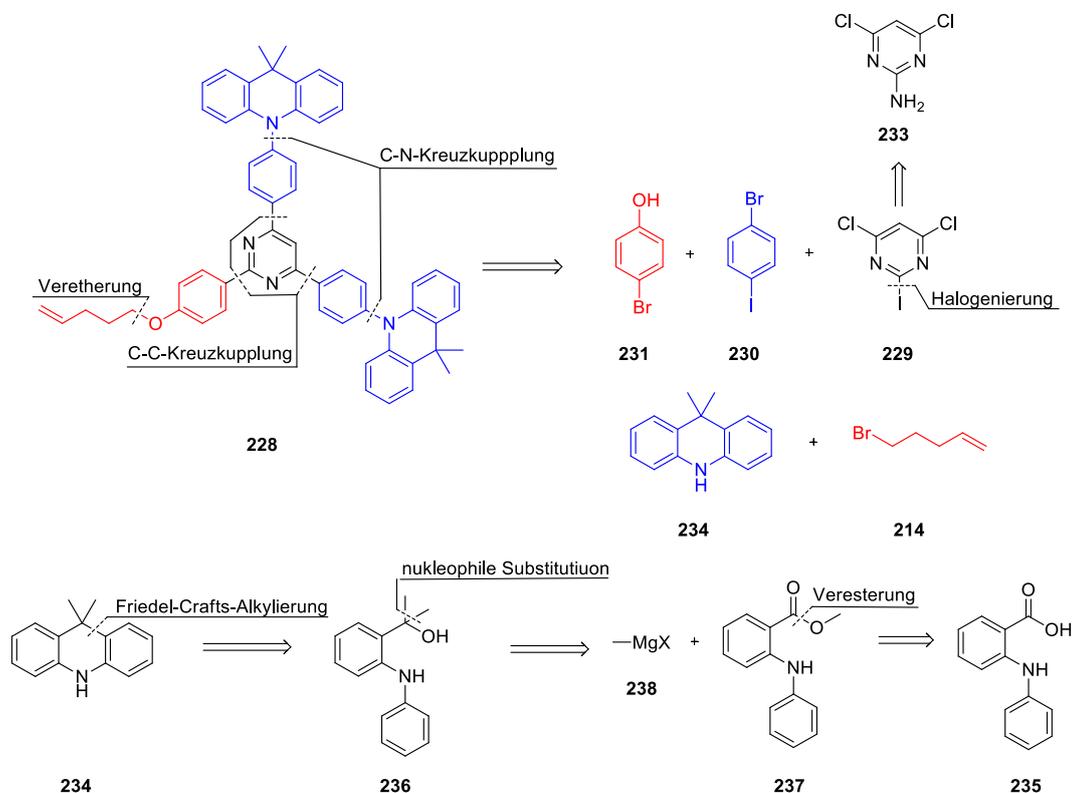
Das Anthracen-Derivat **217** trägt die endständige Doppelbindung an einem der beiden Diphenylamine, wodurch wie zuvor zwei unterschiedliche Diphenylamine an den Grundkörper angebunden werden müssen. Dies wird beim Anthracen-Derivat durch eine sequenzielle Bromierung der 9- und 10-Position am Anthracen realisiert, da eine monosubstituierte Vorläuferverbindung kommerziell nicht erhältlich ist. Dabei wird zuerst die 9-Position bromiert und in einer BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion mit einem Diphenylamin umgesetzt. Dabei ist es wichtig mit einem Unterschuss an Bromierungsreagenz zu arbeiten, da so die doppelte Bromierung unterdrückt wird. Dadurch bleibt zwar unsubstituiertes Anthracen zurück, aber dies stellt kein Problem dar, da es nicht an der BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion teilnimmt. Nach erfolgter Kreuzkupplung sollte sich das Anthracen problemlos, aufgrund des großen Polaritätsunterschieds, säulenchromatographisch abtrennen lassen. Im Anschluss wird die 10-Position bromiert und ebenso mit dem zweiten Diphenylamin umgesetzt. Das symmetrische Diphenylamin wird mittels BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung aus dem *p*-Bromtoluol **218** und *p*-Toluidin **219** hergestellt. Das asymmetrische Diphenylamin wird ebenfalls durch eine BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung aus dem *p*-Toluidin **219** und dem Arylbromid **220** realisiert. Das Arylbromid wird mittels GRIGNARD-Reaktion aus 4-Brombenzylbromid **221** und Allylmagnesiumbromid **222**, welches zuvor aus Allylbromid **223** hergestellt wurde, synthetisiert. Die beschriebene Retrosynthese ist in Schema 4.3 zu sehen.



Schema 4.3: Retrosynthese des Anthracen-Derivats **217**.

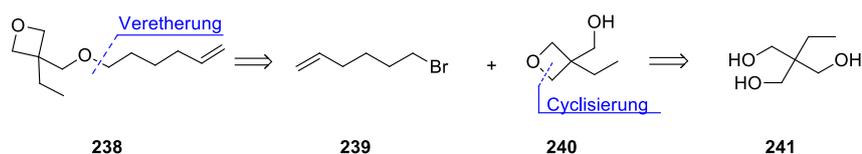
Um den TADF-Emitter **228** an das polymere Rückgrat anbinden zu können, muss er eine endständige Doppelbindung tragen. Dies lässt sich am einfachsten realisieren, durch das Substituieren des Benzols durch ein Phenol (rot), welches entsprechend funktionalisiert ist. Da am Pyrimidyl zwar drei

C-C-Bindungen geknüpft werden müssen, aber mit zwei unterschiedlichen Partnern, muss das Pyrimidyl-Derivat **229** (schwarz) mit zwei Chlor- und einem Iod- Substituenten versehen sein, damit zwei SUZUKI-Kupplungen mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen durchgeführt werden können. So lässt sich zuerst der Iod-Substituent selektiv umsetzen und im Nachgang beide Chlor-Substituenten. Als Gegenstücke werden bei einer Suzuki-Kupplung Boronsäuren oder Boronsäureester benötigt. Diese werden aus dem entsprechenden Arylbromiden **230** und **231** (blau und rot) hergestellt. Um die endständige Doppelbindung im Zielmolekül zu realisieren, muss das Phenol **231** noch mit dem Alkenylbromid verethert werden. Das Alkenylbromid **214** wird wie zuvor realisiert. Das unterschiedlich substituierte Pyrimidyl-Derivat **229** (schwarz) wird durch eine Iodierung am Aromaten aus 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin **233** synthetisiert. Als Benzol-Baustein im blauen Substituenten kommt nur ein unterschiedlich substituiertes Derivat infrage, da durch den Iod-Substituenten eine ULLMANN-Kupplung realisiert werden kann, welche selektiv nur das Aryliodid umsetzt. Der Bromsubstituent wird als Vorläuferstufe der Boronsäure benötigt. Der Acridan-Baustein **234** wird über 3 Stufen aus der 2-(Phenylamino)benzoesäure **235** hergestellt. Der Ringschluss wird über eine säurekatalysierte FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung realisiert. Daraus ergibt sich das Carbinol **236**, welches durch eine zweifache GRIGNARD-Reaktion an dem Ester **237** hergestellt wird. Der Methylester wird durch eine Veresterung mit Methanol aus 2-(Phenylamino)benzoesäure **235** synthetisiert. Die gesamte Retrosynthese ist in Schema 4.4 dargestellt.



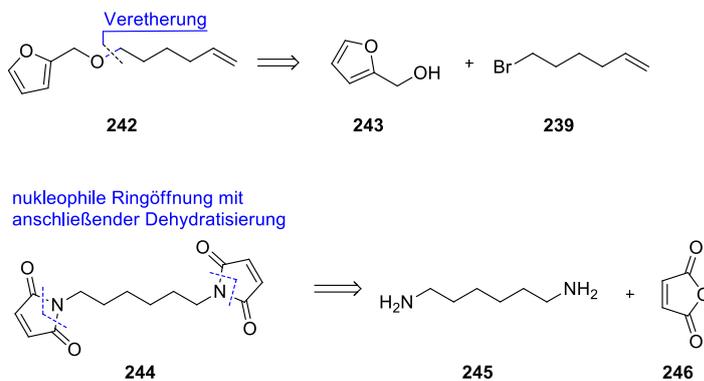
Schema 4.4: Retrosynthese des TADF-Emitters **228**.

Auch die eingesetzten Quervernetzer müssen endständig eine Doppelbindung tragen. Daraus ergibt sich das Oxetan-Derivat **238**. Die Alkylkette besteht dabei aus 6 Kohlenstoffatomen, da Untersuchungen von MEERHOLZ et al. gezeigt haben, dass diese Länge zu einer optimalen Beweglichkeit der Quervernetzer führt.^[166] Das Oxetan-Derivat wird durch eine WILLIAMSON-Veretherung aus dem Alkenylbromid **239** und dem Alkohol **240** aufgebaut. Das Alkenylbromid wurde wie zuvor durch eine Eliminierung realisiert. Das Alkoholderivat **240** wird aus dem Triol **241** durch eine basenkatalysierte Cyclisierung hergestellt. Die Retrosynthese ist in Schema 4.5 dargestellt.



Schema 4.5: Retrosynthese des Oxetan-Derivats **238**.

Das für das DA-System nötige Furan-Derivat **241** wird ebenfalls durch eine WILLIAMSON-Ethersynthese aus dem Furfurylalkohol **242** und dem Alkenylbromid **243** synthetisiert. Das Alkenylbromid wird wie zuvor das C₅-Derivat hergestellt. Bei dem Maleimid als DA-Gegenstück wird auf das Bismaleimid **244** zurückgegriffen, da es einfach zugänglich ist und die Synthese in der Literatur^[167] beschrieben ist. Es wird aus 1,6-Diaminohexan **245** und Maleinsäureanhydrid **246** durch eine nukleophile Ringöffnung mit anschließender Dehydratisierung hergestellt. Die Retrosynthese ist in Schema 4.6 zu sehen.

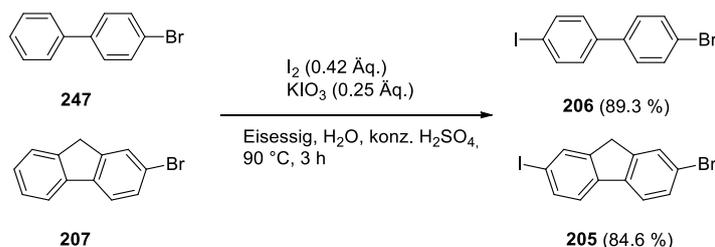


Schema 4.6: Retrosynthese des Furan-Derivats **242** und Bismaleimid **244**.

4.1.3. Synthese der Funktionsmoleküle für die hydrid-funktionalisierten Poly(siloxane)

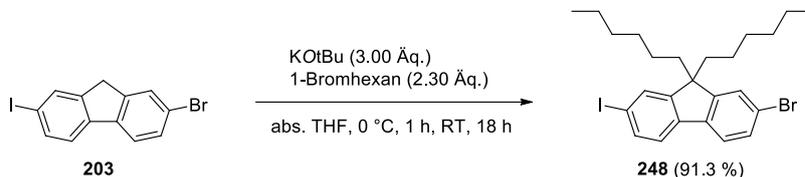
4.1.3.1. Synthese der Emitter und Lochleiter

Für die Synthese des asymmetrischen Biphenyl- und Fluoren-Grundkörper werden die monobromierten Vorstufen **247** und **207** im ersten Schritt durch eine elektrophile aromatische Substitution iodiert.



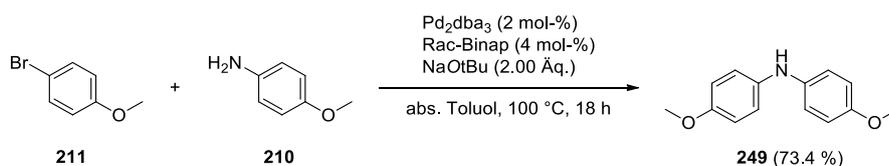
Schema 4.7 Synthese des 4-Brom-4'-iod-1,1'-biphenyl **206** und 2-Brom-7-iodfluoren **205**.

Beide Moleküle werden mit sehr guter Ausbeute erhalten und können ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt werden. Die Brückenposition des Fluoren-Grundgerüsts wird im nächsten Schritt durch eine nukleophile Substitution alkyliert. Dies verbessert die Löslichkeit und schützt die Brückenposition vor einer unerwünschten Oxidation zum Keton.



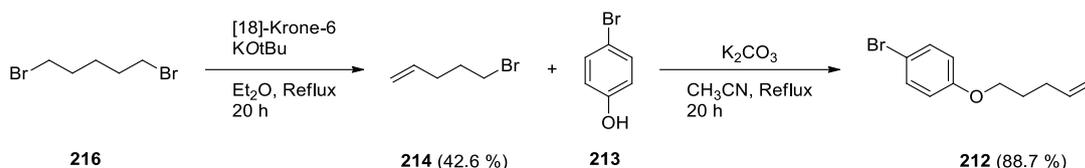
Schema 4.8: Synthese von 2-Brom-9,9'-dihexyl-7-iodfluoren **248**.

Das alkylierte Fluoren **248** wird nach Umkristallisation mit einer ausgezeichneten Ausbeute erhalten. Bevor das Fluoren **248** und Biphenyl **206** mittels einer ULLMANN-Kupplung weiter funktionalisiert werden können, müssen die entsprechenden Diphenylamin-Derivate synthetisiert werden. Das symmetrische Bis(4-methoxyphenyl)amin **249** wird durch eine BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion aus 4-Bromanisol **211** und 4-Methoxyanilin **210** hergestellt



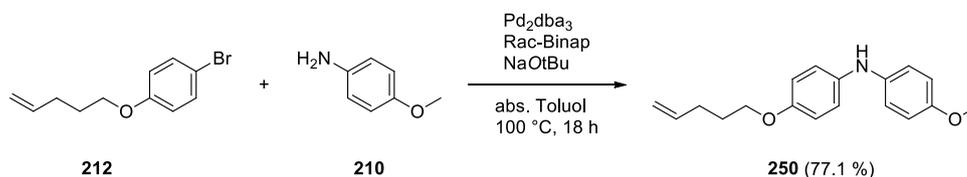
Schema 4.9: Synthese von Bis(4-methoxyphenyl)amin **249**.

Das Diphenylamin **249** wird nach Umkristallisation in einer guten Ausbeute erhalten. Das zweite Diphenylamin muss zur Anbindung an das Poly(siloxan) eine endständige Doppelbindung tragen. Bevor das entsprechende Diphenylamin synthetisiert werden kann, muss das Arylbromid **259** über zwei Stufen hergestellt werden. Dabei wird zuerst das Alkenylbromid **214** durch eine Eliminierung aus 1,5-Dibrompentan **216** erhalten und im Anschluss über eine WILLIAMSON-Ethersynthese mit 4-Bromphenol **213** das benötigte Arylbromid für die Diphenylaminsynthese realisiert.



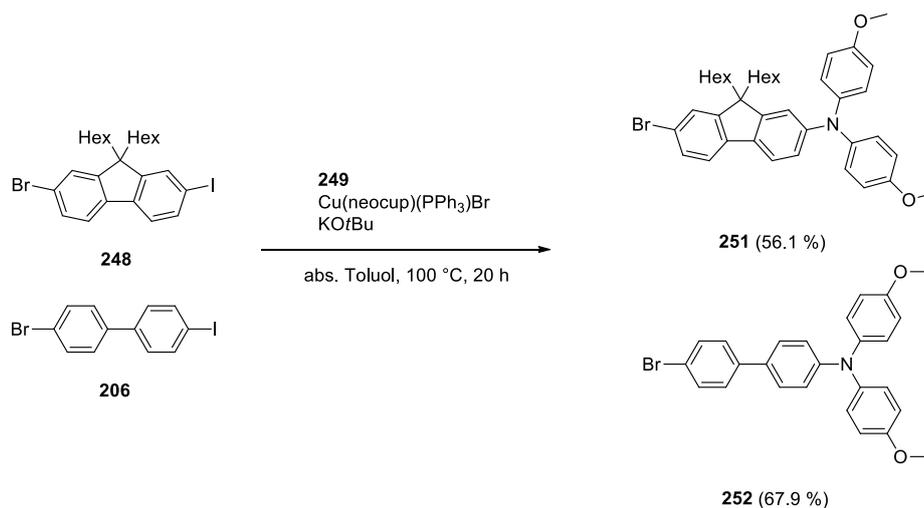
Schema 4.10: Synthese des Alkenylbromids **214** und anschließende Umsetzung zum Arylbromid **212**.

Das Alkenylbromid **214** wird nur mit einer moderaten Ausbeute von 42.6 % erhalten. Die Ursache darin liegt in der möglichen doppelten Eliminierung zum 1,4-Pentadien als Nebenreaktion. Es gibt keine Möglichkeit diese Reaktion zu unterdrücken, da beide bromierten Positionen gleich reaktiv sind. Die anschließende Ethersynthese gelingt wieder mit einer sehr guten Ausbeute. Das erhaltene Arylbromid **212** wird in einer BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion mit 4-Methoxyanilin **210** zum asymmetrischen Diphenylamin **250** umgesetzt.



Schema 4.11 Synthese des asymmetrischen Diphenylamins **250**.

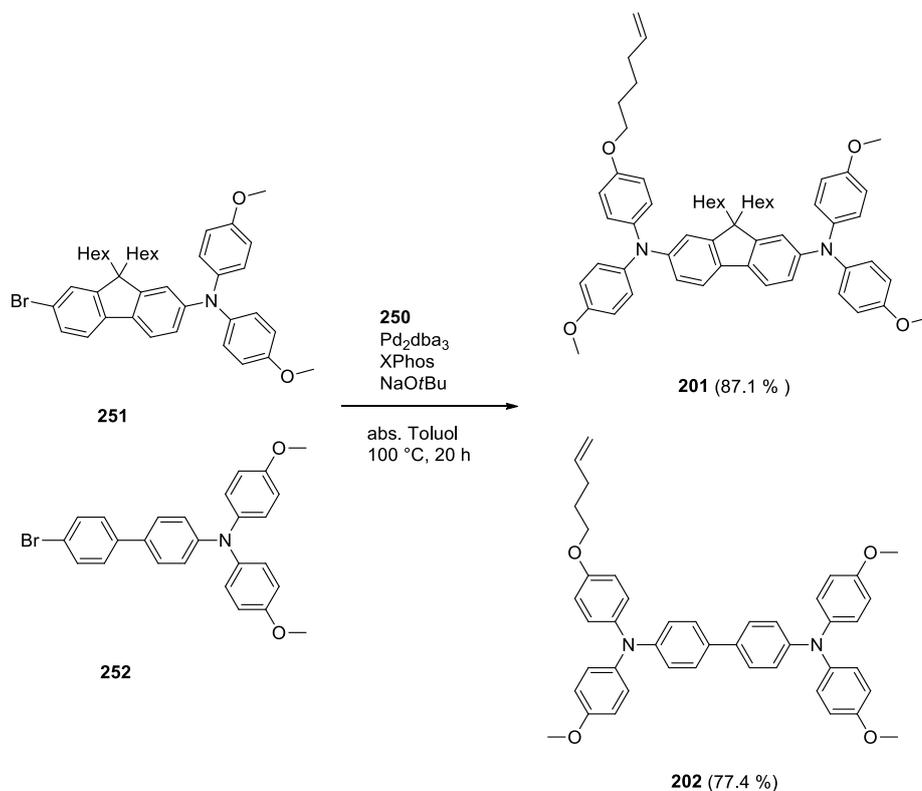
Das asymmetrische Diphenylamin wird mit einer guten Ausbeute nach Umkristallisation erhalten. In den nächsten zwei Syntheseschritten werden die zwei hergestellten Diphenylamine durch eine C-N-Bindungsknüpfung an die Fluoren- und Biphenyl-Grundkörper angebunden. Dabei wird im ersten Schritt eine ULLMANN-Kupplung verwendet, da diese selektiv nur das Aryliodid zum Triarylamin umsetzt.



Schema 4.12: ULLMANN-Kupplung der Fluoren- und Biphenyl-Derivate **251** und **252**.

Die Ausbeute der Kreuzkupplungen ist sowohl beim Fluoren- als auch beim Biphenyl-Derivat nur befriedigend. Versuche die Ausbeute durch eine längere Reaktionszeit zu steigern waren nicht erfolgreich. Selbst nach 40 h Reaktionszeit zeigte sich bei der Reaktionskontrolle, dass kein vollständiger Umsatz erreicht wurde. Allerdings verlaufen ULLMANN-Kupplungen oft nur mit Ausbeuten von 50-70 %, da der Umsatz sowohl vom Katalysatorsystem als auch vom Substrat abhängt.^[168] Durch ein breites Screening wäre es sicher möglich den Umsatz noch zu steigern.

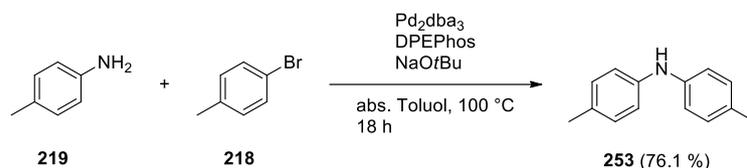
Das zweite Diphenylamin wird dann über eine BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung angebunden (siehe Schema 4.13). Die Reihenfolge der Reaktionen ist entscheidend, da bei der BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung sowohl das Arylbromid als auch das Aryliodid reagieren würden.



Schema 4.13: BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung des Fluoren- und Biphenyl-Derivats **201** und **202**.

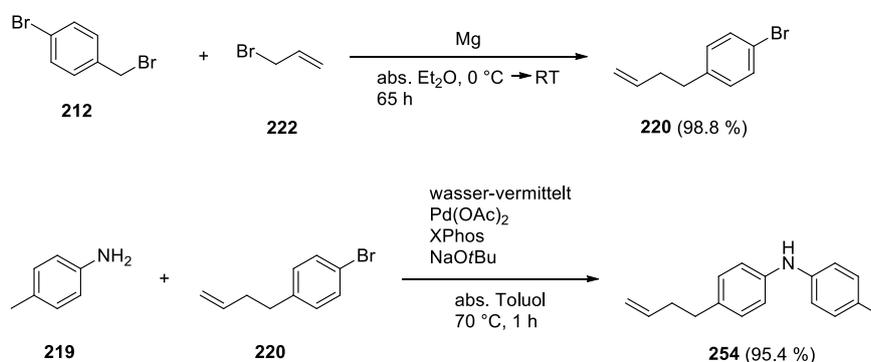
Die beiden Alkenyl-substituierten Fluoren- und Biphenyl-Derivate **201** und **202** wurden nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit einer sehr guten bzw. guten Ausbeute erhalten. Das Fluoren-Derivat **201** wurde mit einer Gesamtausbeute von 8.1 % (8 Stufen) und das Biphenyl-Derivat **202** mit 10.0 % (7 Stufen) erhalten. **201** und **202** werden in Kapitel 4.1.4 an ein Poly(siloxan) angebunden, um einen polymeren Lochleiter zu erhalten.

Neben den zwei Lochleitern wurde auch ein Fluoreszenz-Emitter auf Anthracen-Basis synthetisiert. Dafür mussten wieder zwei unterschiedlich substituierte Diphenylamine hergestellt werden. Das symmetrische Diphenylamin **253** wurde aus *p*-Bromtoluol **218** und *p*-Toluidin **219** hergestellt. Nach Umkristallisation wurde es mit einer guten Ausbeute erhalten und kann für die Funktionalisierung des Anthracen-Grundkörpers eingesetzt werden.



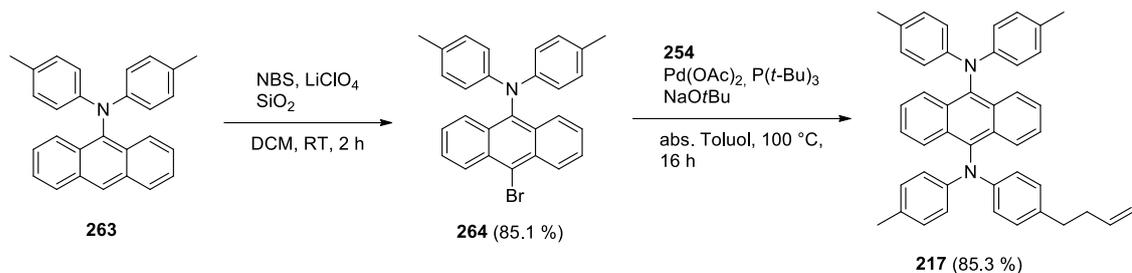
Schema 4.14: Synthese des symmetrischen Diphenylamins **253** aus *p*-Bromtoluol **218** und *p*-Toluidin **219**.

Das asymmetrische Diphenylamin **254** muss eine endständige Doppelbindung tragen. Diese funktionelle Gruppe wird durch eine GRIGNARD-Reaktion des Allylbromids **222** mit 4-Brombenzylbromid **212** synthetisiert. Das alkenyl-substituierte Brombenzol **220** wurde mit einer hervorragenden Ausbeute erhalten. In einer anschließenden BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung wurde das asymmetrische Diphenylamin **254** ebenfalls mit einer ausgezeichneten Ausbeute erhalten.



Schema 4.15: Synthese des butenyl-substituierten Arylbromids **220** sowie weitere Umsetzung mit *p*-Toluidin **219** zum asymmetrischen Diphenylamin **254**.

Diese ausgezeichnete Ausbeute ist auf eine verbesserte Variante der Kreuzkupplung zurückzuführen. Dabei handelt es sich um eine „wasser-vermittelte“ BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung. Der Zusatz von Wasser ist bei einer Kreuzkupplung eigentlich nicht üblich, da unter Wasser und Sauerstoff freien Bedingungen gearbeitet wird. Jedoch wird bei dem verwendeten Katalysatorsystem durch die Zugabe von einer geringen Menge entgastem Wasser die Palladium(II)-Spezies zu einer hochreaktiven Palladium(0)-Spezies reduziert. Die genaue Reaktion ist in Schema 4.16 dargestellt.^[169]

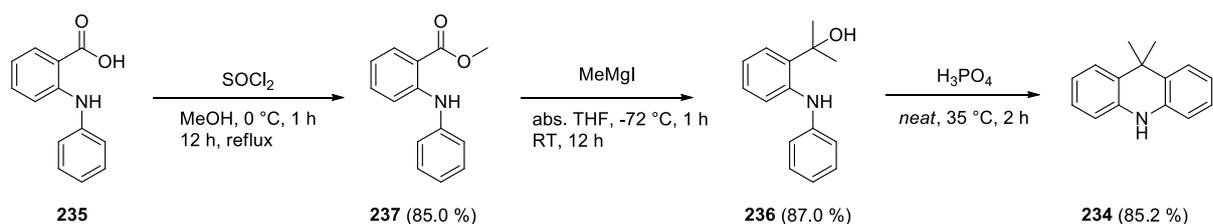


Schema 4.18 Bromierung des einseitig funktionalisierten Anthracens **263** und anschließende Umsetzung zum asymmetrisch funktionalisierten Anthracen **217**.

Sowohl die Bromierung als auch die anschließende Kreuzkupplung wurden mit sehr guten Ausbeuten durchgeführt. Damit konnte das Zielmolekül **217** mit einer Gesamtausbeute von 48.0 % (7 Stufen) erhalten werden. Die Anbindung an das Poly(siloxan) wird in Kapitel 4.1.4 vorgestellt.

Neben einem Fluoreszenzemitter wurde auch ein TADF-Emitter für die Anbindung an ein Poly(siloxan) realisiert. Wie in Kapitel 4.1.2 und in Schema 4.4 gezeigt müssen dafür verschiedene Bausteine synthetisiert werden.

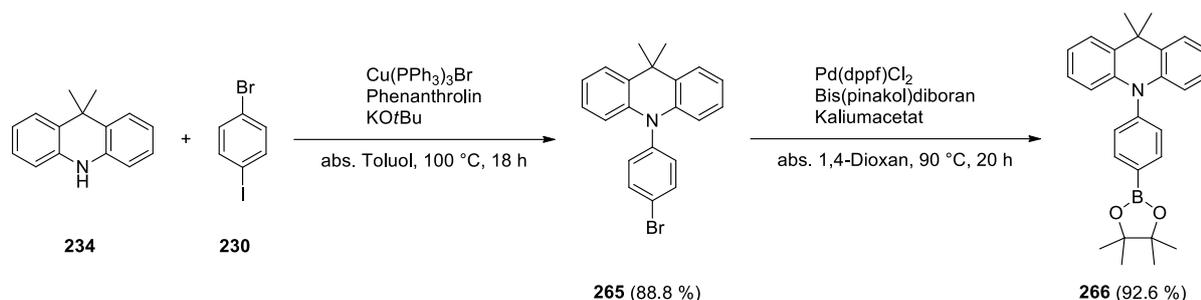
Das 9,9-Dimethylacridan **234** wurde ausgehend von (2-Phenylamino)benzoesäure **235** über 3 Stufen hergestellt. Im ersten Schritt wurde die Benzoesäure mit sehr guter Ausbeute verestert. Eine doppelte Umsetzung mit dem GRIGNARD-Reagenz Methylmagnesiumiodid führte zum Carbinol **236**. Auch dieser Schritt gelang mit einer sehr guten Ausbeute. Im letzten Schritt wurde der Ringschluss über eine säurekatalysierte FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung realisiert. Das Acridan-Derivat **234** wurde damit über 3 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 63.0 % synthetisiert (siehe Schema 4.19).



Schema 4.19: Synthese des 9,9-Dimethylacridans **234** über 3 Stufen ausgehend von (2-Phenylamino)benzoesäure **235**.

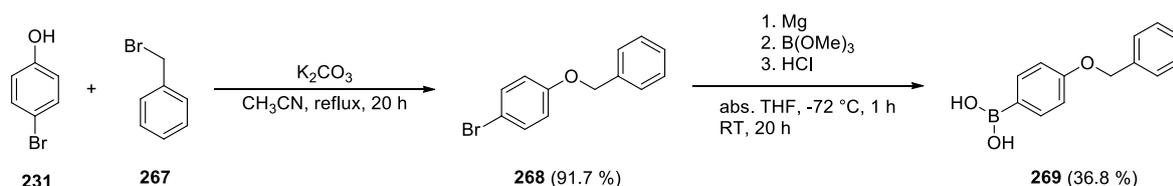
Da zwischen dem Pyrimidin als Zentrum des TADF-Emitters und dem Acridan noch ein Benzolring zur Erweiterung des π -Systems vorgesehen war, wurde das 1-Brom-4-iodbenzol **230** selektiv mit dem Acridan **234** mittels ULLMANN-Kupplung zum Arylbromid **265** umgesetzt (siehe Schema 4.20). In diesem Fall konnte die Kreuzkupplung mit einer sehr guten Ausbeute durchgeführt werden. Im Fall des Biphenyl- und Fluoren-Derivats waren die Ausbeuten 20 bis 30 % geringer. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass das Acridan elektronenärmer ist im Vergleich zu den Methoxy-substituierten

Diphenylaminen. Dies führt dazu, dass das Diphenylamin weniger gut deprotoniert werden kann, was jedoch für die Bildung des reaktiven Kupfer-Nukleophil-Komplexes entscheidend ist.^[171] Im Anschluss wurde das Arylbromid für die darauffolgende SUZUKI-Kupplung mittels einer MIYAURA-Borylierung in das Boronat **266** überführt. Dies gelang mit einer ausgezeichneten Ausbeute. Der Pinakolester einer Boronsäure besitzt den Vorteil gegenüber einer Boronsäure, dass er säulenchromatographisch aufgearbeitet werden kann und ohne Hydrolyse in der Kreuzkupplung eingesetzt werden kann.



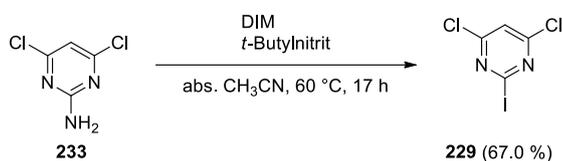
Schema 4.20: ULLMANN-Kupplung des Acridans **234** zum Arylbromid **265** und anschließende MIYAURA-Borylierung zum Boronsäureester **266**.

Als weiterer Substituent für den zentralen Pyrimidin-Baustein musste das 4-Bromphenol **231** für die SUZUKI-Kupplung in die Boronsäure überführt werden. Da ein freies Phenol zu Problemen in der Kreuzkupplung führt, muss das Phenol mit einer Schutzgruppe versehen werden. Dabei wurde sich für einen Benzylether entschieden, da sowohl die Ethersynthese als die Spaltung durch eine Palladium-katalysierte Hydrierung mit sehr guten Ausbeuten ablaufen und alle vorhandenen funktionellen Gruppen tolerieren. Die WILLIAMSON-Ethersynthese zum Benzylether **268** konnte mit einer sehr guten Ausbeute durchgeführt werden. Das Umsetzen des Arylbromids zur Boronsäure gelang jedoch nur mit einer mäßigen Ausbeute. Die Bildung der GRIGNARD-Spezies war dabei noch vollständig, jedoch kann das Trimethylborat mehrfach mit dem Grignard-Reagenz reagieren, was zu unerwünschten Nebenprodukten führen kann. Durch Umkristallisation konnte die Boronsäure **269** nur mit einer Ausbeute von 36.8 % isoliert werden. Aus der Mutterlauge konnte nichts weiter isoliert werden, da die Nebenprodukte mit auskristallisierten und eine säulenchromatographische Aufarbeitung mit der freien Boronsäure nicht möglich war. Somit gibt es an dieser Stelle keine Möglichkeit die Ausbeute zu optimieren.



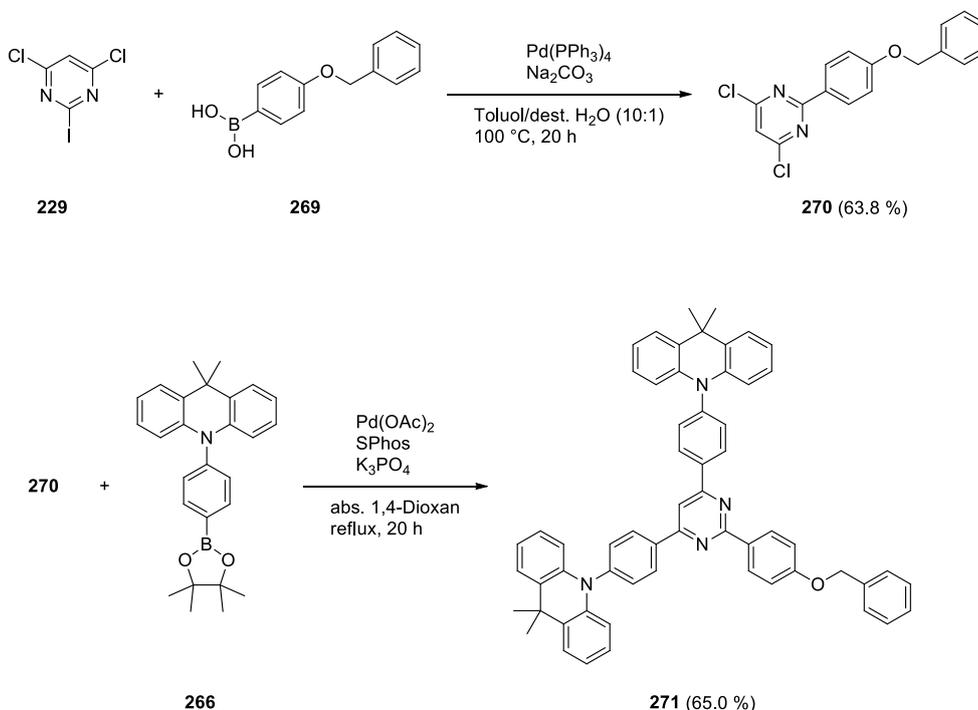
Schema 4.21: Veretherung des 4-Bromphenols **231** und anschließendes Umsetzen zur Boronsäure **269**.

Als weiterer Grundbaustein musste das Pyrimidin ausgehend von 2-Amino-4,6-Dichlorpyrimidin **233** iodiert werden. Die unterschiedlichen Halogensubstituenten sind nötig, um eine selektive Umsetzung mittel SUZUKI-Kupplung zu erreichen. Die Iodierung wurde mit Diiodmethan (DIM) und *tert*-Butylnitrit mit einer befriedigenden Ausbeute durchgeführt (siehe Schema 4.22).



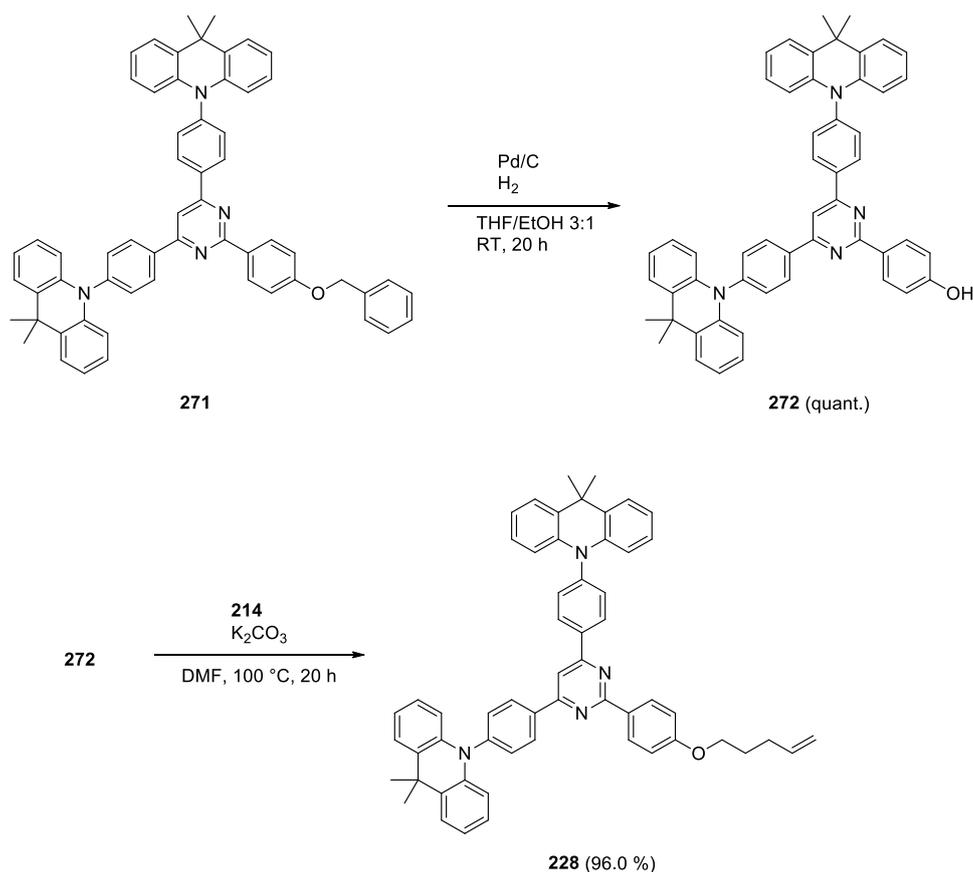
Schema 4.22: Iodierung des 2-Amino-4,6-Dichlorpyrimidins **233**.

Da nun alle einzelnen Bausteine fertig synthetisiert wurden, mussten diese noch mittels C-C-Kreuzkupplung verknüpft werden. Dafür wurde im ersten Schritt die Boronsäure **269** mittels iod-spezifischer SUZUKI-Kupplung mit dem zentralen Pyrimidin Baustein **229** verbunden. Dies gelang mit einer befriedigenden Ausbeute. Im nächsten Schritt wurden der Acridan-Baustein **266** durch eine klassische SUZUKI-Kupplung zweimal an das Pyrimidin **270** angebunden. Die Gesamtausbeute betrug zwar nur 65.0 %, da es sich jedoch um zwei Reaktionsschritte handelt, die mit ca. jeweils 80 % realisiert werden konnten, kann die Gesamtausbeute als sehr gut betrachtet werden (siehe Schema 4.22).



Schema 4.23: Aufeinanderfolgende SUZUKI-Kupplung der Boronsäure **269** und dem Acridan-Derivat **266** mit dem zentralen Pyrimidyl-Baustein **229**.

Um die endständige Doppelbindung am Phenol zu realisieren, musste das Benzyl-geschützte Phenol noch durch eine Palladium-katalysierte Hydrierung entschützt und im Anschluss mit dem entsprechenden Alkenylbromid verethert werden. Wie erwartet konnte die Entschützung mit einer quantitativen Ausbeute realisiert werden. Im letzten Schritt wurde die WILLIAMSON-Ethersynthese mit dem Alkenylbromid **214** zum Zielmolekül durchgeführt. Auch dieser Schritt gelang mit einer sehr guten Ausbeute (siehe Schema 4.24).



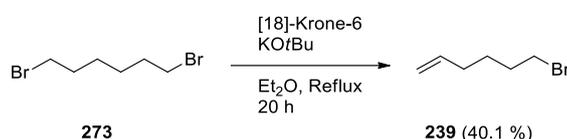
Schema 4.24: Palladium-katalysierte Hydrierung des geschützten Phenols **271** und anschließende Veretherung zum Alkenyl-funktionalisierten TADF-Emitter **228**.

Der TADF-Emitter **228** wurde über 12 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 4.7 % synthetisiert. Viele Stufen zeigten eine gute bis sehr gute Ausbeute. Nur die Darstellung der Boronsäure zeigte eine mäßige Ausbeute, welche an entsprechender Stelle diskutiert wurde.

Um quervernetzbarere Funktionsmaterialien zu erhalten, mussten neben den realisierten Funktionsmolekülen auch Quervernetzer hergestellt werden, die über eine endständige Doppelbindung an das Poly(methylhydrosiloxan) angebunden werden können. Diese Synthesen werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

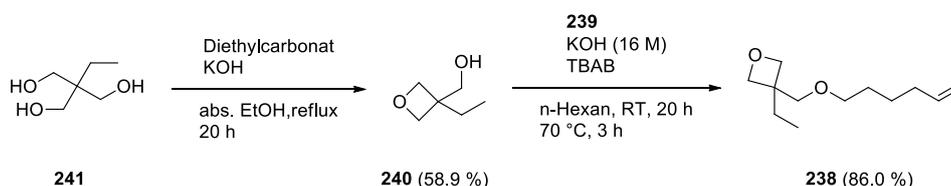
4.1.3.2. Synthese der Quervernetzer

Sowohl für das Oxetan-Derivat **238** als auch das Furfuryl-Derivat **242** wurde das Alkenylbromid **239** benötigt, um eine endständige Doppelbindung zu realisieren. Es wurde dabei auf das C6-Derivat zurückgegriffen, da Untersuchungen in der Literatur^[166] zeigten, dass sechs Kohlenstoffatome für eine optimale Beweglichkeit der Quervernetzer sorgen, um zu vernetzen. Das Alkenylbromid **239** wurde durch eine Eliminierung mit Kalium-*tert*-butanolat aus 1,6-Dibromhexan **273** hergestellt. Es konnte dabei nur eine mäßige Ausbeute von 40.1 % erreicht werden. Dies liegt darin begründet, dass beide Alkylbromide gleich reaktiv sind und somit eine hohe Wahrscheinlichkeit einer beidseitigen Eliminierung besteht (siehe Schema 4.25).



Schema 4.25: Eliminierung von 1,6-Dibromhexan **273** zum Alkenylbromid **239**.

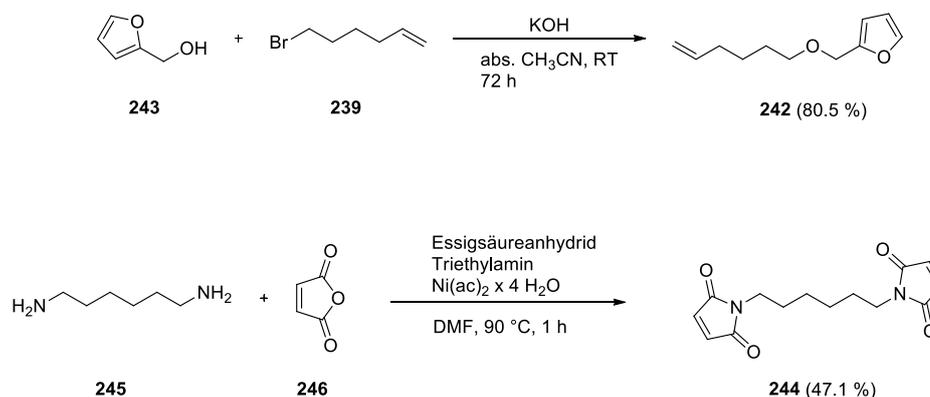
Der Oxetan-Grundkörper **240** wurde durch eine Cyclisierung aus dem Triol **241** hergestellt. Dabei wurde eine befriedigende Ausbeute erreicht. Im Anschluss wurde dieser Grundkörper über eine WILLIAMSON-Ethersynthese zum doppelbindungs-funktionalisierten Oxetan **238** umgesetzt. Die Veretherung konnte dabei mit einer sehr guten Ausbeute durchgeführt werden. Das Oxetan-Derivat **238** konnte über 3 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 20.3 % synthetisiert werden (siehe Schema 4.26).



Schema 4.26: Cyclisierung des Triols **241** zum Oxetan-Derivat **240** und anschließende Veretherung zum doppelbindungs-funktionalisierten Oxetan **238**.

Neben dem Oxetan-Derivat sollte auch ein DA-System zur Quervernetzung realisiert werden. Dazu wurde der Furfurylalkohol **243** mit dem Alkenylbromid **239** zum Furfuryl-Derivat **242** verethert (siehe Schema 4.27 oben). Dies konnte mit einer sehr guten Ausbeute durchgeführt werden. Da als Gegenstück zum Quervernetzen ein entsprechendes Dienophil nötig ist, wurde das Bismaleimid-Derivat **244** aus 1,6-Hexandiamin **245** und Maleinsäureanhydrid **246** mit einer mäßigen Ausbeute hergestellt (siehe

Schema 4.27 unten). Da es sich zuerst um eine nukleophile Ringöffnung handelt und anschließend wieder um eine dehydratisierende Cyclisierung, laufen zwei Reaktionen in Folge ab und außerdem an beiden Seiten des Moleküls. Folglich müssen vier Reaktionen erfolgreich ablaufen, um das Produkt zu erhalten. Bei einer Ausbeute von 47.1 % bedeutet dies, dass letztlich jede einzelne Reaktion mit ca. 83 % Ausbeute ablief, was wiederum eine sehr gute Ausbeute ist.

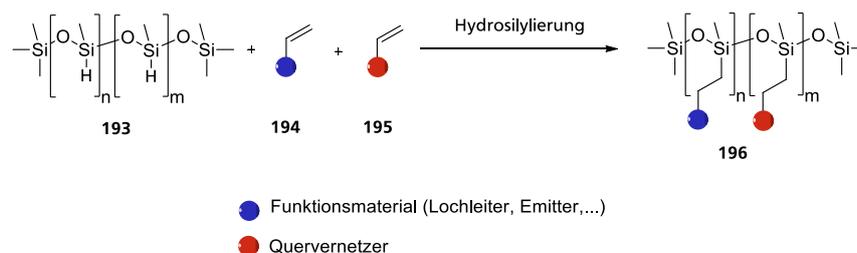


Schema 4.27: Veretherung des Furfurylalkohols **243** mit dem Alkenylbromid **239** (oben), Synthese des Bismaleimids **244** aus 1,6-Hexandiamin **245** und Maleinsäureanhydrid **246** (unten).

Zur Quervernetzung der Funktionsmaterialien konnten erfolgreich das Oxetan **238** sowie das DA-System aus Furfuryl-Derivat **242** und Bismaleimid **244** hergestellt werden. Im nächsten Schritt wurden nun sowohl Funktionsmaterialien als auch Quervernetzer durch eine polymeranaloge Umsetzung an das Poly(methylhydrosiloxan) angebunden.

4.1.4. Herstellung der quervernetzbaaren Copolymere auf Basis hydrid-funktionalisierter Poly(siloxane)

Die zuvor in Kapitel 4.1.3.1 und 4.1.3.2 hergestellten Funktionsmoleküle und Quervernetzer wurden nun durch eine Platin-katalysierte Hydrosilylierung an das Poly(methylhydrosiloxan) angebunden (siehe Schema 4.28).



Schema 4.28: Anbindung der Quervernetzer und Funktionsmaterialien an das Poly(methylhydrosiloxan) durch eine Platin-katalysierte Hydrosilylierung.

Für die Hydrosilylierung existieren eine Vielzahl von Katalysatoren unter anderem auf Platin-, Palladium- oder auch Rhodium-Basis. Da bei Platinkatalysatoren die Präsenz von Nebenreaktionen am geringsten ist und sie die beste Performance zeigen wird auf solch einen Katalysator zurückgegriffen.^[172] Dabei überzeugt der sogenannte KARSTEDT-Katalysator **78** (siehe Abbildung 4.3) sowohl in der Performance als auch in der Handhabung, da er gelöst in einem organischen Lösungsmittel erhältlich ist. Dies macht ihn deutlich leichter handhabbarer als zum Beispiel die Hexachloroplatinsäure, welche stark hygroskopisch ist und an der Luft zerfließt.

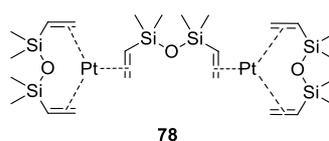
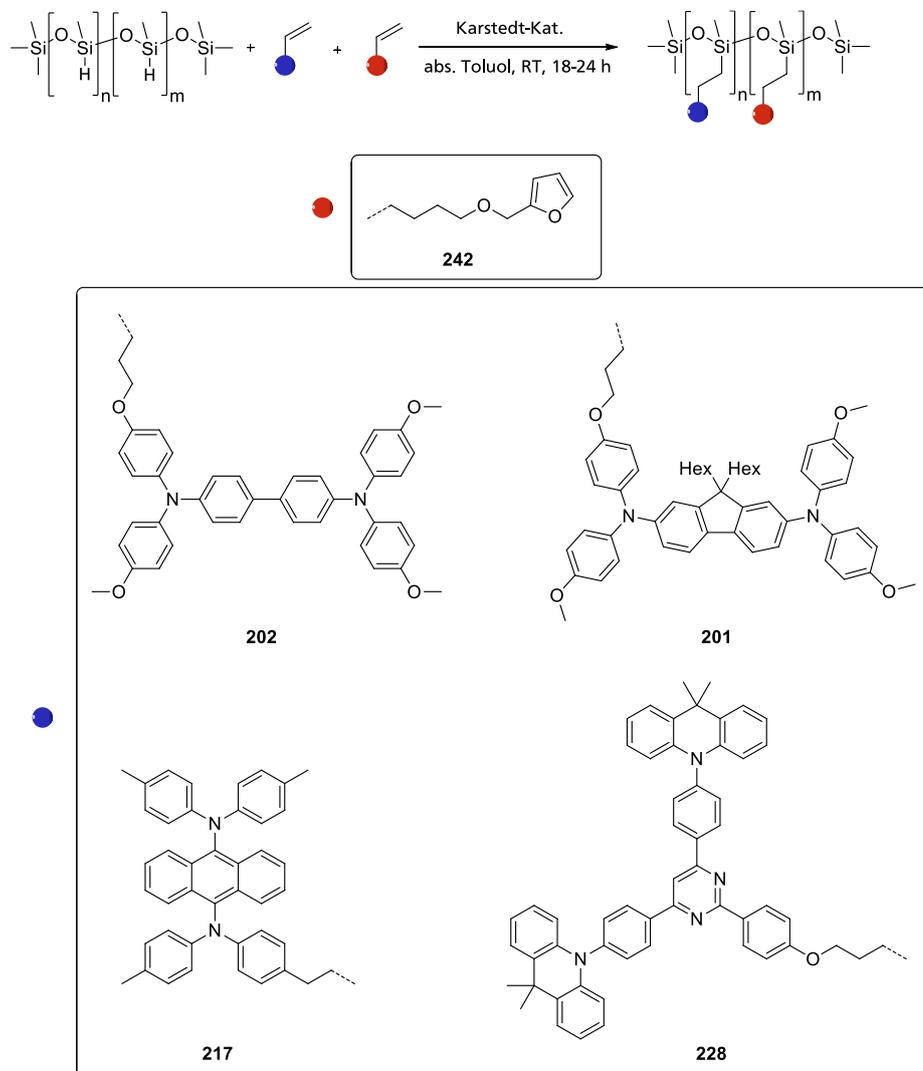


Abbildung 4.3: KARSTEDT-Katalysator für die Hydrosilylierung.

4.1.4.1. DA-quervernetzbaare Copolymere

Für die Herstellung der Copolymere wird ein Verhältnis von 20 % Quervernetzer zu 80 % Funktionsmaterial gewählt. Dieses Verhältnis wurde gewählt, da durch den Quervernetzer an jeder fünften Wiederholungseinheit ein unlösliches Netzwerk entstehen sollte. Die endständige Doppelbindung des Furfuryl-Derivats **242** und der Funktionsmaterialien sollten über eine identische Reaktivität bei der Hydrosilylierung verfügen, sodass dieses Verhältnis in der Reaktionslösung vorgelegt werden kann und entsprechend auf das Polymer übertragen werden sollte. In Schema 4.29 ist die

polymeranaloge Funktionalisierung sowie alle verwendeten Moleküle dargestellt. Die erhaltene Zusammensetzung der Polymere, das Molekulargewicht und die Ausbeute der Funktionalisierung ist in Tabelle 4.1 aufgelistet.



Schema 4.29: Polymer analoge Funktionalisierung des PMHS mit dem Quervernetzer (rot) und den entsprechenden Funktionsmolekülen (blau).

Tabelle 4.1: Übersicht der DA-quervernetzbaeren Copolymere mit Ausbeute, Zusammensetzung und Molekulargewicht.

Name	η / %	n / %	m / %	M_n / g/mol	$n+m$
<i>poly-202_n-co-242_m</i>	82	88	12	10803	16
<i>poly-201_n-co-242_m</i>	83	84	16	15708	19-20
<i>poly-217_n-co-242_m</i>	77	81	19	5450	9
<i>poly-228_n-co-242_m</i>	-	-	-	-	-

Es konnten aus drei von vier Funktionsmaterialien Copolymere erhalten werden. Dabei konnte eine gute bis sehr gute Ausbeute erreicht werden. Für den TADF-Emitter **228** konnte nach 24 h Reaktionszeit nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Dies deutete sich schon durch die Reaktionskontrolle mittels IR-Spektroskopie an. Die Ursache dafür, dass sich der TADF-Emitter **228** nicht durch eine Hydrosilylierung umsetzen ließ, ist schwierig auszumachen. Der Unterschied zu den erfolgreich umgesetzten Molekülen liegt vor allem in der zentralen Pyrimidin-Einheit. Möglicherweise führt dieser Heteroaromat zu Problemen bei der Hydrosilylierung, dadurch, dass er das Platin komplexiert und so eine Umsetzung verhindert.

Im Rahmen der Reaktionskontrolle wurde die Abnahme des IR-Signals des Silans bei einer Wellenzahl von ca. 2160 cm^{-1} verfolgt. Dieses Signal eignet sich sehr gut zur Reaktionskontrolle, da es zum einen sehr intensiv ausfällt und zum anderen in einem Bereich liegt, welcher mit keinen weiteren Signalen überlagert wird. Bei allen erfolgreichen polymeranalogen Funktionalisierungen, war dieses Signal nach 16 h nicht mehr im IR-Spektrum zu beobachten. In Abbildung 4.4 ist das IR-Spektrum des unmodifizierten Poly(methylhydrosiloxans) und des **poly-201_{0.84}-co-242_{0.16}** dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Silan-Signal nicht mehr vorhanden ist, woraus sich eine quantitative Funktionalisierung des Polymers ableiten lässt.

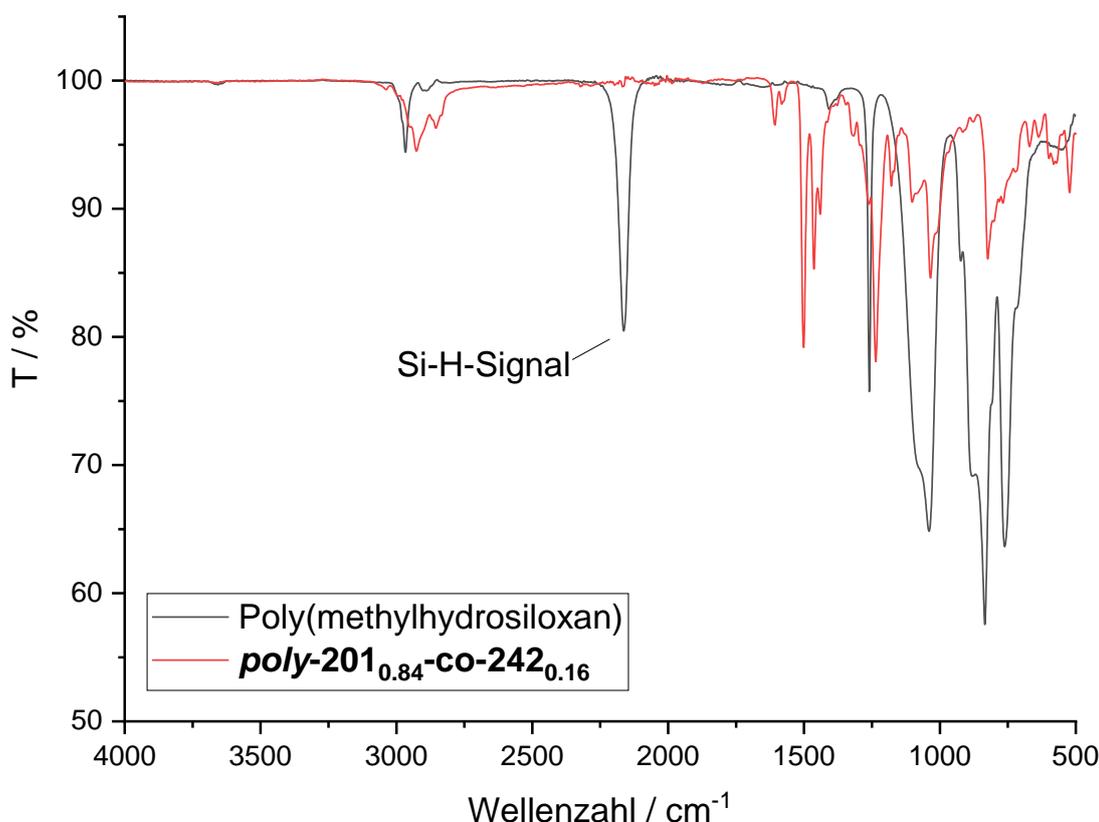


Abbildung 4.4: IR-Spektrum des unmodifizierten Poly(methylhydrosiloxans) (schwarz) und des Copolymers **poly-201_{0.84}-co-242_{0.16}** (rot).

Die Kettenlänge des funktionalisierten Poly(siloxans) sollte sich im Laufe der Funktionalisierung nicht ändern, daher sollte es ausreichen die Kettenlänge des unfunktionalisierten Poly(methylhydrosiloxanes) zu bestimmen. Über eine Gelpermeationschromatographie (GPC) ließ sich das Molekulargewicht jedoch nicht bestimmen. Dies lag zum einen daran, dass der Einsatz eines UV-Detektors nicht möglich war, da das Polymer keinerlei Chromophore besitzt. Auch der Einsatz eines Brechungsindex-Detektors (engl. *refractive index*, RI-Detektor) kam nicht in Frage, da das Poly(methylhydrosiloxan) isorefraktisch zum eingesetzten Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, THF) ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Molekulargewichts ist die Endgruppenanalyse mittels NMR-Spektroskopie. Da die Integrale der verschiedenen funktionellen Gruppen durch die Struktur des Polymers im Bezug zueinanderstehen, lässt sich die Anzahl der Wiederholungseinheiten aus den Integralen berechnen und daraus ergibt sich letztlich das Molekulargewicht. In Abbildung 4.5 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Poly(methylhydrosiloxans) dargestellt. Es ergeben sich nur Signale für die Methylgruppen bei 0.00 ppm und für das Siliziumhydrid bei 4.52 ppm.

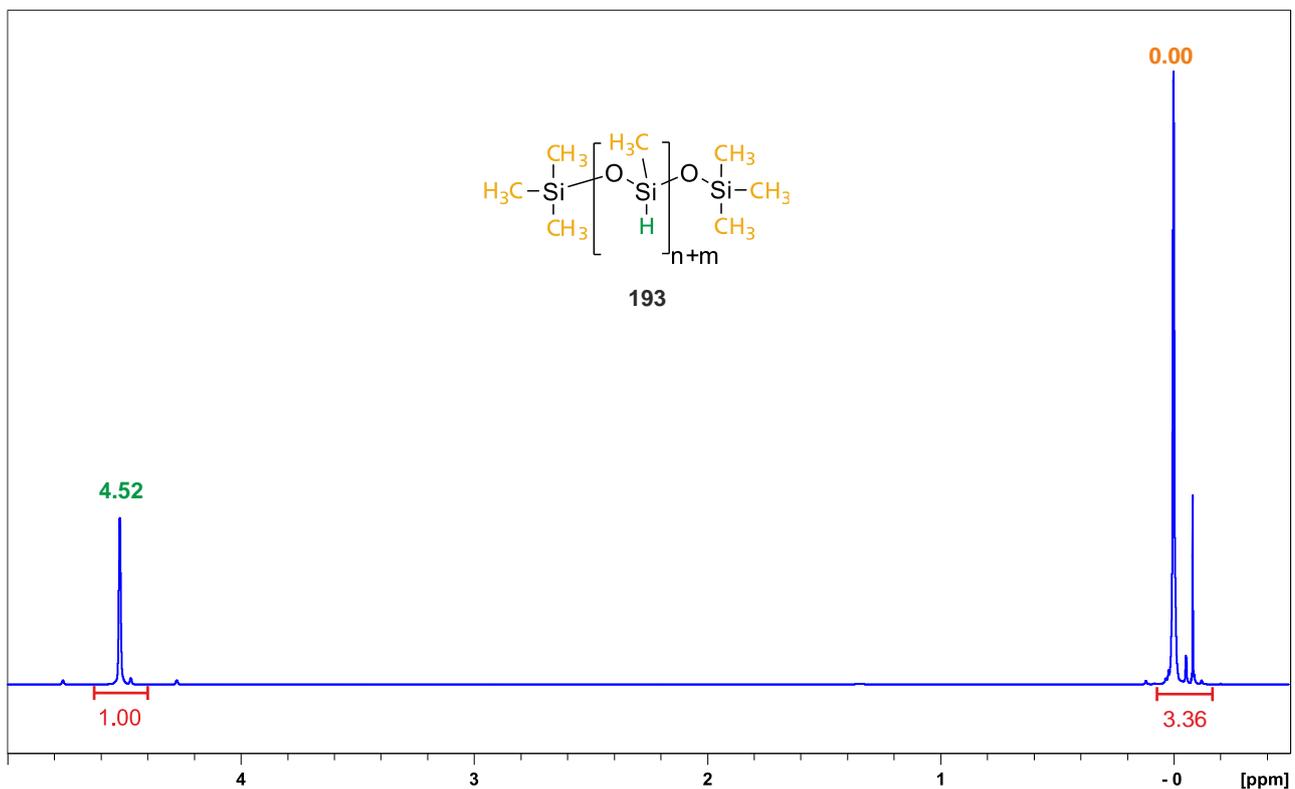


Abbildung 4.5: ^1H -NMR-Spektrum des Poly(methylhydrosiloxans).

Dadurch, dass das Signal bei 4.52 ppm für $n + m = 1$ steht, ist für das Signal der Methylgruppen folgende Gleichung gültig:

$$n + m = \frac{18}{I(\text{CH}_3) - 3} \quad (1)$$

$I(\text{CH}_3)$ = Integral der Methylgruppen

Daraus ergibt sich mit $I(\text{CH}_3) = 3.36$ eine Anzahl an Wiederholungseinheiten von 50. Dies entspricht einem Molekulargewicht von 3168 g/mol.

Durch das Anbinden des Funktionsmaterials sollte es eigentlich möglich werden die Polymere durch eine GPC mit UV-Detektor zu charakterisieren. Die erhaltenen Ergebnisse passten jedoch nicht zu der Annahme, dass die Kettenlänge des Polymers sich nicht verändert. Die gemessenen Molekulargewichte waren deutlich kleiner als erwartet und die Verteilung war sehr breit. Daher wurden die Molekulargewichte der funktionalisierten Polymere ebenfalls über ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Dazu wurde auch wieder das Integral der Methylgruppen verwendet und die Summe aus zwei Integralen, welche in Summe für eine CH_2 -Gruppe einer Wiederholungseinheit stehen. Dies ist exemplarisch am *poly-202*_{0.88}-*co-242*_{0.12} in Abbildung 4.6 gezeigt. Die ausgewählten Methylgruppen für das Signal bei 0.00 ppm sind in orange markiert. Außerdem wurden die Signale der grünen CH_2 -Gruppe im Quervernetzer und das Signal der blauen CH_2 -Gruppe im Funktionsmaterial ausgewählt, da sie einzeln integrierbar waren ohne, dass ein anderes Signal sich überlagert.

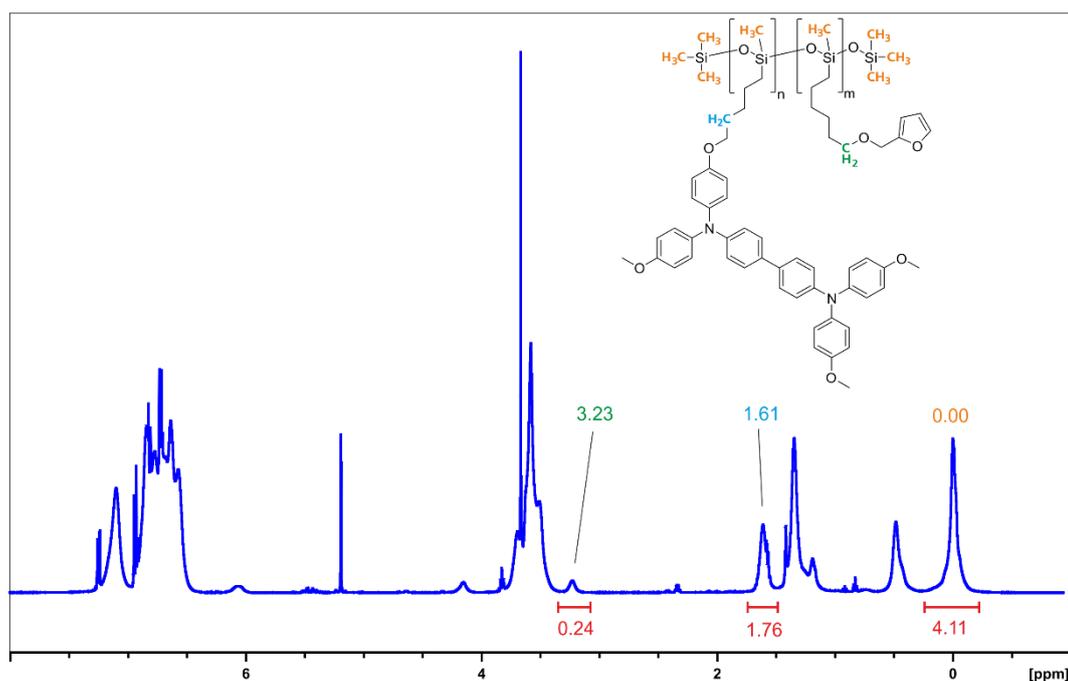
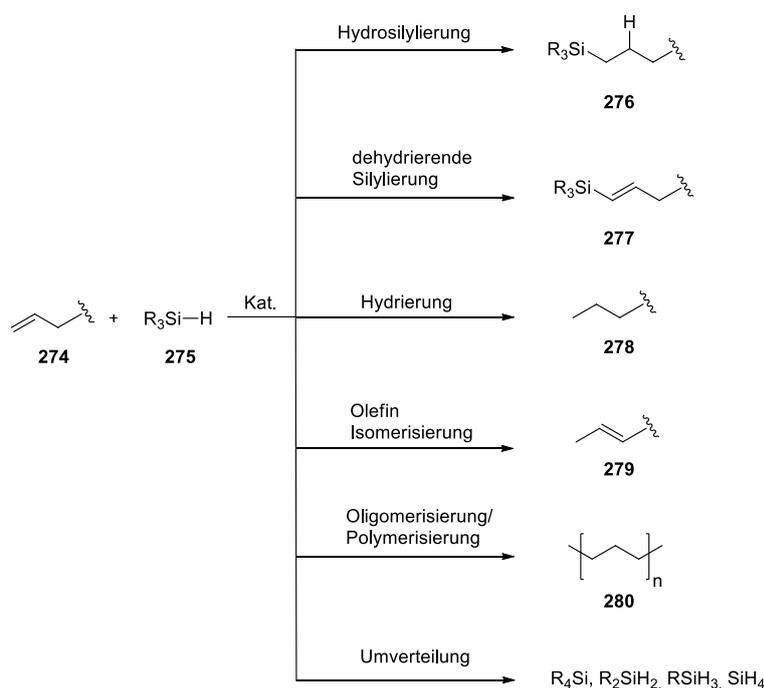


Abbildung 4.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *poly-202*_{0.88}-*co-242*_{0.12}

Analog zum unfunktionalisierten Polymer gilt für das Integral der Methylgruppen ebenfalls Gleichung (1), da die CH_2 -Signale in Summe für eine Wiederholungseinheit stehen. Daraus ergibt sich für das gezeigte Polymer eine Anzahl an Wiederholungseinheiten von 16. Aus dem Integral der CH_2 -Gruppen lässt sich außerdem das Verhältnis zwischen Quervernetzer und Funktionsmaterial bestimmen. Über dieses Verhältnis und die Anzahl an Wiederholungseinheiten lässt sich auch wiederum das Molekulargewicht berechnen.

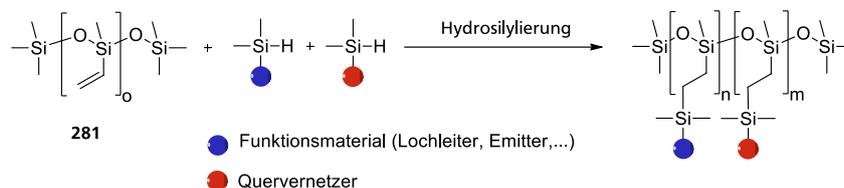
Im Vergleich zu der Anzahl der Wiederholungseinheiten im Poly(methylhydrosiloxan) ist die Anzahl der Wiederholungseinheiten in allen Copolymeren deutlich geringer. Die Berechnung ist zwar durch die Integration im NMR-Spektrum fehlerbehaftet, aber eine Abnahme von 50 Wiederholungseinheiten auf 9 lässt sich damit nicht erklären. Eine mögliche Erklärung sind die Nebenreaktionen die im Laufe der Hydrosilylierung auftreten können. Da es sich bei der Hydrosilylierung um eine Platin-katalysierte Reaktion handelt, läuft sie nach einem komplexen Katalysezyklus ab. Dabei können eine Vielzahl von Nebenreaktionen auftreten.^[173] Eine Übersicht über mögliche unerwünschte Nebenprodukte ist in Schema 4.30 dargestellt. Die dehydrierende Silylierung stellt dabei kein Problem dar, da es für die Funktionalisierung des Polymers keine Rolle spielt, ob die Doppelbindung erhalten bleibt oder nicht. Die Hydrierung des Olefins, die Olefin Isomerisierung sowie die Oligomerisierung/Polymerisierung des Olefins, sorgen zwar dafür, dass sowohl Quervernetzer als auch Funktionsmaterial nicht wie gewünscht am Polymer angebunden werden, aber es sollte zu keiner Abnahme der Kettenlänge des Poly(siloxans) kommen. Anders sieht dies bei der Umverteilung aus. Durch diese Nebenreaktion kann es zu einem Bruch der Polymerkette kommen, was zu einer Abnahme der Kettenlänge führt. Dies ist ein möglicher Ansatz, um die Verkürzung der Polymerkette zu erklären (siehe Schema 4.30).



Schema 4.30: Reaktionen eines Olefins mit einem Silan in Anwesenheit eines Katalysators.^[173]

Da mit dem KARSTEDT-Katalysator ein Platin-Katalysator gewählt wurde, der in der Literatur^[105] als nebenreaktionsarm beschrieben ist, ist ein Wechsel des Katalysatorsystems keine Lösung. Ein möglicher Ansatzpunkt wäre es den Anbindungspunkt weiter vom Polymerrückgrat zu entfernen, so dass eine Nebenreaktion nicht zum Bruch der Polymerkette führt. Möglich wäre es ein vinyl-funktionalisiertes

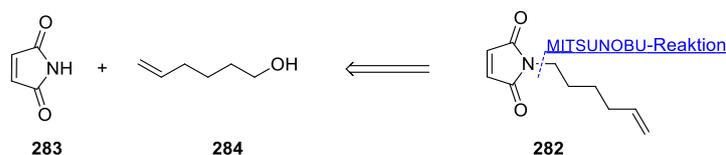
Poly(siloxan) **281** und Silan-substituierte Funktionsmoleküle und Quervernetzer zu verwenden (siehe Schema 4.31).



Schema 4.31: Polymeranaloge Funktionalisierung eines viny-substituierten Poly(siloxans) **306** mit Silan-substituierten Funktionsmolekülen und Quervernetzern.

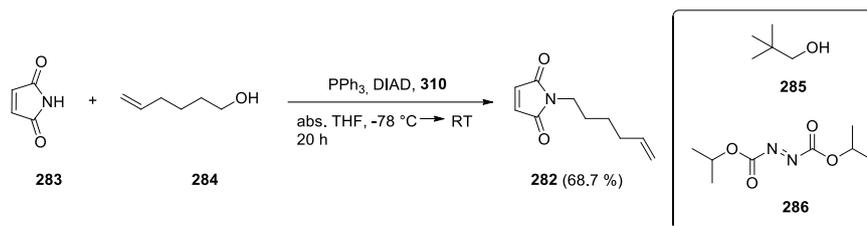
Da für diesen Ansatz ein veränderter Aufbau der Funktionsmaterialien und Quervernetzer nötig ist, wird dieser in Kapitel 4.1.8 vorgestellt.

Das DA-System besteht für die zuvor hergestellten Polymere aus einem Furfuryl-Derivat als Dien, welches an das Poly(siloxan) angebunden wurde, und aus einem Bismaleimid als Dienophil, welches als bifunktionaler Vernetzer separat zugesetzt werden muss. Da die Beweglichkeit der Polymerketten bei der Quervernetzung in einem dünnen Film eingeschränkt ist, ist es schwierig sicherzustellen, dass alle Bismaleimide abreagieren und keine niedermolekularen Verbindungen im Film zurückbleiben. Diese könnten als Verunreinigung die Funktion der Schicht stören. Um dieses Problem zu vermeiden, muss das Maleimid ebenfalls an das Polymer angebunden werden. Dafür wird wie bei dem Furfuryl-Derivat eine endständige Doppelbindung benötigt. Diese Überlegung führt zu dem Maleimid-Derivat **282**. Retrosynthetisch lässt sich das Maleimid-Derivat **282** auf Maleimid **283** und 5-Hexen-1-ol **284** zurückführen, welche in einer MITSUNOBU-Reaktion miteinander verknüpft werden (siehe Schema 4.32).



Schema 4.32: Retrosynthese des Maleimid-Derivats **282**.

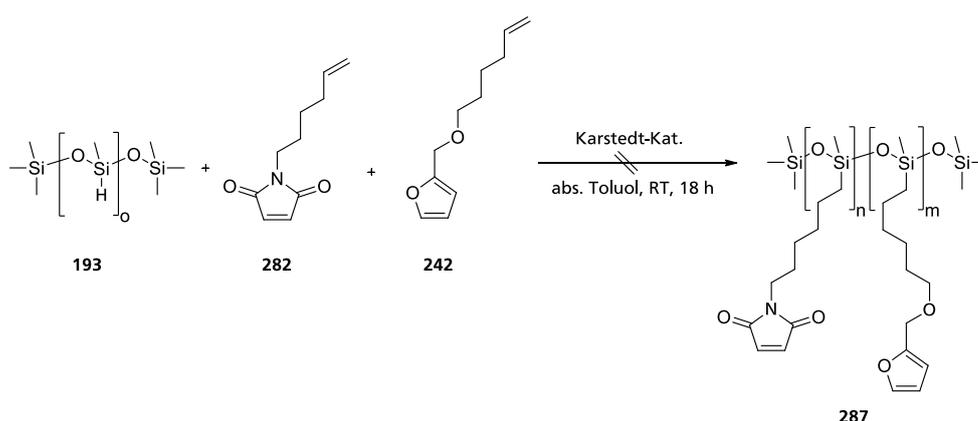
Synthetisch wird dabei auf eine modifizierte MITSUNOBU-Reaktion von WALKER *et al.* zurückgegriffen. Diese ist speziell für die Synthese von *N*-Alkylmaleimiden konzipiert.^[174] Die Synthese des Maleimid-Derivats **282** konnte mit einer guten Ausbeute durchgeführt werden (siehe Schema 4.33).



Schema 4.33: Synthese des Maleimid-Derivats **282** mittels modifizierter MITSUNOBU-Reaktion.

Eine der Besonderheiten dieser modifizierten MITSUNOBU-Reaktion liegt in der Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien. So ist es entscheidend erst das Triphenylphosphan und den Azodicarbonsäure-diisopropylester (**286**, DIAD) zuzugeben und erst im Anschluss das 5-Hexen-1-ol **284** sowie als letztes Reagenz das Maleimid **283**. Zwischen der Zugabe des Alkohols und des Maleimids sollte ein zeitlicher Abstand von 5 Minuten liegen, damit der Alkohol vor der Maleimidzugabe mit dem PPh₃-DIAD reagieren kann. Auch ist die Temperatur bei der Zugabe entscheidend, da bei – 78 °C eine um 12 % höhere Ausbeute in der Literatur erzielt wurde.^[174] Es werden außerdem 0.5 Äq. Neopentylalkohol **285** als Opferalkohol der Reaktion zugesetzt. Der sterisch anspruchsvolle Alkohol ist nicht in der Lage über die S_N2-Reaktion mit dem Maleimid zu reagieren. Jedoch führt er als Ligand am Phosphor dazu, dass diese reaktive Spezies zu einem größeren Anteil umgesetzt wird, was zu einer höheren Ausbeute führt.^[174]

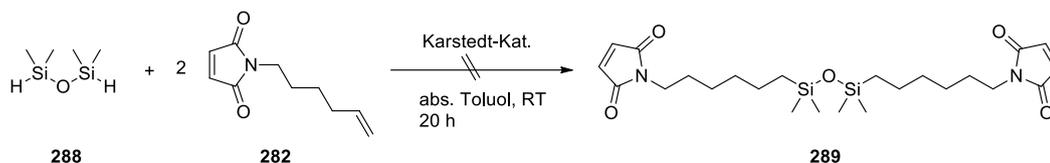
Das mit einer endständigen Doppelbindung funktionalisierte Maleimid **282** sollte an ein Polysiloxan angebunden werden. Dadurch sollte ein Copolymer erhalten werden, welches beide Komponenten des DA-Systems in der Seitenkette trägt. Die Hydrosilylierung der DA-Komponenten mit PMHS ist in Schema 4.34 dargestellt.



Schema 4.34: Hydrosilylierung des PMHS mit dem Maleimid-Derivat **282** und dem Furfuryl-Derivat **242**.

Das Copolymer **287** konnte nicht erfolgreich synthetisiert werden. Es wurde ein unlöslicher Feststoff erhalten, welcher sich weder in polaren noch unpolaren organischen Lösungsmitteln löste. Das deutet

darauhin, dass es zu einer Quervernetzungsreaktion kam, die ein unlösliches Netzwerk erzeugte. Da die DA-Reaktion nicht bei Raumtemperatur abläuft, kann dies als Ursache ausgeschlossen werden. Die Ursache muss also in der Struktur des Maleimids **282** liegen. Denkbar wäre, dass die Doppelbindung des Maleimids bei der Hydrosilylierung ebenfalls umgesetzt wird und es so zu einer Quervernetzung kommt. Um diese Vermutung zu untersuchen, wurde die Hydrosilylierung des Maleimids **282** mit dem niedermolekularen Tetramethyldisiloxan **288** durchgeführt (siehe Schema 4.35).

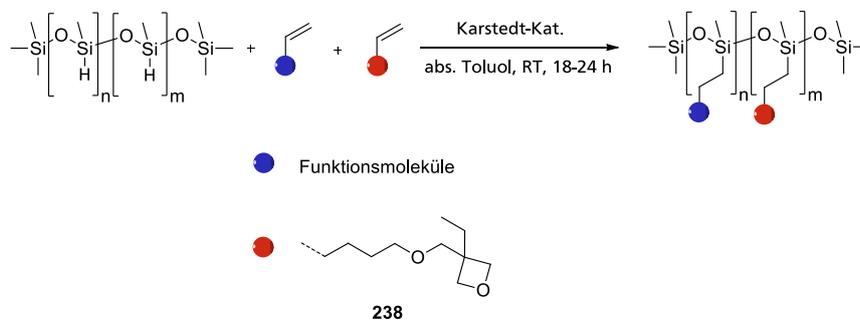


Schema 4.35: Hydrosilylierung des Maleimid-Derivats **282** mit Tetramethyldisiloxan **288**.

Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Analytik konnte nachgewiesen werden, dass die Signale der endständigen Doppelbindung nicht vollständig umgesetzt wurden. Es konnte außerdem eine Abnahme des Signals der Maleimid-Doppelbindung beobachtet werden. Es entstand auch ein neues Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.60 ppm (Singulett), welches im HMBC-Spektrum ein Kreuzsignal mit einem Carbonylkohlenstoff erzeugte. Vor allem letztere Beobachtung ist nur möglich durch eine Hydrosilylierung der Maleimid-Doppelbindung. Damit zeigte sich, dass die Maleimid-Doppelbindung bei der Hydrosilylierung mitreagiert und es so nicht möglich war das Dienophil an das Poly(siloxan) anzubinden.

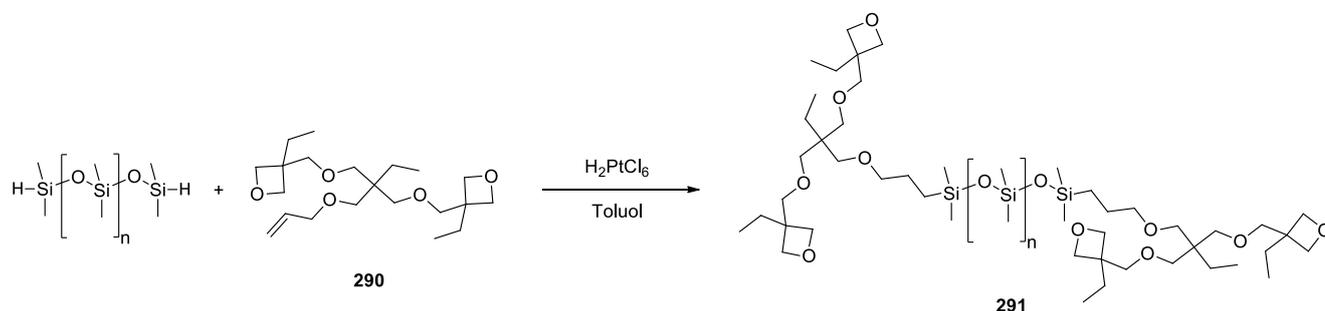
4.1.4.2. Oxetan-quervernetzbare Copolymere

Neben den zuvor vorgestellten Copolymeren mit DA-Quervernetzern, wurden auch Copolymere mit Quervernetzer auf Oxetan-Basis realisiert. Dies sollte ebenfalls durch eine Hydrosilylierung mittels KARSTEDT-Katalysator durchgeführt werden. (Schema 4.36)



Schema 4.36: Polymeranaloge Funktionalisierung des PMHS mit dem Quervernetzer (rot) und den entsprechenden Funktionsmolekülen (blau).

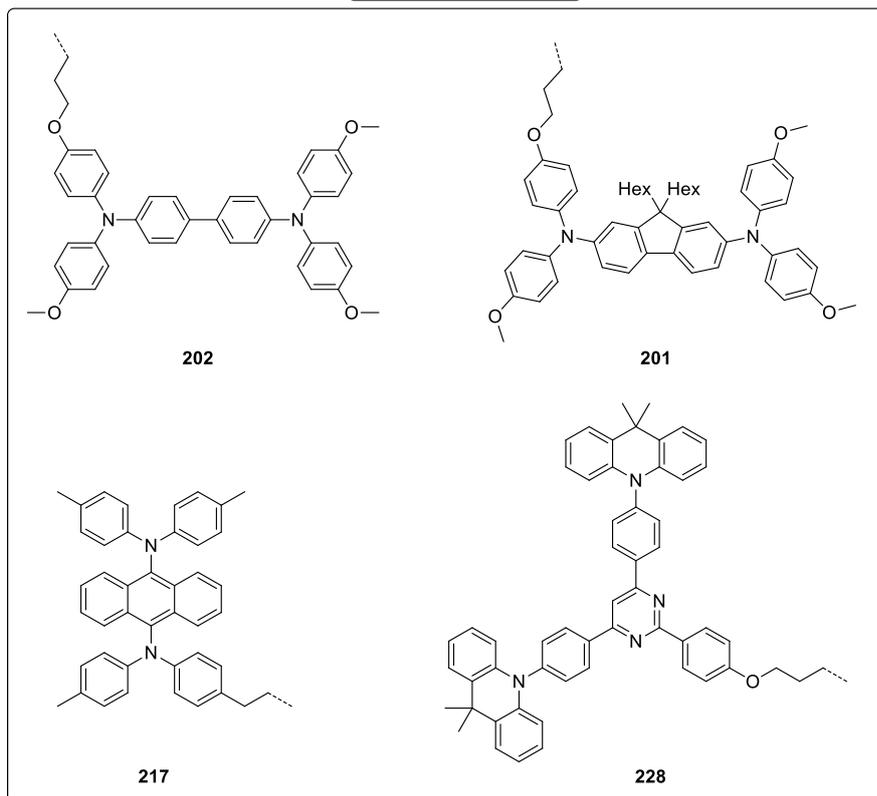
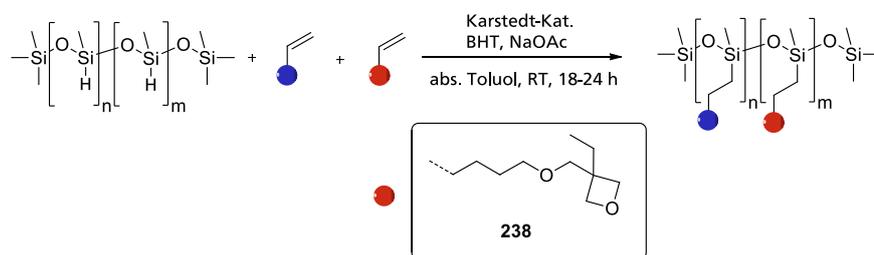
Allerdings traten bei der Reaktion Probleme auf. Nach der Zugabe des Katalysators erwärmte sich die Reaktionslösung und vergelte. Da die Hydrosilylierung zuvor mit identischen Funktionsmolekülen problemlos ablief, muss die Ursache für dieses Phänomen im Oxetan-Quervernetzer liegen. Dass die Reaktionslösung vergelt deutet daraufhin, dass das Oxetan polymerisiert und so zu einem unlöslichen Polymernetzwerk führt. Das Oxetan sollte allerdings nur unter sauren Bedingungen reagieren. Bei keiner eingesetzten Komponente handelt es sich jedoch um eine Säure. Die Reaktionslösung vergelt auch nur, wenn das Oxetan sowohl mit dem Katalysator als auch dem PMHS zusammengegeben wird. Einzeln führen sowohl der Katalysator als auch das PMHS nicht zu einem Vergelen. Die Hydrosilylierung eines Oxetans durch einen Platin-Katalysator ist auch in der Literatur^[175] beschrieben, weshalb es verwunderlich ist, dass es zu solchen Problemen kommt. In einer Publikation von CRIVELLO *et al.* ist jedoch genau das Problem beschrieben, dass es nach der Zugabe des Katalysators in Anwesenheit von Epoxiden und Oxetanen zu einer Vergelung der Lösung kommt. Untersuchungen zeigten, dass sowohl die Hydrosilylierung abläuft als auch die Polymerisation der Epoxide bzw. Oxetane. Sie sprechen von einer reaktiven Spezies, die sich aus PMHS und Platin-Katalysator bildet und das Oxetan öffnet.^[176] ZHAN *et al.* beschreiben jedoch die endständige Hydrosilylierung mit einem Oxetan **290**. Da sie auch ein Platin-Katalysator einsetzen, müsste es eigentlich auch zu einer Vergelung kommen. Sie können jedoch das Oxetan-funktionalisierte Poly(siloxan) **291** erfolgreich herstellen und charakterisieren (siehe Schema 4.37). Bei der Betrachtung der experimentellen Daten fallen jedoch zwei Substanzen auf, die sie der Hydrosilylierung zusetzen. Es werden sehr geringe Mengen Natriumacetat und Butylhydroxytoluol (BHT) zu der Reaktionslösung gegeben. Es erfolgt in der Publikation jedoch keine Erklärung dafür.^[177] BHT wird industriell als Stabilisator eingesetzt, da es stabile Radikale bilden kann. Natriumacetat ist eine schwache Base. Die Zusätze deuten an, dass radikalische oder saure Bedingungen verhindert werden sollen, welche zur Polymerisation der Oxetane führen.



Schema 4.37: Hydrosilylierung des Oxetans **290** mit Hexachloroplatinsäure zum Oxetan-funktionalisierten Poly(siloxan) **291**.^[177]

Da durch den Zusatz von Natriumacetat und BHT eine Hydrosilylierung von Oxetanen möglich zu sein scheint, wird dieses System für die zuvor fehlgeschlagenen polymeranalogen Funktionalisierungen

eingesetzt. Die Hydrosilylierung konnte so mit den in Schema 4.38 dargestellten Molekülen erfolgreich durchgeführt werden.



Schema 4.38: Polymer analoge Funktionalisierung des PMHS mit dem Quervernetzer (rot) und den entsprechenden Funktionsmolekülen (blau).

Tabelle 4.2: Übersicht der Oxetan-quervernetzbaeren Copolymere mit Ausbeute, Zusammensetzung und Molekulargewicht

Name	η / %	n / %	m / %	M_n / g/mol	n+m
<i>poly-202_n-co-238_m</i>	77	83	17	9822	15
<i>poly-201_n-co-238_n</i>	83	90	10	8553	10
<i>poly-217_n-co-238_n</i>	67	80	20	5444	7
<i>poly-228_n-co-238_m</i>	-	-	-	-	-

Es konnten für drei von vier Funktionsmaterialien Copolymere erhalten werden. Dabei konnte eine gute bis sehr gute Ausbeute erreicht werden. Für den TADF-Emitter **228** konnte nach 24 h Reaktionszeit nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden, wie schon zuvor bei den DA-funktionalisierten Copolymeren. Eine mögliche Ursache wurde an dieser Stelle schon diskutiert. Auch bei diesen Copolymeren ist eine deutliche Abnahme der Kettenlänge zu beobachten. Die Größenordnung dabei ist ähnlich wie zuvor und lässt sich auch auf den identischen Sachverhalt zurückführen. Die hergestellten Copolymere werden im weiteren Verlauf auf ihre optischen (Kapitel 4.1.5) und thermischen Eigenschaften (Kapitel 4.1.6) untersucht. Abschließend wird die Performance in einem OLED-Bauteil bewertet (Kapitel 4.1.7).

4.1.5. Optische Eigenschaften der Funktionsmaterialien auf Basis von hydrid-funktionalisierten Poly(siloxanen)

Um die optischen Eigenschaften der Funktionsmaterialien zu überprüfen, wurden UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen in Lösung durchgeführt. Dabei wurde vor allem untersucht, ob sich das Absorptions- oder Emissionsspektrum der polymeren Funktionsmaterialien im Vergleich zu den niedermolekularen Funktionsmaterialien verändert. Die Anbindung an das Polymerrückgrat als auch die Quervernetzer könnten Einfluss auf die optischen Eigenschaften nehmen.

Um die Emissionsspektren auch in Bezug auf ihre Quantität vergleichen zu können, wurden sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektrum aus der gleichen Lösung gemessen und die Emissionsspektren wurden auf das Absorptionsmaximum der Anregungswellenlänge normiert. Durch dieses Vorgehen ist ein Vergleich zwischen den verschiedenen Copolymeren als auch den niedermolekularen Verbindungen möglich. So sollte es möglich sein eine Aussage über ein aggregations-induziertes Auslöschung der Emission zu treffen.

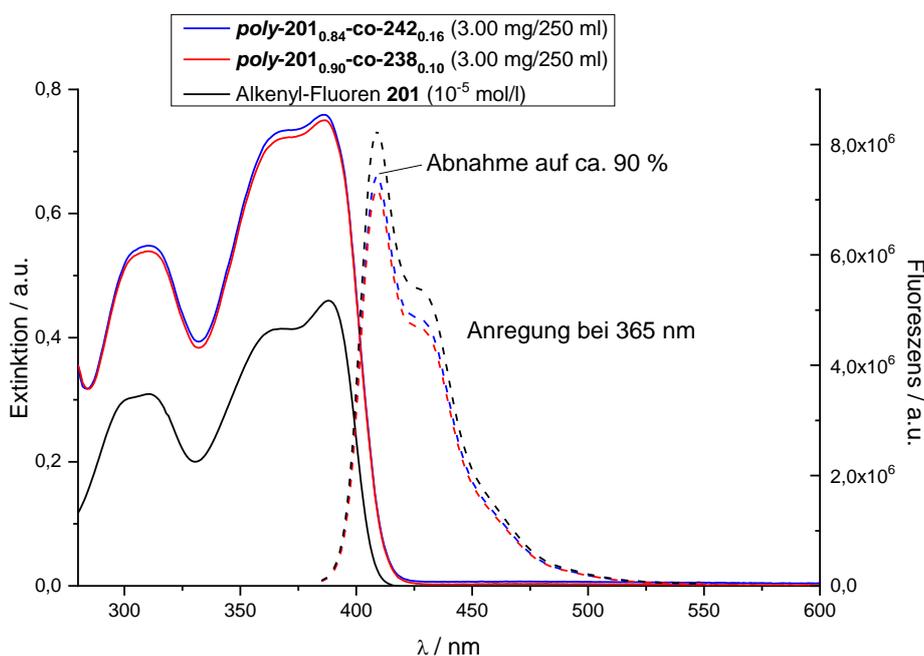


Abbildung 4.7: Absorptions- (Volllinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) der Polymere *poly-201*_{0.84}-*co-242*_{0.16} und *poly-201*_{0.90}-*co-238*_{0.10} sowie des Alkenyl-Fluorens **201** in Toluol.

Die UV-Vis-Spektren der Polymere *poly-201*_{0.84}-*co-242*_{0.16} und *poly-201*_{0.90}-*co-238*_{0.10} sowie des Alkenyl-Fluorens **201** zeigen keine Unterschiede im Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 4.7). Einzig der Unterschied in der Absorptionsstärke fällt auf, welcher aber durch einen Konzentrationsunterschied zustande kommt. Im Fluoreszenzspektrum zeigen alle drei Substanzen eine identische Kurve. Dies zeigt,

dass sowohl die Quervernetzer als auch das Poly(siloxan)rückgrat keinen Einfluss auf Absorption oder Emission haben. Die Fluoreszenz der polymergebundenen Emitter nimmt leicht ab auf ca. 90 % der Fluoreszenz des Alkenyl-Fluorens. Dies kann ein Indiz dafür sein, dass es durch die Anbindung der Emitter an ein polymeres Rückgrat zu einem aggregations-induzierten Auslöschen kommt. Die Emitter befinden sich durch die Anbindung an das polymere Rückgrat wahrscheinlicher in der Nähe eines weiteren Emitters als bei einer niedermolekularen Verbindung in Lösung. Allerdings ist die Auswirkung in diesem Fall noch sehr gering. Wobei zu berücksichtigen ist, dass in einer sehr verdünnten Lösung gearbeitet wurde. Im Falle einer Beschichtung sind sich die Emitter im Festkörper nochmal deutlich näher und der Effekt könnte verstärkt werden.

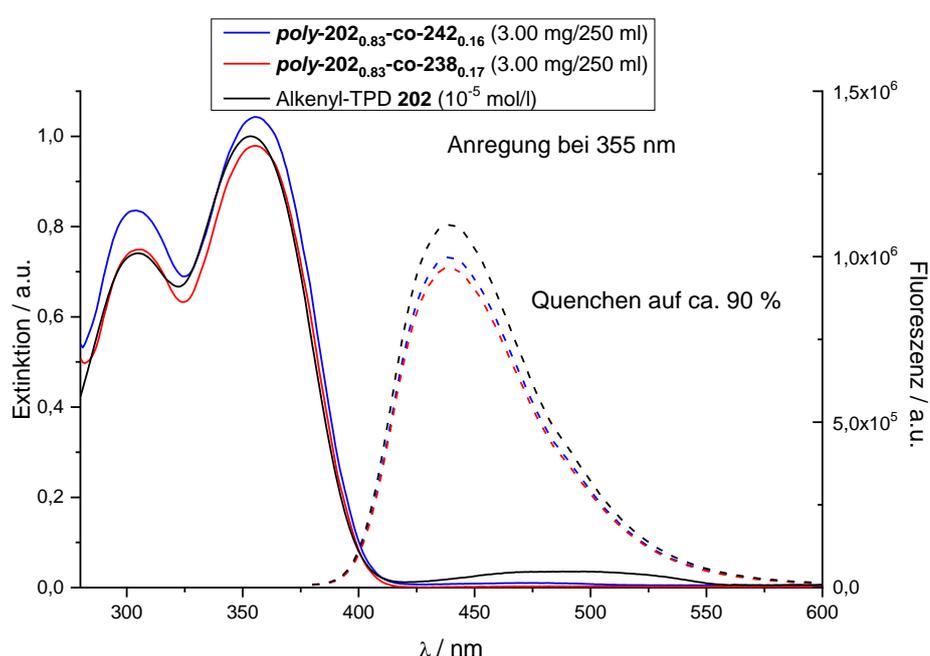


Abbildung 4.8: Absorptions- (Volllinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) der Polymere *poly-202_{0.83}-co-242_{0.16}* und *poly-201_{0.83}-co-238_{0.17}* sowie des Alkenyl-TPDs **202** in Toluol.

Ähnlich wie zuvor bei den Fluoren-Derivaten treten auch für die TPD-Polymere keine signifikanten Unterschiede im Absorptions- und Emissionsspektrum im Vergleich zum Alkenyl-TPD **202** auf (siehe Abbildung 4.8). Einzig die Fluoreszenz nimmt für die polymergebundenen Moleküle wieder leicht ab. Dies könnte ebenfalls auf ein aggregations-induziertes Auslöschen hinweisen.

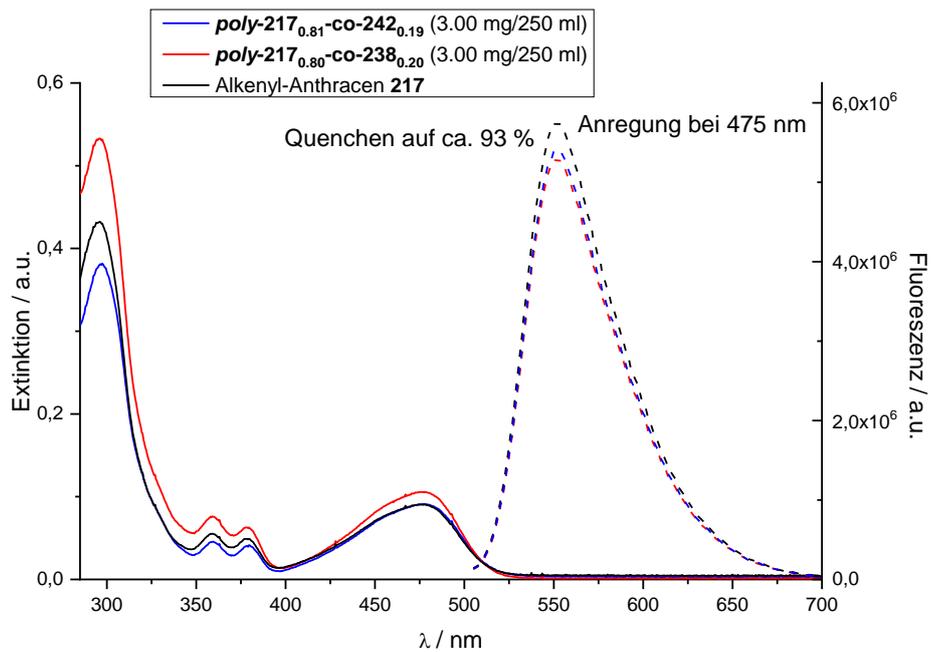


Abbildung 4.9: Absorptions- (Vollinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) der Polymere *poly-217*_{0.81-co-242}_{0.19} und *poly-217*_{0.80-co-238}_{0.20} sowie des Alkenyl-Anthracens **217** in Toluol.

Auch für das Anthracen als Fluoreszenzemitter zeigt sich ein ähnliches Bild wie zuvor für die Fluoren- und TPD-Derivate. Nur eine geringe Abnahme der Fluoreszenz ist wieder zu beobachten (siehe Abbildung 4.9). Damit lässt sich zusammenfassend für alle drei Moleküle feststellen, dass die Anbindung an das polymere Rückgrat sowie das Einbringen der Quervernetzer keinen Einfluss auf Absorption oder Emission hat. Dies sind gute Voraussetzungen für den potentialen Einsatz in einem OLED-Bauteil, da die optoelektronischen Eigenschaften der Emitter unbeeinflusst bleiben. Im nächsten Kapitel werden die thermischen Eigenschaften der Polymere sowie das Quervernetzungsverhalten untersucht.

4.1.6. Thermische Eigenschaften und Quervernetzungsverhalten der Funktionsmaterialien auf Basis von hydrid-funktionalisierten Poly(siloxanen)

Für die Ausbildung einer homogenen Schicht ist das thermische Verhalten der eingesetzten Materialien entscheidend. Daher ist eine möglichst niedrige Glasübergangstemperatur der eingesetzten Materialien nötig. Es wurden die hergestellten Copolymere mittels DSC-Messungen in Bezug auf ihre Glasübergangstemperatur charakterisiert. Dabei wurde ein Temperaturbereich von 20 bis 180 °C vermessen. Beispielhaft ist in Abbildung 4.10 eine solche DSC-Messung dargestellt.

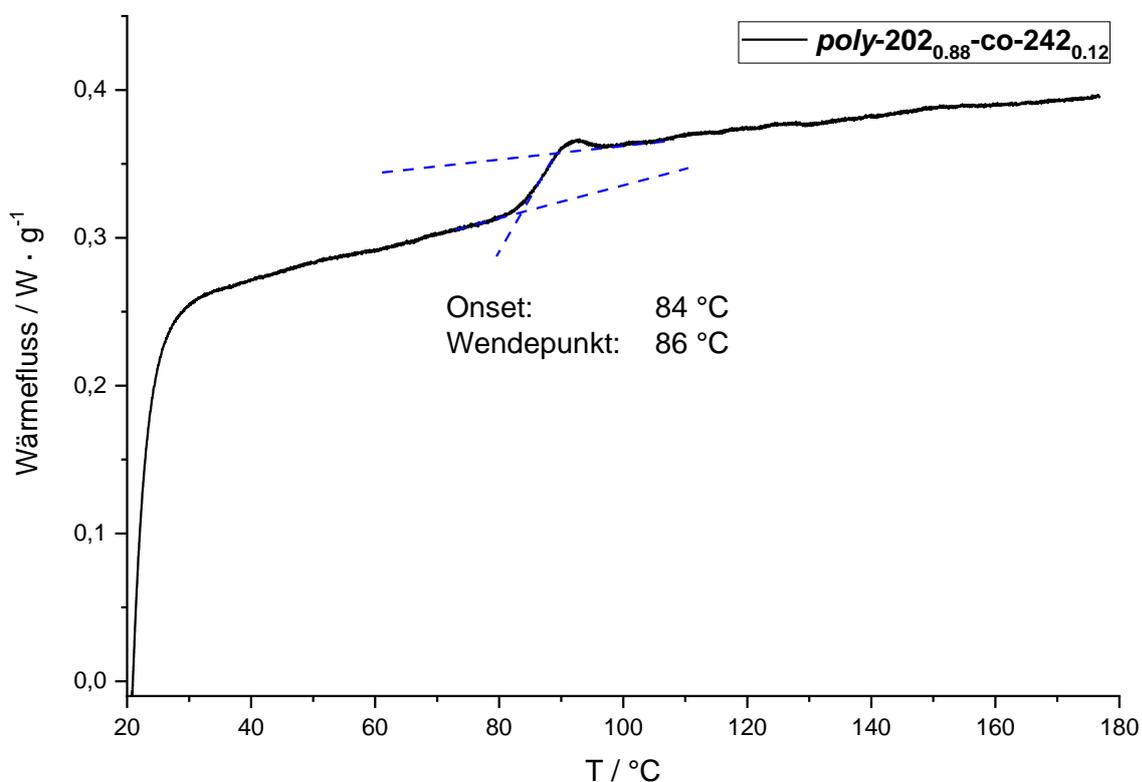


Abbildung 4.10: DSC-Messung des $\text{poly-202}_{0,88}\text{-co-242}_{0,12}$: 2. Heizvorgang, blaue Linien (Hilfslinien).

Die Heizkurve der DSC-Messung zeigt deutlich, dass ein Glasübergang des Materials stattfindet. Als Glasübergangstemperatur wird der Wendepunkt der Kurve angegeben, welcher bei 86 °C liegt. Im gemessenen Temperaturbereich sind keine weiteren Phasenübergänge zu beobachten.

Die Glasübergangstemperaturen aller hergestellten Copolymere sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Copolymere.

Material	Glasübergangstemperatur / °C
<i>poly-202</i> _{0.88} - <i>co-242</i> _{0.12}	86
<i>poly-202</i> _{0.83} - <i>co-238</i> _{0.17}	80
<i>poly-201</i> _{0.84} - <i>co-242</i> _{0.16}	58
<i>poly-201</i> _{0.90} - <i>co-238</i> _{0.10}	52
<i>poly-217</i> _{0.81} - <i>co-242</i> _{0.19}	130
<i>poly-217</i> _{0.80} - <i>co-238</i> _{0.20}	123

Es zeigen sich bei den Glasübergangstemperaturen verschiedene Trends. So liegen die Glasübergangstemperaturen der Oxetan-funktionalisierten Materialien im Schnitt 6 bis 7 °C niedriger als die der DA-Derivate. Da der Furfurylalkohol über ein aromatisches System verfügt, kann dieser eine stärkere Wechselwirkung mit den großen aromatischen Systemen der Funktionsmoleküle ausbilden. Das Oxetan ist dazu nicht in der Lage, weshalb die Glasübergangstemperatur dieser Materialien geringfügig niedriger ist.

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Größe des aromatischen Systems zeigt sich auch zwischen den Fluoren-, TPD- und Anthracen-Derivaten. Das Anthracen, welches durch Kombination mit den Diphenyl-Substituenten, über das größte aromatische System verfügt, hat auch mit 123 bzw. 130 °C die höchste Glasübergangstemperatur. Die aromatischen Systeme des Fluoren- und des TPD-Derivats verfügen zwar über eine vergleichbare Größe, allerdings ist der sterische Anspruch im Fluoren deutlich größer durch die beiden Hexyl-Substituenten an der Brückenposition. Dies erschwert die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und es wird eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur von 52 bzw. 58 °C erzielt. Die Copolymere, welche das sterisch weniger anspruchsvolle TPD-Derivat tragen, zeigen eine höhere Glasübergangstemperatur von 80 bzw. 86 °C.

Alle Glasübergangstemperaturen liegen deutlich über der Glasübergangstemperatur des Poly(dimethylsiloxans) mit -123 °C. Dies zeigt, dass die Funktionalisierung einen sehr starken Einfluss hat. Jedoch lägen die Glasübergangstemperaturen mit einem steiferen Polymerrückgrat wahrscheinlich deutlich höher, was nachteilig für die Ausbildung einer homogenen Schicht wäre. Für die Ausbildung einer homogenen Schicht bei der Verarbeitung muss das Material bis zu seiner Glasübergangstemperatur erwärmt werden. Dies ist für die ermittelten Glasübergangstemperaturen problemlos möglich.

Neben den Glasübergangstemperaturen ist auch das Vernetzungsverhalten der zwei gewählten Systeme für die Verarbeitung interessant. Die Furfuryl-substituierten Copolymere werden mittels einer DIELS-ALDER-Reaktion vernetzt. Um sicherzustellen, dass bei der Herstellung der vernetzten Schichten eine ausreichend hohe Temperatur verwendet wird, muss diese Vernetzungsreaktion charakterisiert werden. Die DA-Reaktion sollte dabei während einer DSC-Messung beobachtet werden können. Bei den

durchgeführten Messungen gelang es jedoch nicht die exotherme DA-Reaktion zu beobachten. Auch eine endotherme retro-DA-Reaktion, war in den DSC-Kurven nicht zu sehen. Eine mögliche Ursache ist, dass der Schmelzpunkt des Bismaleimids (144 °C) in einem ähnlichen Temperaturbereich liegt. Da es sich bei dem Schmelzvorgang um einen endothermen Prozess handelt und eine größere Wärmemenge aufgenommen wird als bei der exothermen DA-Reaktion frei wird, wäre es möglich, dass es dadurch nicht möglich ist den DA-Prozess zu detektieren. Es konnte allerdings festgestellt werden, dass der Inhalt der DSC-Proben nach der Messung unlöslich geworden ist. Dies deutet daraufhin, dass es zu einer Vernetzungsreaktion kam. Bei DSC-Messungen ohne Bismaleimid konnte dies nicht beobachtet werden. Da diese rein phänomenologische Bewertung nicht zufriedenstellend war, wurden weitere Versuche unternommen die DA-Reaktion analytisch festzustellen. Als nächste Möglichkeit sollte die DA-Reaktion mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Da bei der Vernetzungsreaktion zwischen Furfuryl-Substituent und Maleimid neue NMR-Signale entstehen und andere NMR-Signale nicht mehr detektierbar sein sollten, wurden die Copolymere mit Bismaleimid in deuteriertem Xylol gelöst. In einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen wurde die Probe dann bis auf 140 °C erwärmt und danach mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich jedoch keine Veränderung zur nicht erhitzten Probe. Möglicherweise war die Temperatur, die erreicht wurde, nicht ausreichend. Durch die Vernetzung hätte die Lösung außerdem vergellen oder mindestens deutlich viskoser werden müssen, was jedoch auch nicht zu beobachten war.

Um eine Aussage über die nötige Quervernetzungstemperatur zu treffen, wurde das **poly-201_{0.84}-co-242_{0.16}** gemeinsam mit dem Bismaleimid in DSC-Tiegel gegeben und auf verschiedene Temperaturen erwärmt und diese wurde für 10 Minuten gehalten. Im Anschluss wurden die Tiegel wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und geöffnet. Ihr Inhalt ist in Abbildung 4.11 zu sehen (nach der DSC-Messung). Es ist zu erkennen, dass die 80 °C Probe beige erscheint und mit zunehmender Temperatur die Proben sich braun färben. Ab 120 °C ist keine farbliche Veränderung mehr zu erkennen. Um zu überprüfen, ob die Proben vernetzt sind, wurden sie versucht in Toluol zu lösen. In Abbildung 4.11 sind die Proben nach 24 h in Toluol zu sehen. Es ist zu erkennen, dass alle Proben sich ab 120 °C nicht mehr lösen ließen. In der Vergrößerung der Proben von 80, 100 und 120 °C zeigte sich, dass sich die Probe bei 80 °C noch vollständig auflöst. Bei 100 °C ist kein vollständiges Auflösen mehr zu erreichen und bei 120 °C ist die Probe aufgrund der Vernetzung unlöslich.

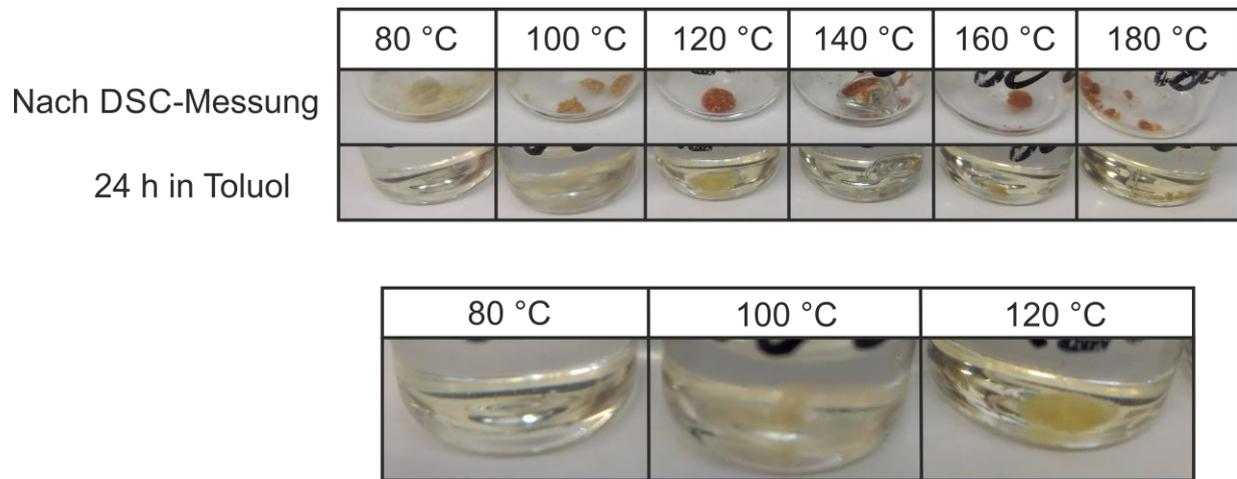
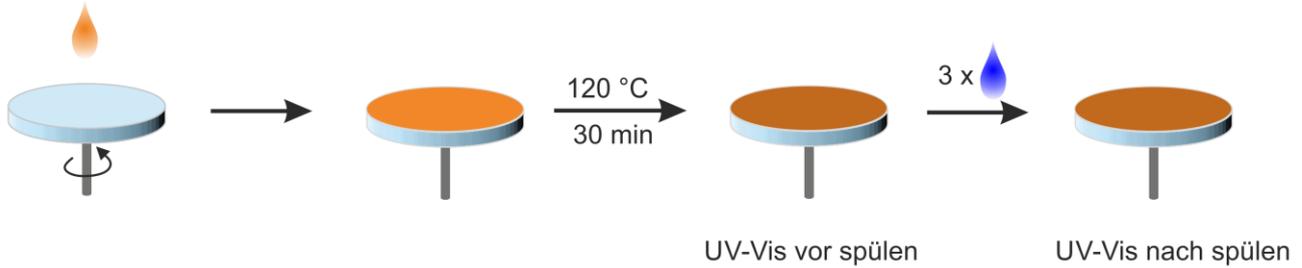


Abbildung 4.11: Oben: *poly-201*_{0.84}-*co-242*_{0.16} sowie Bismaleimid aus DSC-Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Unten: Vergrößerung der Proben in Toluol bei 80, 100 und 120 °C.

Dies zeigt, dass mit einer Vernetzungstemperatur von 120 °C ein unlösliches Netzwerk entsteht. Daher sollten bei der Verarbeitung des Funktionsmaterials die Schichten mindestens auf 120 °C erwärmt werden.

Um die Lösungsmittelresistenz von beiden Vernetzungssystemen zu untersuchen, wurden auf Objektträgern dünne Schichten mittels Rotationsbeschichtung hergestellt. Diese wurden im Anschluss entweder durch einen thermischen Stimulus (DA-System) oder UV-Bestrahlung (Oxetan) vernetzt. Für die kationische Polymerisation des Oxetans wurde die Photosäure OPPI **182** (Schema 2.14, Seite 54) als Initiator zugegeben. Nach erfolgter Vernetzung wurde ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Um die Lösungsmittelresistenz zu überprüfen wurde der hergestellte Film dreimal mit Toluol gespült. Im Anschluss wurde erneut ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen und anhand der Abnahme der Absorption die Lösungsmittelresistenz ermittelt. In Abbildung 4.12 ist das Vorgehen schematisch dargestellt.

Polymer + Bismaleimid



Polymer + OPPI

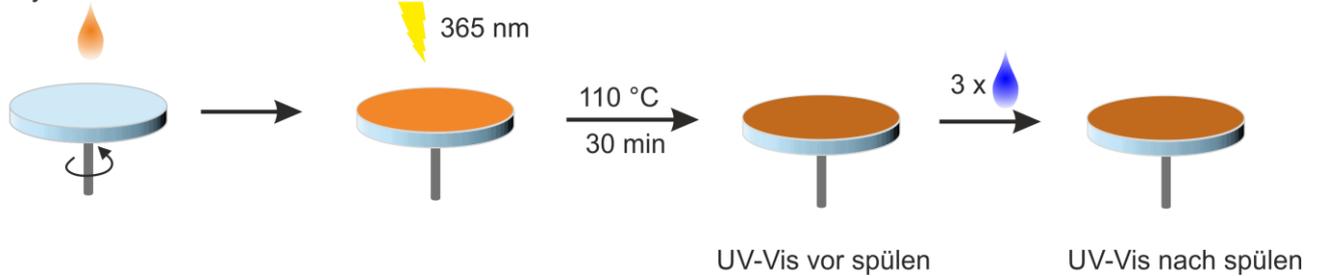


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Beschichtung der Objektträger mit anschließender Quervernetzung und Test auf Lösungsmittelresistenz. Oben: DA-Quervernetzung; Unten: Oxetan-Quervernetzung.

Für die Lösungsmittelresistenzversuche sowohl der Oxetan-Vernetzer auch als des DA-Systems wird die zugesetzte Menge an Initiator bzw. Vernetzer variiert. Zum Vergleich wird auch ein Film ohne Photosäure bzw. Bismaleimid hergestellt und mit Lösungsmittel gespült. Die Abnahme der Absorption in Abhängigkeit des Bismaleimids bzw. der Photosäure sind in Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 dargestellt.

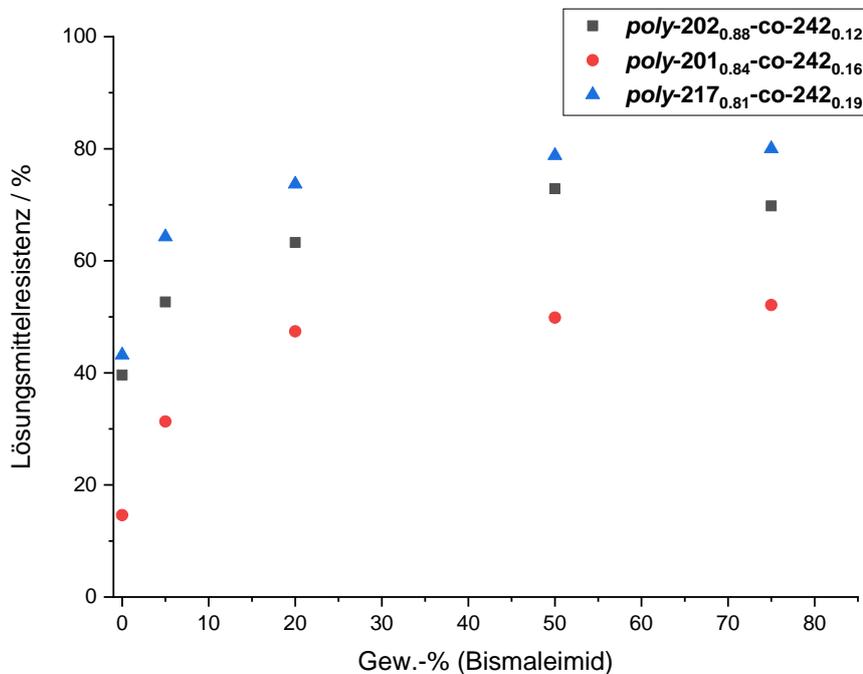


Abbildung 4.13: Lösungsmittelresistenz der DA-vernetzbaeren Copolymeren in Abhängigkeit der Menge an Bismaleimid (Vernetzer).

Für alle drei Polymere ist eine Zunahme der Lösungsmittelresistenz mit einer höheren Bismaleimid-Menge zu beobachten. Die stärkste Zunahme entsteht bis 20 Gew.-% Bismaleimid. Die Zunahme der Lösungsmittelresistenz von 20 nach 50 Gew.-% Bismaleimid ist mit ca. 6 % (Mittelwert der drei Polymere) nur noch minimal. Zwischen 50 und 75 Gew.-% Bismaleimid lässt sich kein Unterschied in der Lösungsmittelresistenz feststellen. Innerhalb der verschiedenen Polymere ist auch ein klarer Trend zu erkennen. So erreicht das *poly-217*_{0.81-co-242}_{0.19} die höchste Lösungsmittelresistenz gefolgt vom *poly-202*_{0.88-co-242}_{0.12}. Am geringsten fällt die Lösungsmittelbeständigkeit mit ca. 50 % für das *poly-201*_{0.84-co-242}_{0.16} aus. Da der Anteil an Verknüpfungspunkten bei allen Polymeren in einer ähnlichen Größenordnung liegt, sind die Unterschiede durch die verschiedenen Funktionsmoleküle begründet. So ist das Fluoren-Derivat deutlich besser löslich als das TPD- oder Anthracen-Derivat. Dies spiegelt auch die Lösungsmittelresistenz ohne Quervernetzer sowie das Lösungsverhalten der Funktionsmoleküle im Verlauf der Synthesen wider.

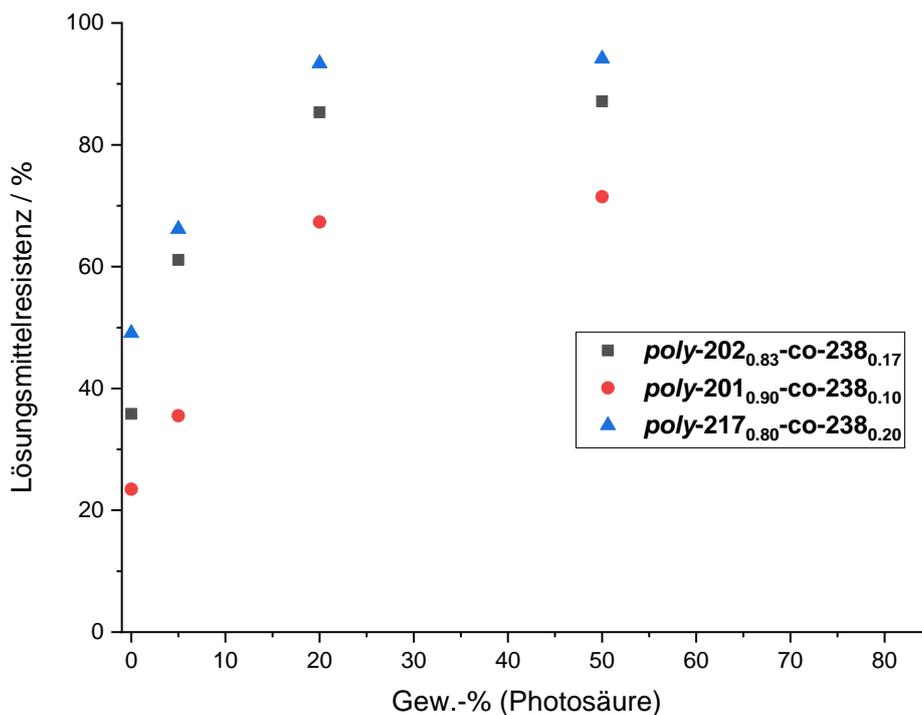


Abbildung 4.14: Lösungsmittelresistenz der Oxetan-vernetzbaeren Copolymere in Abhängigkeit der Menge an Photosäure (Initiator).

Auch die Lösungsmittelresistenz der Oxetan-funktionalisierten Polymere verbessert sich durch eine Erhöhung der Menge an zugesetzter Photosäure. Die Zunahme liegt bei 5 Gew.-% Photosäure bei 18 % im Schnitt im Vergleich zum Referenzfilm ohne Photosäure. Durch die Zugabe von 20 Gew.-% Photosäure lässt sich die Lösungsmittelresistenz im Schnitt nochmal um weitere 28 % steigern. Zwischen den verschiedenen Polymeren zeigt sich die identische Tendenz wie zuvor beim DA-System. So ist das

*poly-217*_{0.80}-*co-238*_{0.20} am resistentesten gegen Lösungsmittel gefolgt von dem *poly-202*_{0.83}-*co-238*_{0.17}. Das *poly-201*_{0.90}-*co-238*_{0.10} zeigt eine um 26 % geringere Lösungsmittelresistenz im Vergleich zum Anthracen-Derivat (bei 20 Gew.-% Photosäure).

Im Vergleich zwischen beiden Vernetzungssystemen zeigt sich, dass die Oxetan-Vernetzung eine Lösungsmittelresistenz von 84.2 % (50 Gew.-% Photosäure) und das DA-System 67.2 % (50 Gew.-% Bismaleimid) im Mittel erreicht. Damit ist die Lösungsmittelresistenz des Oxetan-Systems deutlich stärker. Da der Anteil an Initiator bzw. Quervernetzer im Polymer bei beiden Systemen in einer ähnlichen Größenordnung liegt, kann der Unterschied dadurch nicht zustande kommen. Allerdings handelt es sich bei der DA-Vernetzung nur um eine Dimerisierung, also es werden nur zwei Punkte miteinander verknüpft. Die Oxetan-Vernetzung ist eine kationische ringöffnende Polymerisation, daher kann daraus ein Netzwerk entstehen, was die Polymerketten stärker vernetzt. Daraus resultiert wahrscheinlich die stärkere Lösungsmittelresistenz. Die Lösungsmittelresistenz lässt sich für beide Systeme noch durch längere Polymerketten optimieren, da so ein geringerer Anteil an Quervernetzer im Polymerrückgrat für eine starke Lösungsmittelresistenz sorgen sollte. Bei beiden Fluoren-Derivaten könnte das Polymer mit einem höheren Anteil an Quervernetzer funktionalisiert werden, um eine vergleichbare Lösungsmittelresistenz zu erreichen wie bei den TPD- oder Anthracen-Derivaten.

In Summe konnte mit beiden Systemen eine zufriedenstellende bis sehr gute Lösungsmittelresistenz erreicht werden. Durch weitere Verbesserungen der Polymere in Bezug auf Kettenlänge und Anteil an Vernetzer im Polymer, sollte die Menge an eingesetztem Bismaleimid bzw. Photosäure noch reduziert werden können, sodass weniger der Additive verwendet werden muss. Das dreimalige Spülen mit Lösungsmittel ist auch für einen Film in der OLED-Fertigung ein *Worst Case*. Bei der Herstellung muss die vorige Schicht sich nur resistent gegenüber der Auftragung der nächsten Schicht zeigen. Im nächsten Kapitel werden die Eigenschaften der hergestellten OLED-Bauteile vorgestellt und diskutiert.

4.1.7. Eigenschaften der OLED-Bauteile mit Funktionsmaterialien auf Basis hydrid-funktionalisierten Poly(siloxanen)

Im Rahmen des Forschungsprojekts POESIE (Das Potential der gedruckten organischen Elektronik: Optimierte Materialien, Fluide und Flüssigphasenprozesse) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung wurden in Zusammenarbeit mit dem COPT Zentrum und dem Arbeitskreis MEERHOLZ an der Universität zu Köln die Performance der hergestellten Materialien in OLED-Bauteilen charakterisiert.

Da die filmbildenden Eigenschaften der Materialien auch entscheidend sind für eine gute Performance im OLED-Bauteil, wurden Filme durch Rotationsbeschichtung hergestellt und mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) untersucht. Es handelt sich dabei um vernetzte Filme. Die erhaltenen Filme sollten möglichst glatt sein mit einer geringen Rauigkeit. In Abbildung 4.15 ist beispielhaft ein AFM-Bild des **poly-201_{0,84}-co-242_{0,16}** sowie als Referenz ein Film des niedermolekularen Lochleiters QUPD **292** gezeigt. Die Struktur des Lochleiters ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

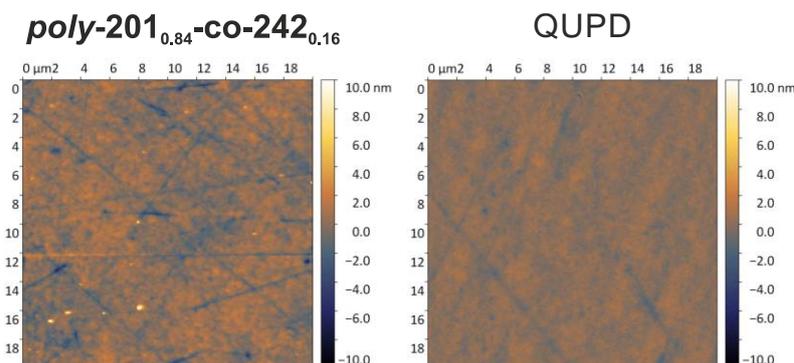
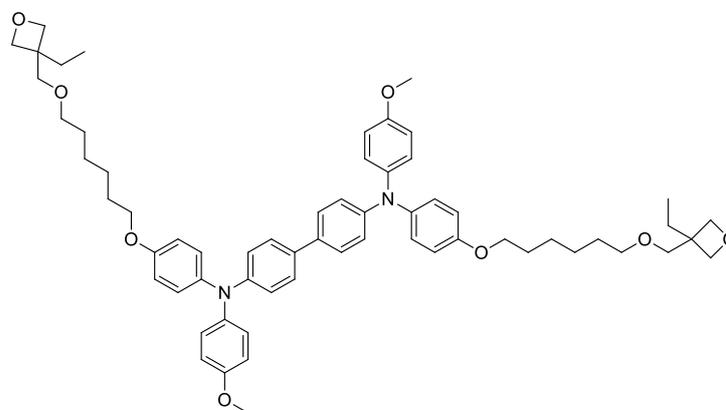


Abbildung 4.15: AFM-Aufnahmen des Copolymers **poly-201_{0,84}-co-242_{0,16}** (links) und der Referenz QUPD **292** (rechts).



292 (QUPD)

Abbildung 4.16: Niedermolekularer Lochleiter QUPD **292**.

Anhand der Farbe und Kontraste in den AFM-Bildern lässt sich erkennen, dass das **poly-201_{0.83}-co-242_{0.16}** einen Film vergleichbarer Qualität wie das QUPD ausbildet. Die größeren Kratzer in beiden Filmen kommen durch die Handhabung der Filme zwischen Herstellung und den AFM-Messungen. Auch wurden die Filme nicht in einem Reinraum erzeugt, sodass Partikel oder Staubkörner bei der Verarbeitung diese feinen Kratzer erzeugen könnten. Um die Qualität der Filme der verschiedenen Polymere noch besser miteinander vergleichen zu können, wurde aus den AFM-Messungen der Mittenrauwert R_a und die quadratische Rauheit R_{MS} berechnet. Diese Werte sind für alle Polymere und das QUPD in Tabelle 4.4 angegeben.

Tabelle 4.4: Mittenrauwert R_a und quadratische Rauheit R_{MS} für Filme des QUPD sowie der vernetzbaren Copolymere.

Verbindung	R_a / nm	R_{MS} / nm
QUPD	0.36	0.46
poly-201_{0.84}-co-242_{0.16}	0.64	0.86
poly-202_{0.88}-co-242_{0.12}	1.35	1.73
poly-201_{0.90}-co-238_{0.10}	0.78	1.18
poly-202_{0.83}-co-238_{0.17}	1.09	1.55

Das QUPD bildet dabei den Film mit der geringsten Rauheit. Allerdings ist eine Rauigkeit von ca. 1 nm für alle PMS-Filme ein sehr gutes Ergebnis. Damit sollte sich eine ausreichende Qualität der Schichten für die OLED-Herstellung erzielen lassen. Die Anthracen-substituierten Poly(siloxane) konnten aus Zeitgründen nicht mehr untersucht werden.

Im nächsten Schritt wurden die verschiedenen Copolymere im Arbeitskreis MEERHOLZ von Claudia Dillmann zu OLED-Bauteilen verarbeitet. Dabei wurden die verschiedenen Poly(siloxane) als Emitterschicht eingesetzt. Allerdings zeigten die TPD- und Fluoren-Derivate keine gute Performance als Emitter mit nur einer sehr geringen Helligkeit. Daher wird auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet. Da es sich sowohl beim Fluoren- als auch TPD-Strukturmotiv um originäre Lochleiter handelt, wäre es sinnvoll gewesen diese in einem OLED-Aufbau auch als Lochleiter einzusetzen und zu charakterisieren. Dies war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Die Anthracen-Derivate wurden in einer Mehrschicht OLED verbaut. Der Aufbau mit den Energieniveaus der verschiedenen Materialien ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

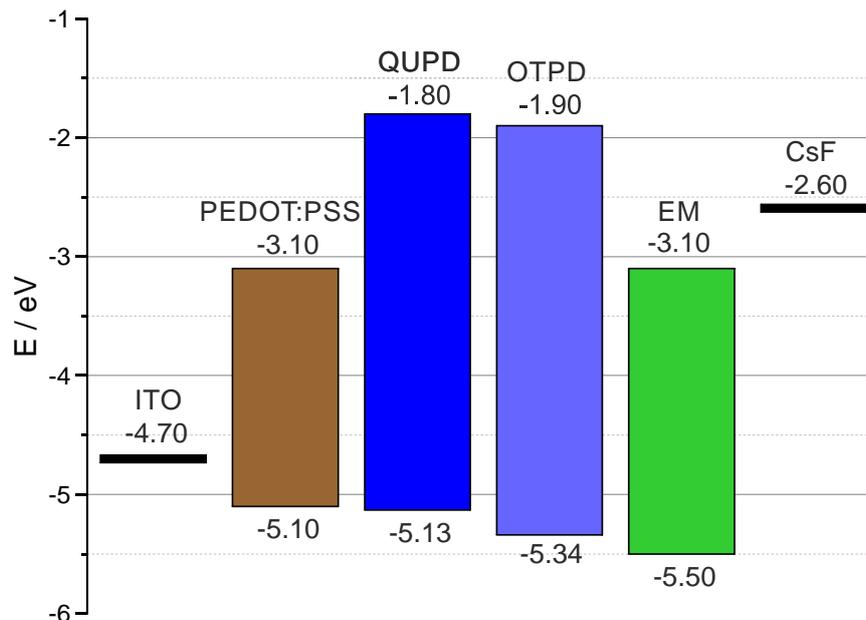
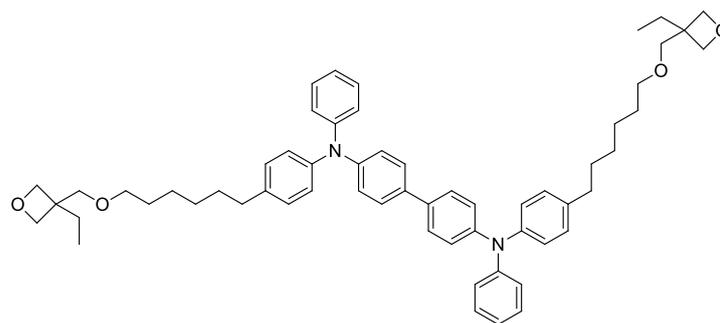


Abbildung 4.17: Energieniveaus des Mehrschichtaufbaus bestehen aus ITO, PEDOT:PSS, QUPD, OTPD, Emitterschicht (EM) sowie Cäsiumfluorid.



293

Abbildung 4.18: Struktur des OTPD 293.

Dabei wird als Anodenmaterial eine ITO-Schicht und als Lochinjektionsschicht das bewährte PEDOT:PSS eingesetzt. Als Lochleiter kommen die zwei TPD-Derivate QUPD und OTPD zum Einsatz. Diese vernetzbaren Lochleiter sind im AK MEERHOLZ sehr gut untersucht und die Oxetan-Vernetzung ist dort ebenfalls etabliert. Darauf folgt die Emitterschicht aus den Anthracen-substituierten Poly(siloxanen). Diese sind entsprechend ihrem Vernetzungssystem entweder mit der Photosäure OPPI vernetzt oder im Falle des DA-Systems mit Bismaleimid. Als Kathodenmaterial wird Aluminium eingesetzt, welches mit einer zusätzlichen Elektroneninjektionsschicht aus Cäsiumfluorid für eine optimale Injizierung der Elektronen sorgt.

Damit wurde ein OLED-Bauteil hergestellt, welche bis auf die Anode und Kathode komplett in Flüssigphasenprozessierung realisiert werden konnte. Für die so hergestellten OLED-Bauteile wurden die Standard OLED-Parameter wie spannungsabhängige Stromdichte, Leuchtdichte, Effizienz sowie EQE

bestimmt. Die OLED-Charakteristika, eine Fotoaufnahme der Bauteile sowie die Struktur des verwendeten Emitters sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

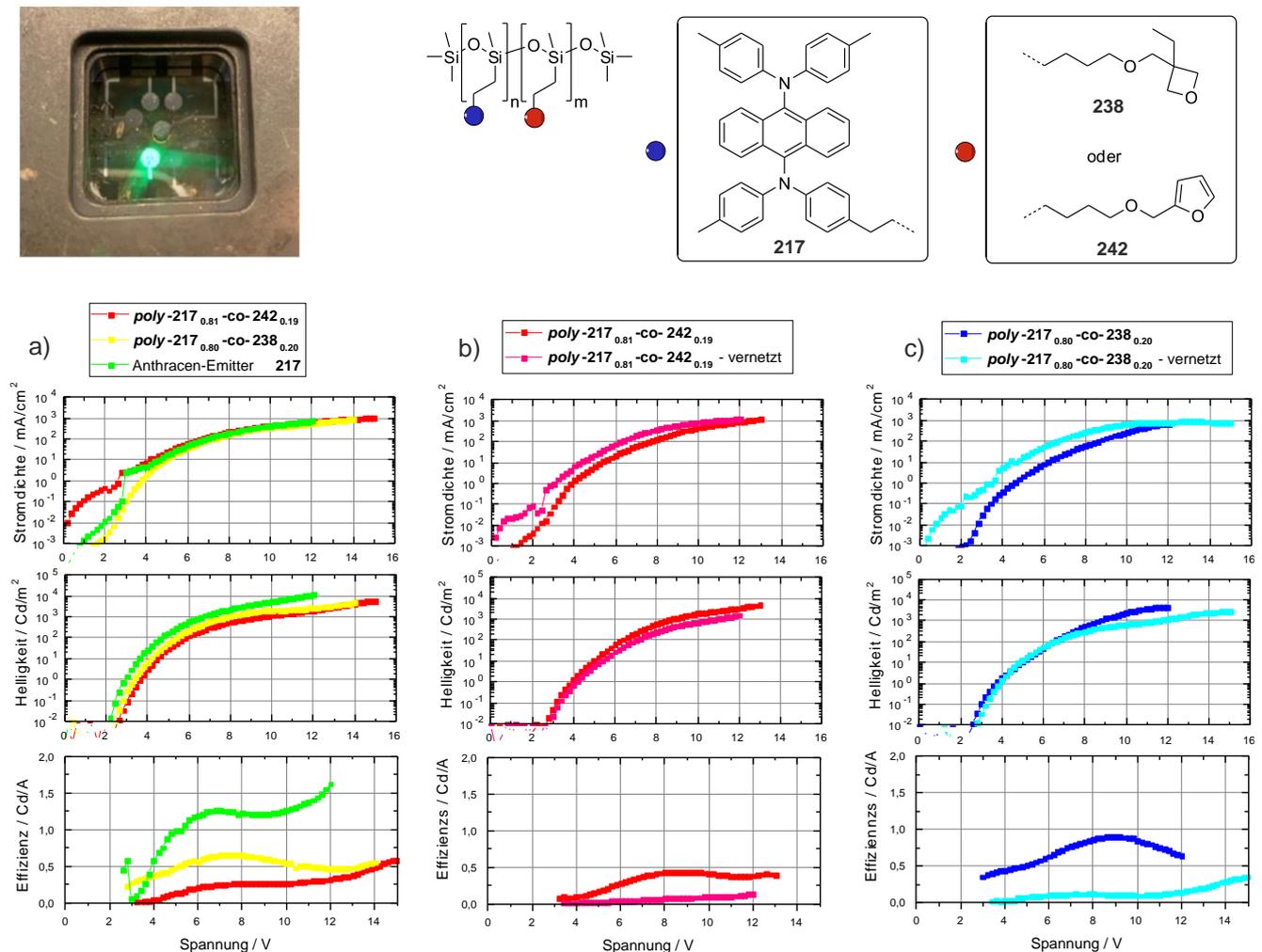


Abbildung 4.19: Fotoaufnahme des leuchtenden Bauteils, Struktur der vernetzbaren anthracen-substituierten Poly(siloxane) sowie die entsprechenden OLED-Charakteristika a) der unvernetzten Bauteile, sowie der vernetzten Bauteile (b und c).

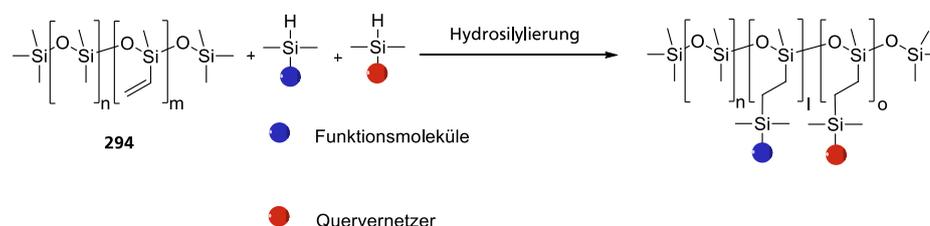
Die Fotoaufnahme zeigt, dass der Anthracen-Emitter grünes Licht erzeugt. Auch die Stärke der Helligkeit zeigt, dass der Emitter im hergestellten Bauteil gut funktioniert. Die Stromdichte der Bauteile zeigen im Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von der Spannung keine großen Unterschiede. Eine Einschaltspannung von maximal 2 V ist für ein OLED-Bauteil ein sehr guter Wert. Die Helligkeit der Bauteile ist für eine erste *proof-of-concept* OLED auch zufriedenstellend. So wird bei 5-6 V eine Helligkeit von 100 cd/m² erreicht, was der Leuchtstärke eines Monitors entspricht. Die Helligkeit des niedermolekularen Anthracen-Emitters ist dabei etwas größer als bei den Polymeren. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Effizienz. Dass die Polymere weniger leistungsfähig sind als der niedermolekulare Emitter, kann an mehreren Effekten liegen. So wird das Emittermolekül sowohl durch das Polymerrückgrat als auch durch die Quervernetzer verdünnt, sodass weniger Emittermoleküle bei

gleicher aufgetragener Menge vorliegen. Da im Herstellungsprozess der Polymere ein Platin-Katalysator eingesetzt wird, wäre es auch möglich, dass Reste davon zurückbleiben und die Performance des Bauteils stören. Zusammenfassend lässt sich jedoch sagen, dass mit den hergestellten Bauteilen gezeigt werden konnte, dass durch die Anbindung eines Emitters an ein Poly(siloxan)rückgrat ein Emittmaterial erzeugt werden konnte, was prinzipiell für die OLED-Herstellung geeignet ist.

Es wurden außerdem Bauteile mit einer vernetzten Emitterschicht hergestellt. Dabei muss je nach System entweder ein Bismaleimid oder eine Photosäure zugesetzt werden. Die OLED-Charakteristika dieser Bauteile sind in Abbildung 4.19 b) und c) dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Stromdichte nach der Vernetzung leicht zunimmt. Dies ist von Nachteil, da durch eine höhere Stromdichte auch höhere Temperaturen im Bauteil entstehen, welche im Extremfall zu einem Schmelzen des Bauteils führen können. Jedoch ist die Zunahme nur minimal, weshalb nur leicht erhöhte Temperaturen zu erwarten sind. Die Helligkeit vor und nach Vernetzung der Emitterschicht zeigt keine Unterschiede. Nur die Effizienz der Bauteile nimmt nach der Vernetzung nochmal ab. Dies kann auf die Beanspruchung des Bauteils durch den Vernetzungsprozess zurückzuführen sein. Für die DA-Vernetzung müssen die Bauteile auf 120 °C erhitzt werden und bei der Oxetan-Vernetzung wird das Bauteil UV-Strahlung ausgesetzt. Dies kann zu einer geringeren Effizienz der Bauteile führen. Außerdem ist der Anteil der Photosäure bzw. des Bismaleimids mit 30 Gew-% (bezogen auf das Polymer) auch sehr hoch, was wiederum zu einer Verdünnung der Emitter in der Schicht führt. Beide Zusätze könnten in der hohen Konzentration außerdem störend wirken. Daher sollte versucht werden in weiteren Arbeiten die nötige Menge an Vernetzer zu reduzieren. Dies sollte sich durch Polymere mit einer längeren Kettenlänge erreichen lassen.

4.1.8. Vinyl-funktionalisierte Poly(siloxane) als Polymerrückgrat

Um das in Kapitel 4.1.4 beschriebene Problem des Abbaus des Polymerrückgrats durch die Hydrosilylierung zu verhindern, sollte die Anbindung an das Poly(siloxan) nicht direkt am Polymerrückgrat stattfinden. Dazu eignet sich ein vinyl-funktionalisiertes Poly(siloxan). Dieses ist kommerziell als Poly(vinylmethylsiloxan-co-dimethylsiloxan) **294** erhältlich. Dabei liegt der Anteil an vinyl-funktionalisiertem Polysiloxan bei ca. 48-52 %. Das Molekulargewicht wird vom Hersteller mit 50000 g/mol angegeben, was einer Anzahl an Wiederholungseinheiten von ca. 620 entspricht. Um die Funktionsmoleküle an die Vinyl-Funktionalität anzubinden, benötigen diese Moleküle eine endständige Silan-Funktionalität, sodass eine Hydrosilylierung möglich ist. Diese neue Anbindungsstrategie ist in Schema 4.39 dargestellt.



Schema 4.39: Polymeranaloge Hydrosilylierung des vinyl-funktionalisierten Poly(siloxan) **294** mit den silan-funktionalisierten Funktionsmolekülen und Quervernetzern.

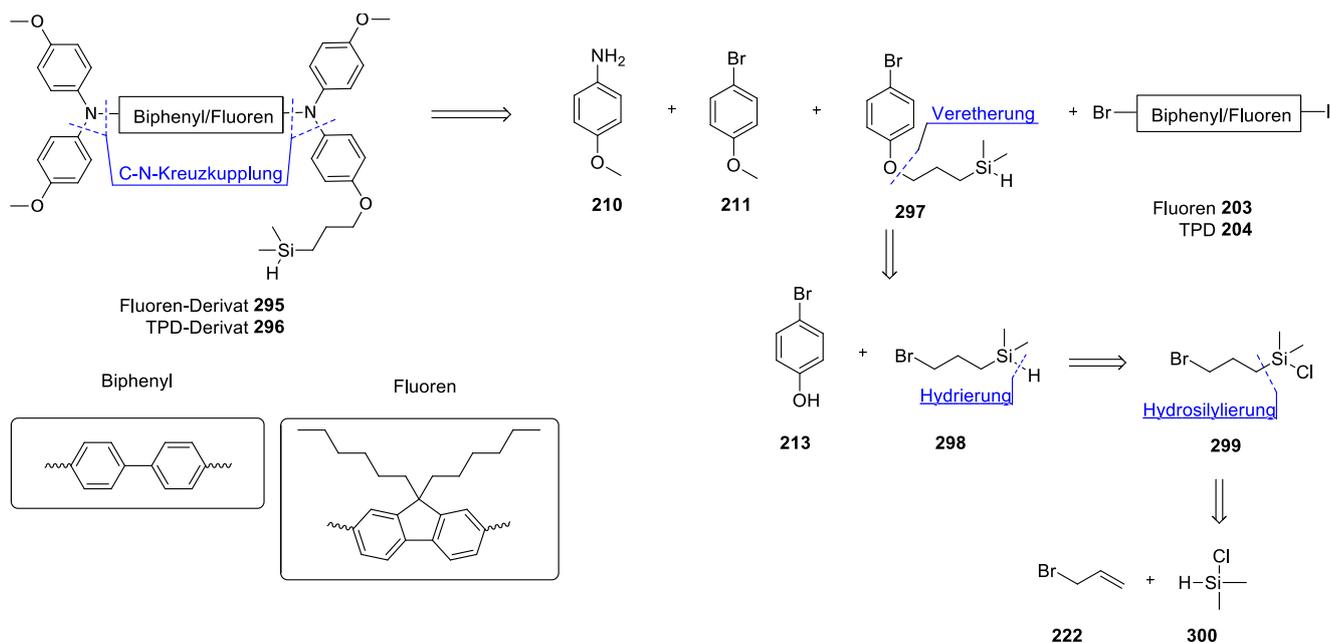
Dabei wurden nun vereinfacht ausgedrückt die Reaktivitäten von Poly(siloxan) und Funktionsmolekülen invertiert im Vergleich Anbindungsstrategie an das hydrid-funktionalisierte Poly(siloxan). Der Silan-Substituent an den Funktionsmolekülen bedarf einer neuen Retrosynthesestrategie, welche im nachfolgenden Kapitel vorgestellt wird.

4.1.9. Retrosynthese der Funktionsmoleküle für die vinyl-funktionalisierten Poly(siloxane)

Ähnlich wie zuvor die endständige Doppelbindung, müssen die Moleküle in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 nun ein endständiges Silan tragen. Um dies zu realisieren, muss eine neue Synthesestrategie erarbeitet werden. Aus Zeitgründen wurden nur das silan-substituierte Fluoren- und TPD-Derivat synthetisiert.

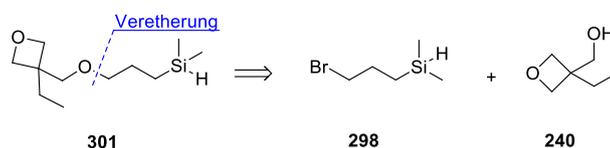
Daraus folgen als neue Zielmoleküle das Fluoren-Derivat **295** und TPD-Derivat **296** (siehe Schema 4.40). Einer der vier Aromaten trägt anstelle eines Methoxy-Substituenten einen 3-Dimethylsilylpropoxy-Substituenten. Die asymmetrische Zerlegung erfolgt analog wie zuvor, weshalb an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen wird. Die Zerlegung des silan-substituierten Arylbromids **297** erfolgt durch

eine Etherspaltung zum 4-Bromphenol **213** und dem silan-substituierten Alkylbromid **298**. Das Silan **298** wird durch eine Hydrierung des Silylchlorids **299** erhalten. Dieses ist auf eine Hydrosilylierung mit Allylbromid **222** und Dimethylchlorsilan **300** zurückzuführen. Die Synthese bis hin zum Baustein **298** ist literaturbekannt und sollte daher nicht zu Problemen führen. Alle weiteren Schritte wie die Veretherung und eine C-N-Kreuzkupplung mit einem silan-substituierten Molekül sind in der Literatur nicht beschrieben.



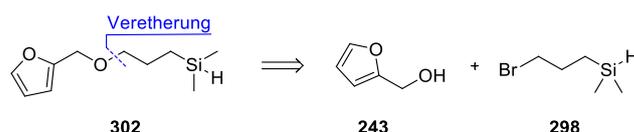
Schema 4.40: Retrosynthese der silan-substituierten Fluoren- **295** und TPD-Derivats **296**.

Auch die Quervernetzer müssen für die Anbindung ein endständiges Silan tragen. Dies führt für das Oxetan-Derivat zu Zielmolekül **301**, welches durch Etherspaltung aus dem Silan-Derivat **298** und dem Hydroxy-Oxetan **240** hergestellt werden kann (siehe Schema 4.41). Die Retrosynthese des Moleküls **298** wurde zuvor schon vorgestellt.



Schema 4.41: Retrosynthese des silan-substituierten Oxetan-Derivats **301**.

Für das Furfuryl-Derivat ergibt sich das Zielmolekül **302**. Dies führt ebenfalls nach einer Etherspaltung zum Silan-Derivat **298** und dem Furfurylalkohol **243** (siehe Schema 4.42).

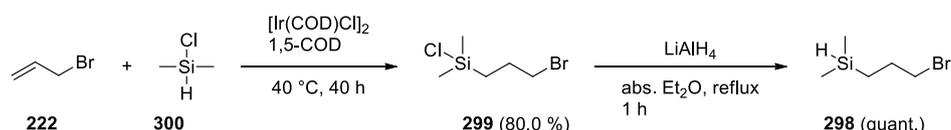


Schema 4.42: Retrosynthese des silan-substituierten Furfuryl-Derivats **302**.

Im Vergleich zu den alkenyl-funktionalisierten Quervernetzern ist der Linker zum Polymer um 2 Atome kürzer geworden. Auf den ersten Blick scheinen die Quervernetzer also über eine kürzere Kette an das Polymerrückgrat gebunden. Allerdings gleicht sich dies durch den Vinyl-Substituenten am Polymerrückgrat wieder aus. Nach der Hydrosilylierung mit dem vinyl-funktionalisierten Poly(siloxan) beträgt die Länge des Linkers wieder 6 Atome.

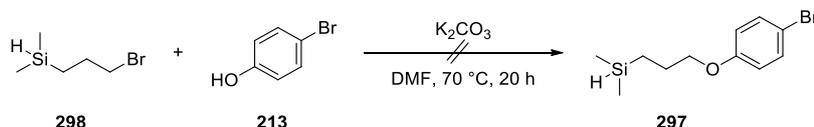
4.1.10. Synthese der Funktionsmoleküle für die vinyl-funktionalisierten Poly(siloxane)

Um die silan-modifizierten Zielmoleküle herzustellen, wurde im ersten Schritt Allylbromid **222** mit Dimethylchlorosilan **300** in einer Iridium-katalysierten Hydrosilylierung umgesetzt. Als Katalysatorsystem wurde Bis-(1,5-cyclooctadien)-diiridium(I)-dichlorid und 1,5-Cyclooctadien (1,5-COD) verwendet. Das Silylchlorid **299** konnte mit einer sehr guten Ausbeute erhalten werden. Im Anschluss wurde das Silylchlorid **299** durch eine Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid quantitativ zum Silan **298** umgesetzt. In Schema 4.43 ist die Reaktionssequenz dargestellt.



Schema 4.43: Synthese Silylchlorids **299** aus Allylbromid **222** und Dimethylchlorosilan sowie die anschließende Umsetzung zum Silan **298**.

Im nächsten Schritt folgte die Veretherung des *p*-Bromphenols **213** mit dem Bromsilan **298**. Dabei sollte das *p*-Bromphenol **213** durch Kaliumcarbonat deprotoniert werden und nach einer nukleophilen Substitution zum Ether **297** umgesetzt werden (siehe Schema 4.44). Nach der Reaktion konnte allerdings nicht das Molekül **297** isoliert werden.



Schema 4.44: WILLIAMSON-Ethersynthese des *p*-Bromphenols **213** mit dem Bromsilan **298** zum Ether **297**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt alle Produktsignale mit Ausnahme des Silan-Protons (Singulett). Dieses fehlt gänzlich und wäre bei einer chemischen Verschiebung von 3,5 bis 4 ppm zu erwarten (siehe Abbildung 4.20 links). Da sich durch das Protonenspektrum für sich keine abschließende Aussage treffen lässt, welches Molekül entstanden ist, wurde ein Massenspektrum aufgenommen. Der Ether **297** wäre mit einem Molekülionenpeak von 272 m/z zu erwarten gewesen. Dieses Signal fehlt allerdings. Der Molekülionenpeak liegt bei 560 m/z und das Isotopenmuster entspricht auch nicht dem eines einzelnen Bromatoms, sondern zweier Bromatome (siehe Abbildung 4.20 rechts). Abschließend wurde noch ein IR-Spektrum aufgenommen und ähnlich wie im NMR-Spektrum fehlt auch hier das Si-H-Signal bei ca. 2150 cm^{-1} . Aus dem Molekülionenpeak sowie den Informationen aus IR- und NMR-Spektrum lässt sich schließen, dass anstelle des Moleküls **297** ein über ein Sauerstoffatom verbundenes Dimer **302** entstanden ist (siehe Abbildung 4.20).

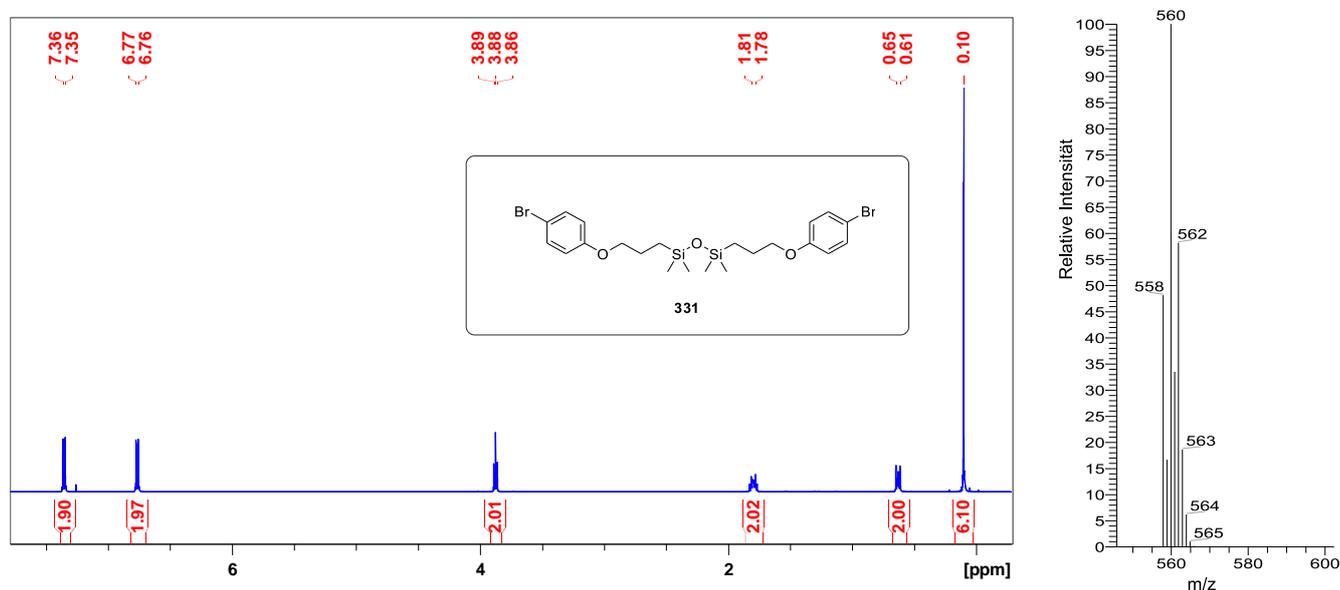
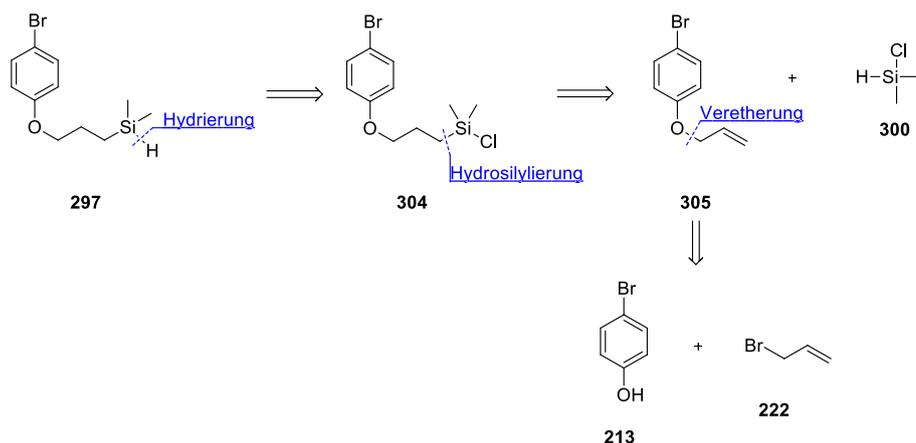


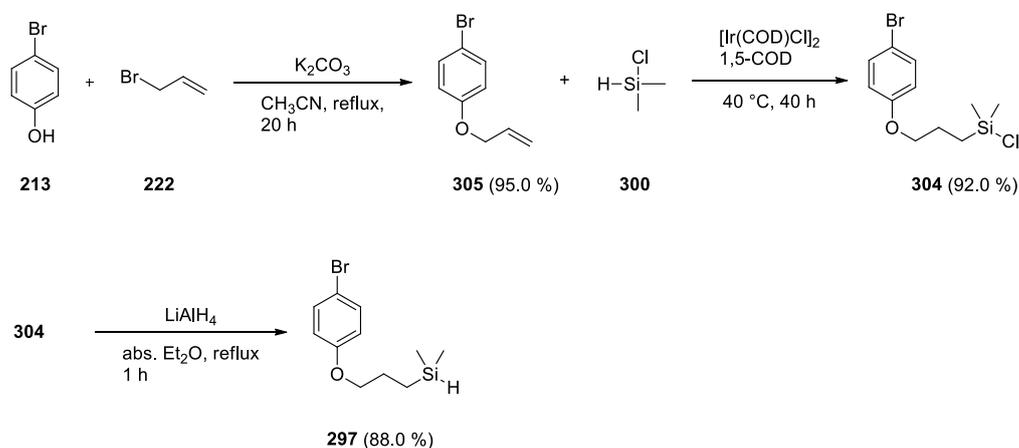
Abbildung 4.20: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K, links) sowie Molekülionenpeak des MS-Spektrums (rechts) des erhaltenen Produkts.

Da das Silan als funktionelle Gruppe bei der Veretherung nicht toleriert wird, lässt sich als erster Lösungsansatz die Reaktionssequenz umkehren. Dies führt zu der Retrosynthese in Schema 4.45. Im letzten Schritt erfolgt die Hydrierung des Silylchlorids **304** zum Zielmolekül **297**. Das Silylchlorid **304** wird durch eine Hydrosilylierung des Allyloxy-Derivats **305** mit Dimethylchlorosilan **300** erhalten. Durch eine Veretherung von *p*-Bromphenol **213** mit Allylbromid **222** lässt sich das Allyloxy-Derivat **305** synthetisieren. Da das Silan erst im letzten Schritt eingeführt wird, sollte es nicht zu vorheriger Nebenreaktionen kommen.



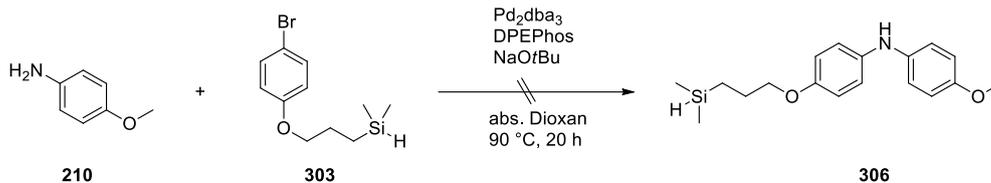
Schema 4.45: Alternative Retrosynthese des Arylsilans **297**.

Im ersten Schritt erfolgte die Veretherung des *p*-Bromphenols **213** mit Allylbromid **222** zum Arylbromid **305**. Dabei wurde wie zuvor Kaliumcarbonat als Base eingesetzt und es konnte das Arylbromid mit einer ausgezeichneten Ausbeute erhalten werden. Im Anschluss wurde die endständige Doppelbindung in einer Hydrosilylierung mit Dimethylchlorsilan **300** umgesetzt. Das Silylchlorid **304** konnte dabei mit ebenfalls mit einer ausgezeichneten Ausbeute erhalten werden und wurde im Anschluss in einer Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid zum Silan **297** umgesetzt (siehe Schema 4.46).



Schema 4.46: Synthese des Arylsilans **297** durch eine geänderte Reaktionsfolge.

Durch die Umkehr der Reaktionssequenz konnte das Zielmolekül **297** mit einer Gesamtausbeute von 77 % (3 Stufen) erhalten werden. Dieser zentrale Baustein für die Darstellung der Funktionsmoleküle sollte nun in einer wasservermittelten BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung mit *p*-Anisidin **210** zum Diphenylamin **306** umgesetzt (Schema 4.47).



Schema 4.48: Synthese des Diphenylamins **306** durch eine wasserfreie BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion.

Auch durch die Änderung der Reaktionsbedingungen konnte das Diphenylamin **306** nicht hergestellt werden. Die Signale des verbliebenen *p*-Anidins **210** überlagerten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mögliche Produktsignale, weshalb ein MS-Spektrum aufgenommen wurde, um zu untersuchen, ob sich das Diphenylamin **306** in dem Stoffgemisch befindet. Das MS-Spektrum zeigte einen Molekülionenpeak von 331 m/z. Dieser Molekülionenpeak liegt um 16 m/z über dem des Zielmoleküls **306**. Dies legt die Vermutung nahe, dass das Silan nach der Bildung des Diphenylamins zum Silanol reagiert ist, was zum Nebenprodukt **308** führt (siehe Abbildung 4.22).

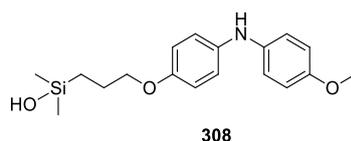
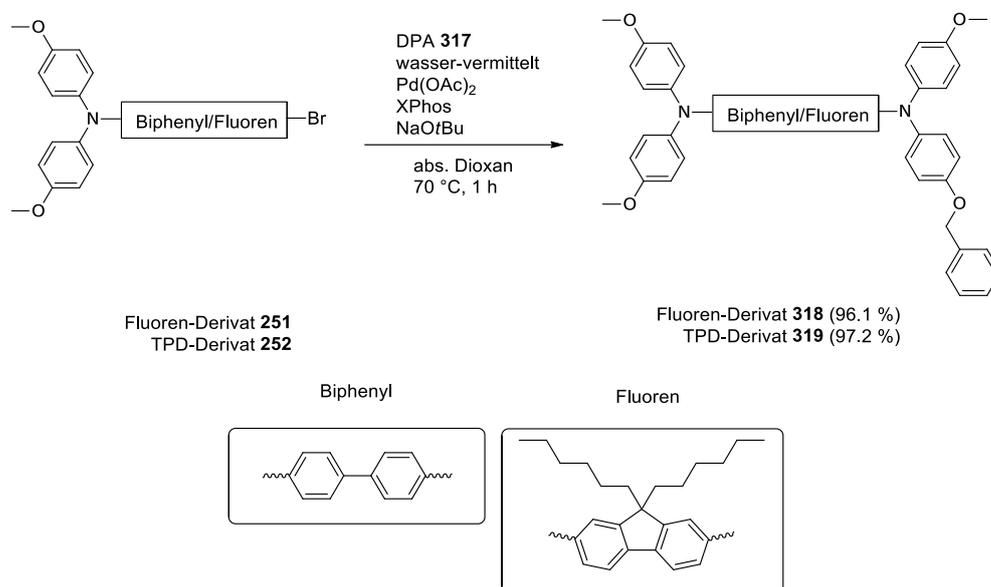


Abbildung 4.22: Nebenprodukt der wasserfreien BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion zwischen *p*-Anisidin **210** und dem Arylsilan **303**.

Das Silan reagiert unter den Bedingungen der BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion immer mit einer Sauerstoffspezies zum Silanol. Es wurden daher im weiteren Verlauf noch Versuche unternommen das Diphenylamin **306** mit einer sauerstofffreien Base wie Lithium-bis-(trimethylsilyl)amid zu realisieren. Allerdings führte auch dies nicht zum Erfolg. Daher müssen die Silan-modifizierten Moleküle über einen anderen Weg hergestellt werden. Aus den Erfahrungen zuvor sollte dabei ein Weg gewählt werden, wobei das Silan am Ende der Reaktionssequenz erst eingeführt wird.

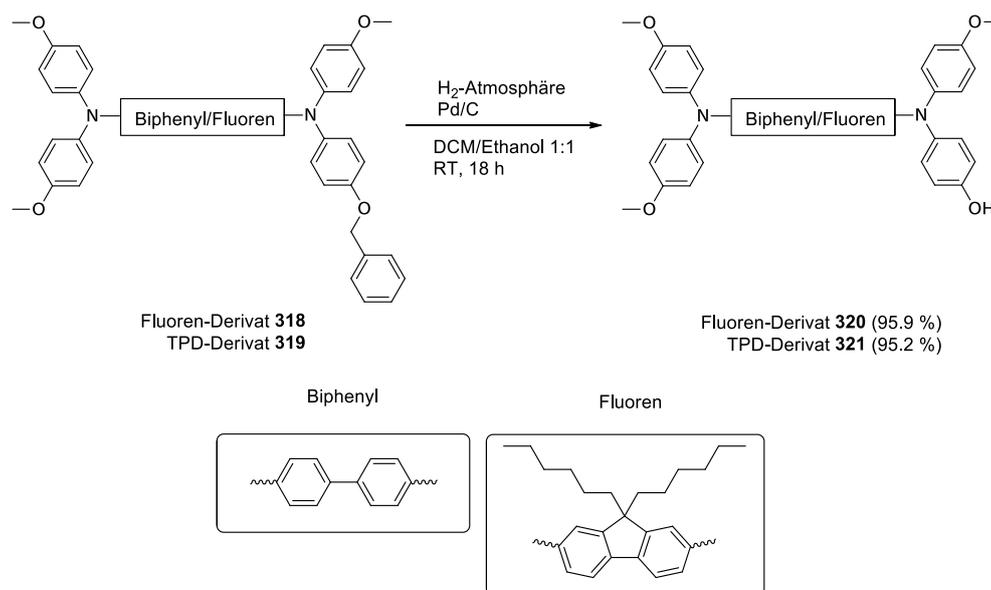
Denkbar wäre die zuvor in Kapitel 4.1.3 hergestellten Moleküle mit einer endständigen Doppelbindung in einer Hydrosilylierung mit Dimethylchlorsilan umzusetzen und anschließend zum Silan zu hydrieren. Bei allen zuvor durchgeführten Iridium-katalysierten Hydrosilylierungen wurde allerdings das erhaltene Silylchlorid destillativ abgetrennt. Dies ist mit solch großen Molekülen nicht mehr möglich und aufgrund der hohen Reaktivität des Silylchlorids ist auch eine Entfernung des Katalysators über Kieselgel nicht möglich. Daher musste eine komplett neue Strategie entwickelt werden, um das Silan am Ende der Reaktionssequenz einzuführen. Silylchloride können mit metallorganischen Verbindungen unter Ausbildung einer Silizium-Kohlenstoff-Bindung reagieren. Auf Basis dieser Reaktivität wird ein neues Konzept entwickelt.

Die einseitig funktionalisierten Grundkörper wurden nun unter BUCHWALD-HARTWIG-Bedingungen mit dem Diphenylamin **317** umgesetzt (siehe Schema 4.51). Dabei konnten ausgezeichnete Ausbeuten für das Fluoren- und TPD-Derivat erreicht werden.



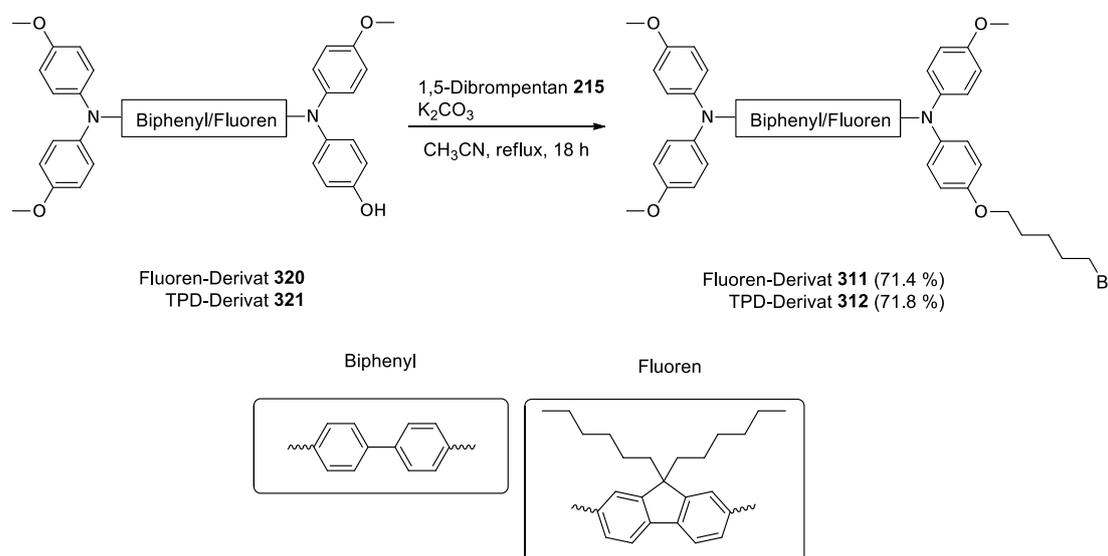
Schema 4.51: BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion der einseitig funktionalisierten Fluoren- und TPD-Derivate **251** und **252** mit dem Diphenylamin **317**.

Im nächsten Schritt wurde durch eine Palladium-katalysierte Hydrierung unter Wasserstoffatmosphäre die Benzylschutzgruppe wieder entfernt (siehe Schema 4.52). Dies gelang für das TPD- und Fluoren-Derivat mit ausgezeichneten Ausbeuten. Dies zeigt, dass die gewählte Benzyl-Schutzgruppe sehr gut geeignet ist, da sowohl für das Schützen als auch das Entschützen ausgezeichnete Ausbeuten erzielt wurden.



Schema 4.52: Palladium-katalysierte Hydrierung zu den freien Phenol-Derivaten **320** und **321**.

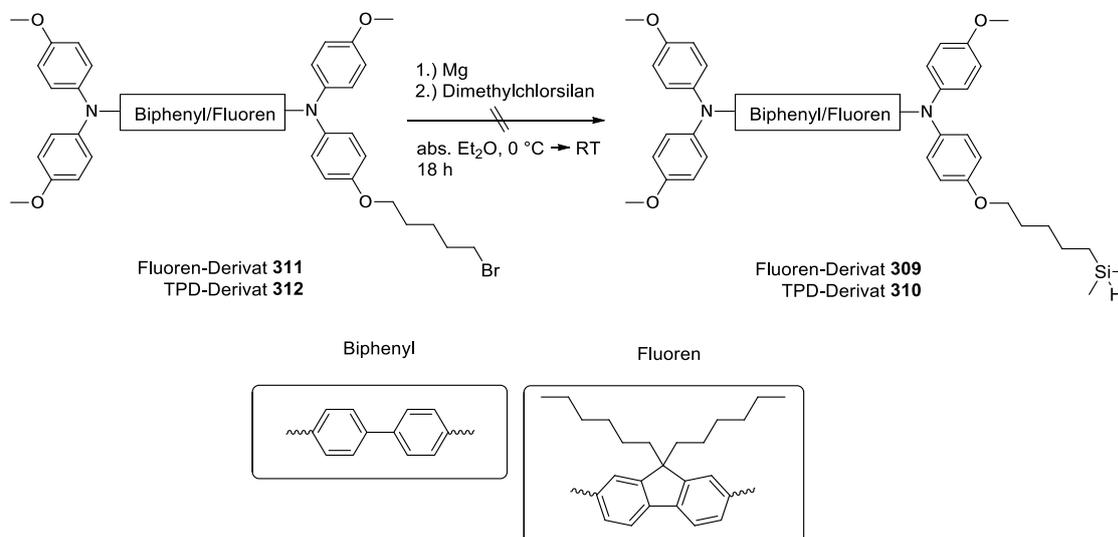
Als nächstes wurde das Alkylbromid durch eine Veretherung des Phenols mit 1,5-Dibrompentan **216** eingeführt (siehe Schema 4.53). Da durch das bifunktionale Alkylbromid auch ein zweifaches Umsetzen als Nebenreaktion auftreten kann, wurde das 1,5-Dibrompentan im Überschuss (5 Äq.) eingesetzt. Sowohl das Fluoren- als auch das TPD-Derivat **311** und **312** konnten mit einer guten Ausbeute erhalten werden.



Schema 4.53: Veretherung der Phenol-Derivate **320** und **321** mit 1,5-Dibrompentan zum Alkylbromid **311** und **312**.

Im letzten Schritt der Synthese wurde die Silan-Funktionalität realisiert. Dafür musste das Alkylbromid in eine metallorganische Verbindung überführt werden und im Anschluss mit Dimethylchlorsilan umgesetzt werden. Als metallorganische Verbindung wurde ein GRIGNARD-Reagenz gewählt, da die

Herstellung und die Handhabung, im Vergleich zu einer Lithiumspezies einfacher sind. Im ersten Schritt musste das Alkylbromid mit Magnesium umgesetzt werden und im Anschluss mit dem Silylchlorid zur Reaktion gebracht werden (siehe Schema 4.54).

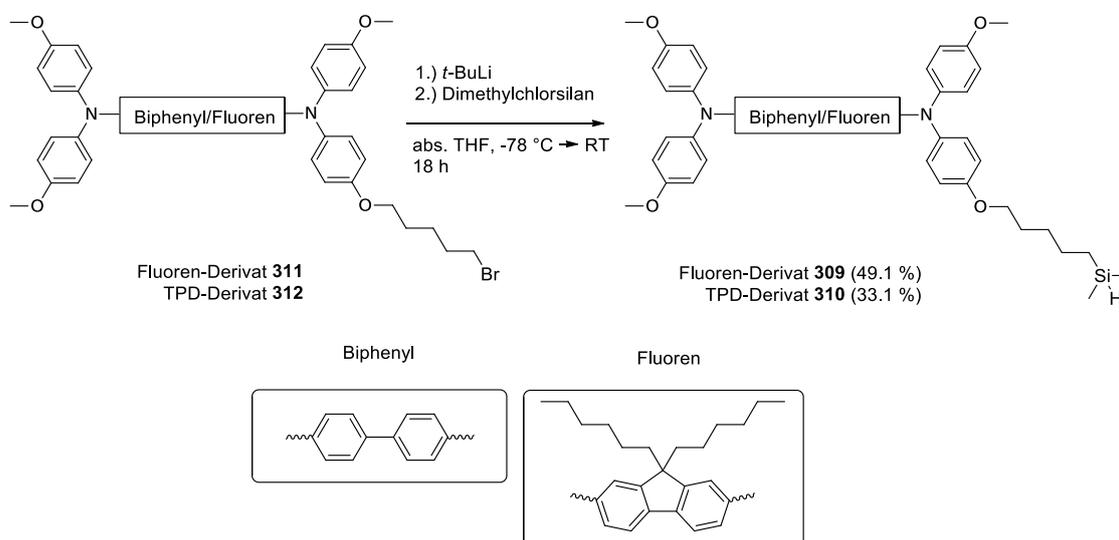


Schema 4.54: Herstellung des GRIGNARD-Reagenzes aus den Alkylbromiden **311** und **312** und anschließende Umsetzung mit Dimethylchlorosilan.

Allerdings traten schon bei der Herstellung des GRIGNARD-Reagenzes Probleme auf. Der Start der Reaktion kann üblicherweise durch seinen exothermen Verlauf sehr gut beobachtet werden. Bei beiden Verbindungen blieb jedoch ein refluxieren des Lösungsmittels aus. Das Reaktionsgemisch wurde dann erwärmt und dabei konnte eine Blaufärbung beobachtet werden. Nach dem Refluxieren für eine Stunde wurde das GRIGNARD-Reagenz auf 0 °C abgekühlt und mit Dimethylchlorosilan umgesetzt. Da nach Aufarbeitung der Reaktion allerdings nicht das gewünschte Produkt erhalten werden konnte, konnte das GRIGNARD-Reagenz selbst wahrscheinlich schon nicht hergestellt werden. Auch ein Wechsel des Lösungsmittels von Diethylether zu THF änderte nichts am Verlauf der Reaktion. Eine explizite Ursache für das Fehlschlagen der Bildung des GRIGNARD-Reagenzes lässt sich ohne vertiefende Untersuchungen, jedoch nicht ausmachen.

Als alternative metallorganische Verbindung wird eine Lithiumspezies gewählt. Diese hat den Vorteil, dass sie nicht erst aus elementarem Lithium gebildet werden muss, sondern die Lithium-Verbindung am Reaktanden durch einen Lithium-Halogen-Austausch mit einer Organolithium-Verbindung erzeugt wird. Als Organolithium-Verbindungen werden in der Regel *n*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium oder *t*-Butyllithium eingesetzt. Da für das Fluoren- und TPD-Derivat ein Lithium-Halogen-Austausch an einem primären Alkylbromid durchgeführt werden soll, wurde das hochreaktive *t*-Butyllithium verwendet, da dies durch den sterischen Anspruch weniger Nukleophil ist und es so nicht zu einem nukleophilen Angriff auf das Alkylbromid kommen sollte. Dafür wurde das Fluoren- **311** bzw. TPD-Derivat **312** im ersten

Schritt mit *t*-Butyllithium einem Halogen-Metall-Austausch unterzogen. Im nächsten Schritt wurde die erzeugte Organolithium-Verbindung mit Dimethylchlorsilan umgesetzt (siehe Schema 4.55). Das Fluoren-Derivat **309** konnte noch mit einer befriedigenden Ausbeute erhalten werden. Das TPD-Derivat **310** wurde hingegen nur mit einer schlechten Ausbeute hergestellt.



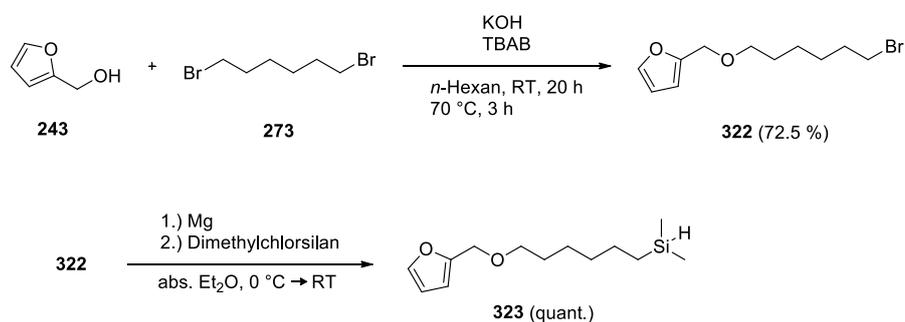
Schema 4.55: Halogen-Metallaustausch der Alkylbromide **311** und **312** mit *t*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Dimethylchlorsilan zu den Zielmoleküle **309** und **310**.

Die Ursache für die schlechte Ausbeute liegt nicht im Halogen-Metall-Austausch, da nach der Reaktion für beide Verbindungen kein verbliebenes Alkylbromid mehr nachgewiesen werden konnte. Daher muss das Problem beim Umsetzen der erzeugten Organolithium-Verbindung mit Dimethylchlorsilan auftreten. Es konnte neben den Zielmolekülen auch noch jeweils die hydrolysierte Organolithium-Verbindung isoliert werden. Diese könnte durch ein nicht vollständiges Umsetzen mit Dimethylchlorsilan erst beim Abbrechen der Reaktion entstanden sein, was aber aufgrund des Überschusses an Dimethylchlorsilan (1.2 Äq.) und der hohen Reaktivität unwahrscheinlich ist. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Silan unter den stark basischen Bedingungen deprotoniert wurde und so die Organolithium-Verbindung abreagierte. Da das Silan unter basischen Bedingungen schon zuvor Nebenreaktionen eingegangen ist, wäre dies eine mögliche Erklärung. Auch würde dies den Sachverhalt erklären, wie die hydrolysierte Organolithium-Verbindung entstanden ist.

Auch wenn der letzte Schritt von der Ausbeute nicht optimal ist, konnten beide Zielmoleküle letztlich erhalten werden. Das Fluoren-Derivat **309** wurde mit einer Gesamtausbeute von 7.9 % (10 Stufen) und das TPD-Derivat **310** mit 7.5 % (9 Stufen) erhalten. Die so erhaltenen Silan-funktionalisierten Funktionsmoleküle werden zur Anbindung an das vinyl-funktionalisierte Poly(siloxan) in Kapitel 4.1.11 eingesetzt.

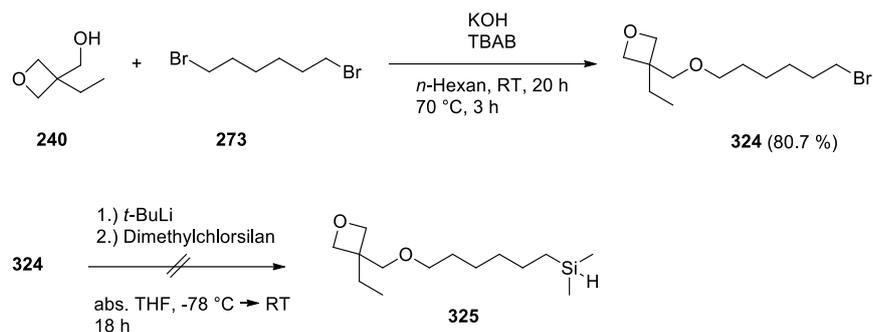
Die Synthese der Silan-funktionalisierten Quervernetzer wurde abweichend zur vorgestellten Retrosynthese durchgeführt, da aufgrund der Ergebnisse zuvor die Reaktionen sehr wahrscheinlich zu Problemen führen würden. Der synthetische Weg über ein Alkylbromid, welches zu einer metallorganischen Verbindung umgesetzt wird und im Anschluss mit Dimethylchlorsilan reagiert, hat für die Funktionsmoleküle zum Ziel geführt, daher wird dieser Syntheseweg für die Quervernetzer übernommen. Da die Retrosynthese für die Funktionsmoleküle zuvor schon diskutiert wurde und die Änderungen für die Quervernetzer minimal sind, wird auf eine erneute Retrosynthese an dieser Stelle verzichtet.

Im ersten Schritt wurde der Furfurylalkohol **243** mit 1,6-Dibromhexan **273** verethert. Dies konnte mit einer guten Ausbeute realisiert werden. Um ein doppeltes Umsetzen des 1,6-Dibromhexans zu verhindern, wurde es im Überschuss (3.1 Äq.) eingesetzt. Das so hergestellte Alkylbromid **322** wurde mit Magnesium zum GRIGNARD-Reagenz und im Anschluss mit Dimethylchlorsilan zum Silan **323** umgesetzt. Für diese Reaktion konnte eine quantitative Ausbeute erzielt werden (siehe Schema 4.56). Dies zeigt, dass im Vergleich zur Organolithium-Verbindung das GRIGNARD-Reagenz besser geeignet ist, da es nicht zu einer Nebenreaktion kommt über eine Deprotonierung des Silans.



Schema 4.56: Umsetzung des Furfurylalkohols **243** mit 1,6-Dibromhexan **273** zum Alkylbromid **322** sowie anschließende Umsetzung zum Silan **323**.

Das Oxetan-Derivat als Quervernetzer wird über einen ähnlichen Weg realisiert. Im ersten Schritt wurde das Alkohol-Derivat des Oxetans **240** mit 1,6-Dibromhexan **273** verethert. Die Reaktion wurde mit einer sehr guten Ausbeute durchgeführt. Die Umsetzung zum GRIGNARD-Reagenz ist für das Oxetan-Derivat keine Option, da Oxetane dazu neigen durch die GRIGNARD-Verbindungen geöffnet zu werden. Es wird daher auf eine sterisch anspruchsvolle Organolithium-Verbindung wie *t*-Butyllithium zurückgegriffen (siehe Schema 4.57).



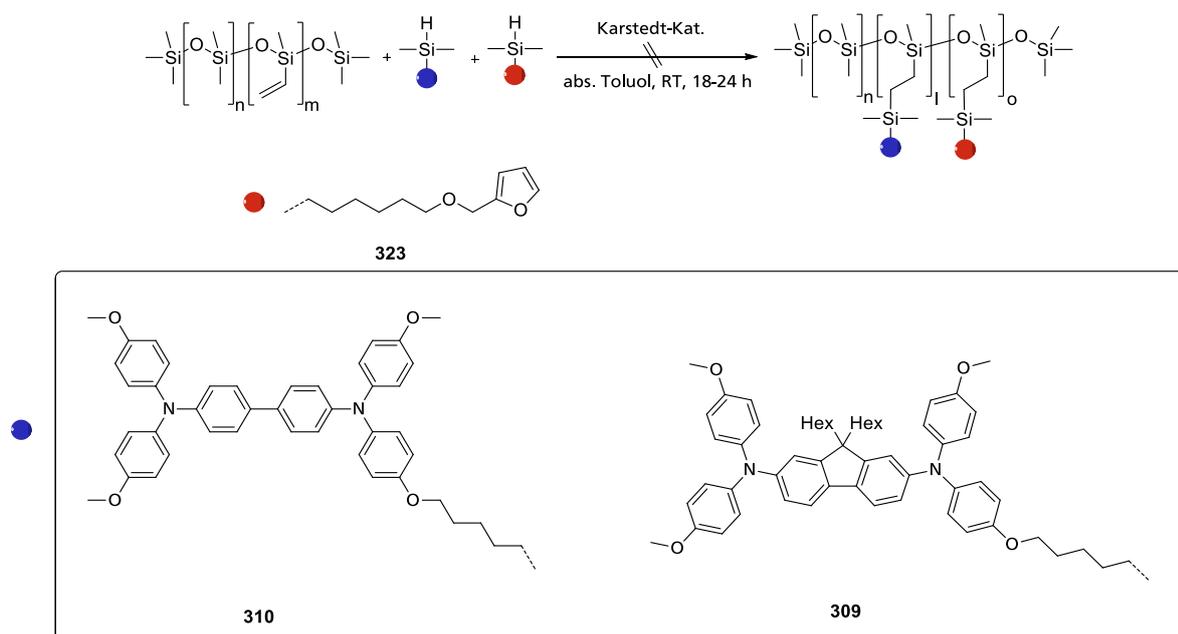
Schema 4.57: Veretherung des Alkohol-Derivats des Oxetans **240** mit 1,6-Dibromhexan **273** zum Alkylbromid **324** und anschließende Umsetzung zum Silan **325**.

Der Halogen-Metallaustausch durch *t*-Butyllithium bei der Reaktion stellte auch kein Problem dar, allerdings führte das Umsetzen mit Dimethylchlorsilan zu einem nicht zu trennenden Stoffgemisch aus Silan-Derivat **325** und der hydrolysierten Organolithium-Verbindung. Die Verbindungen ließen sich weder destillativ noch säulenchromatographisch trennen. Letzteres ist auf den geringen Polaritätsunterschied zwischen der Silan-Funktionalität und der Alkylkette zurückzuführen. Da die Nebenreaktion aufgrund der Organolithium-Verbindung auftritt, gibt es keine Möglichkeit diese zu vermeiden. Eine GRIGNARD-Reaktion stellt keine Alternative dar, daher lässt sich die Verbindung **325** auf diesem Weg nicht realisieren. Aufgrund der Empfindlichkeit der Oxetan-Verbindung und der aufgetretenen Nebenreaktionen der Silan-Funktionalität gibt es keinen alternativen Weg und das Oxetan-Derivat konnte als Quervernetzer für ein vinyl-substituiertes Poly(siloxan) nicht hergestellt werden.

Da zumindest ein Quervernetzer hergestellt werden konnte, wurden als nächstes quervernetzbarere Copolymere aus Funktionsmolekül und Quervernetzer realisiert (Kapitel 4.1.11).

4.1.11. Herstellung der quervernetzbaaren Copolymere auf Basis vinyl-funktionalisierter Poly(siloxane)

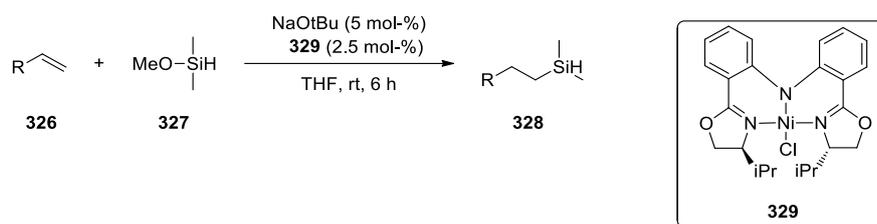
Die zuvor hergestellten silan-funktionalisierten Funktionsmoleküle und Quervernetzer sollten nun in einer polymeranalogen Hydrosilylierung an das Poly(vinylmethylosiloxan-co-dimethylsiloxan) angebunden werden (siehe Schema 4.58). Dadurch sollte ein Polymer mit drei verschiedenen Bausteinen erhalten werden.



Schema 4.58: Polymer analoge Funktionalisierung des vinyl-funktionalisierten Poly(siloxan) mit dem Quervernetzer (rot) und den entsprechenden Funktionsmolekülen (blau).

Die polymeranaloge Funktionalisierung des Poly(vinylmethylosiloxan-co-dimethylsiloxan) verlief nicht erfolgreich. Schon bei der Reaktionskontrolle mittels IR-Spektroskopie war das Signal dies Silans noch deutlich zu erkennen. Dies deutet an, dass kein oder nur ein geringer Umsatz stattgefunden hat. Da sich bei der Aufarbeitung kein funktionalisiertes Polymer isolieren ließ, bestätigte dies das Ergebnis. Eine genaue Ursache ist schwer auszumachen. Möglich wäre, dass die hergestellten Verbindungen eine Verunreinigung enthalten, welche den Katalysator deaktiviert und so die Umsetzung verhindert. Da der KARSTEDT-Katalysator nur in einer sehr geringen Menge (0.4 mol-%) eingesetzt wurde, würden dafür auch sehr kleine Mengen an Verunreinigung ausreichen. Möglich wäre mit einem simplen kommerziell erhältlichen Alkylsilan wie z. B. Dimethyloctadecylsilan zu überprüfen, ob die Anbindung an das Poly(siloxan)-Copolymer mittels KARSTEDT-Katalysators erfolgreich verläuft. Damit könnte gezeigt werden, dass die Ursache bei den synthetisierten Molekülen zu suchen ist. Eine Anpassung des

Syntheseweg würde sich jedoch schwierig gestalten, da aufgrund der verschiedenen Probleme, die im Laufe der Synthese auftraten, die Möglichkeiten den Syntheseweg zu verändern sehr eingeschränkt sind. Eine Möglichkeit wäre die Silan-Funktionalität durch eine Hydrosilylierung an einer endständigen Doppelbindung einzuführen. Die Funktionsmoleküle mit entsprechender Funktionalisierung wurden schon in Kapitel 4.1.3 hergestellt. Als Silan-Äquivalent käme das Dimethylsilan infrage, jedoch ist diese Verbindung gasförmig, was die Handhabung schwierig gestaltet. Allerdings lässt sich dieses durch ein Alkoxyhydrosilan ersetzen, wenn die Reaktion mit Natrium-*tert*-butanolat und einem Nickel-Katalysator durchgeführt wird (siehe Schema 4.59).^[178]



Schema 4.59: Nickel-katalysierte Hydrosilylierung mit Dimethylmethoxysilan.^[178]

Das Dimethylmethoxysilan **327** ist kommerziell erhältlich. Der Nickelkatalysator muss jedoch synthetisch hergestellt werden über eine Stufe und die Edukte dafür sind sehr kostenintensiv.^[179] Falls sich jedoch rausstellen sollte, dass das Problem an verunreinigten Substanzen liegt, wäre diese Synthese einen Versuch wert. Allerdings war die Ursachenforschung im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

4.2. Stereoreguläres Polymerrückgrat: Helikal-chirale Poly(isonitrile)

Um quervernetzbare OLED-Materialien mit einem stereoregulären Polymerrückgrat zu realisieren, müssen zuerst verschiedene Monomere auf Arylisonitril-Basis hergestellt werden. Diese werden dann im Anschluss zu einem statistischen Copolymer umgesetzt. Als Grundstruktur wird sich der im Arbeitskreis etablierten Basis eines Arylisonitrils (orange) mit L-Valin als Induktor (grün) bedient. Die Funktionsmoleküle und Quervernetzer werden über einen Linker (schwarz) an die Carbonsäure der Aminosäure angebunden. In Abbildung 4.23 ist die Struktur dieser Moleküle dargestellt.

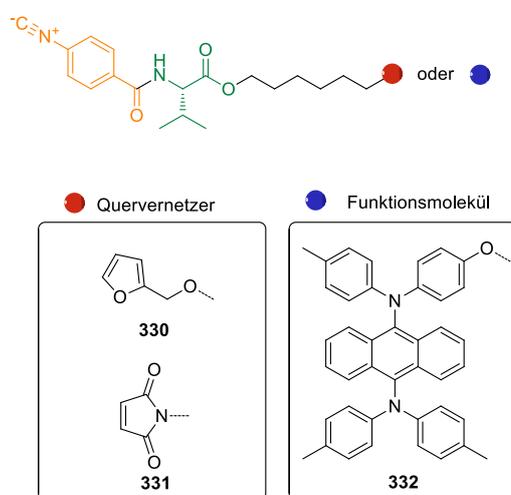
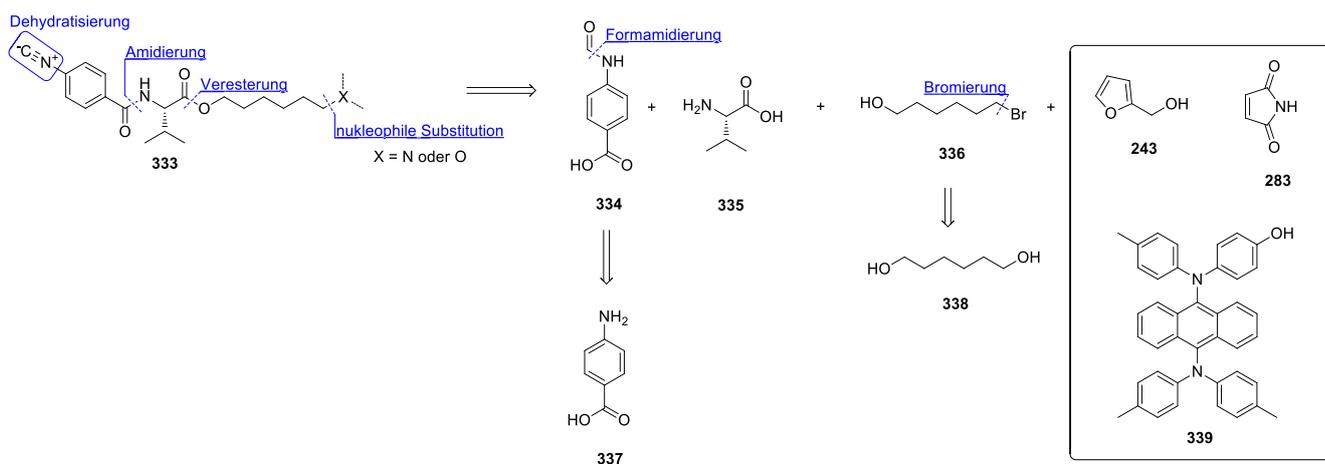


Abbildung 4.23: Struktur der Arylisonitril-Monomere sowie der verwendeten Quervernetzer und Emitter.

Als Quervernetzer wird das zuvor vorgestellte DA-System auf Maleimid- und Furan-Basis verwendet. Dabei wird versucht sowohl das Dien als auch das Dienophil an das Polymerrückgrat anzubinden, um zu vermeiden eine niedermolekulare Verbindung als Vernetzer zuzusetzen. Da das Ziel ist ein Funktionsmaterial herzustellen das möglicherweise zirkularpolarisiertes Licht emittiert, wird als Funktionsmolekül ein gut zu funktionalisierender Fluoreszenzemitter auf Anthracen-Basis verwendet. Die asymmetrische Funktionalisierung des Anthracens wurde zuvor schon etabliert und kann auch in abgewandelter Form hier verwendet werden. Aus den drei verschiedenen Molekülen ergeben sich drei Monomere, welche synthetisiert werden müssen. Im nächsten Kapitel wird die Retrosynthese der Moleküle vorgestellt. Die Synthese eines oxetan-tragenden Isonitrilmonomers wurde im Rahmen der Arbeiten von F. HARTMANN schon realisiert, weshalb die Retrosynthese und Synthese dieses Monomers im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr vorgestellt wird. Als Quervernetzer für die Copolymere wird es in Kapitel 4.2.3 jedoch eingesetzt.

4.2.1. Retrosynthese der Arylisonitril-Monomere

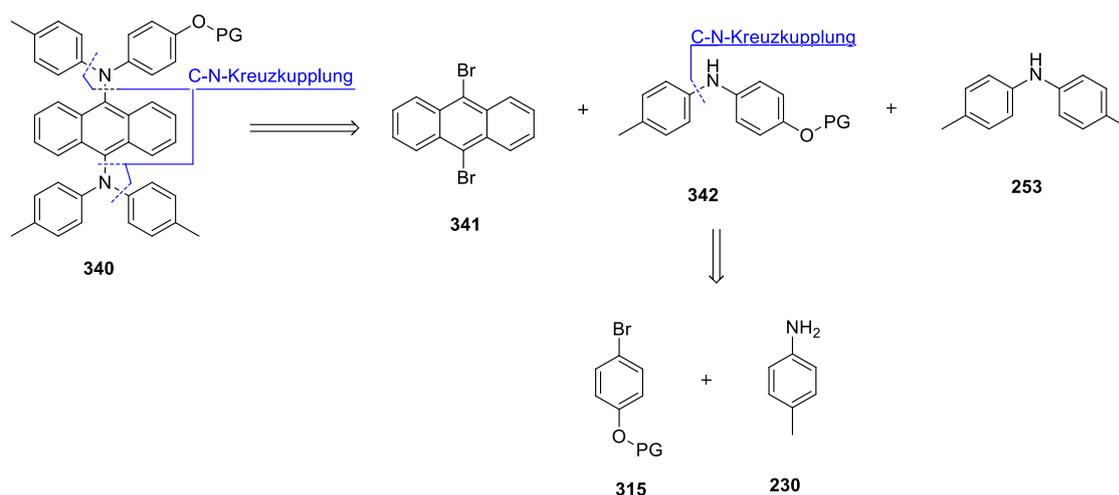
Die Retrosynthese der drei verschiedenen Monomere lässt sich auf identische Bausteine zurückführen. Für die Polymerisation ist eine Isonitril-Funktionalität notwendig, welche durch eine Dehydratisierung aus einem Formamid hergestellt wird. Das Arylisonitril ist über eine Amidbindung mit der Aminosäure verbunden. Daher lässt sich dieser Teil auf die Formamidbenzoesäure **334** zurückführen. Das Formamid wird wiederum aus einem Amin synthetisiert, was zur 4-Aminobenzoesäure **337** führt. Der Linker an der Aminosäure L-Valin wird durch eine Veresterung eingeführt. Die Funktionsmoleküle und Quervernetzer werden durch eine nukleophile Substitution an den Linker angebunden. Diese Zerlegung führt zu den Bausteinen L-Valin **335** und 6-Bromhexan-1-ol **336**. Der Linker kann wiederum durch eine Monobromierung aus 1,6-Hexandiol **338** erhalten werden. Die Quervernetzer Furfurylalkohol **243** und Maleimid **283** sind kommerziell erhältlich und müssen nicht weiter zerlegt werden. Die Retrosynthese des Fluoreszenzemitters auf Anthracen Basis **339** wird separat besprochen. Die beschriebene Retrosynthese ist in Schema 4.60 dargestellt.



Schema 4.60: Retrosynthese der Arylisonitrilmonomere.

Neben der reinen retrosynthetischen Zerlegung spielt auch die Reihenfolge eine entscheidende Rolle. So muss die Isonitril-Funktionalität nach Möglichkeit im letzten Schritt eingeführt werden, da das Isonitril instabil ist und somit weitere Syntheseschritte abgesehen von der eigentlichen Polymerisation vermieden werden sollten. Die etablierte Sequenz im Arbeitskreis ist die Veresterung der Aminosäure **335** gefolgt von der Amidierung der Formamidbenzoesäure **334** und im letzten Schritt die Synthese des Isonitrils. Um diese Sequenz auf die beschriebene Retrosynthese zu übertragen, muss vor der Isonitril-Synthese noch das Funktionsmolekül durch eine nukleophile Substitution an den Linker angebunden werden.

Da die Retrosynthese des Emitters schon zuvor besprochen wurde, wird an dieser Stelle nur auf die nötigen Veränderungen eingegangen, um den Fluoreszenzemitter mittels nukleophiler Substitution an den Linker anzubinden. Für die nukleophile Substitution ist eine freie OH-Funktionalität nötig. Dabei wird auf ein Phenol-Derivat zurückgegriffen. Dieses muss um Nebenreaktionen zu vermeiden während den C-N-Kreuzkupplungen geschützt sein. Da sich die Benzyl-Schutzgruppe zuvor durch sehr gute Ausbeuten sowohl bei der Schützung als auch der Entschützung auszeichnete, wird diese auch in diesem Fall eingesetzt. Daher muss im letzten Schritt die Schutzgruppe durch eine katalytische Hydrierung entfernt werden. Die asymmetrische Funktionalisierung des Anthracen-Grundkörpers wird wie zuvor realisiert (siehe Kapitel 4.1.2). Das geschützte Diphenylamin **342** wird durch eine C-N-Kreuzkupplung aus *p*-Toluidin **230** und dem geschützten Bromphenol **315** hergestellt. Die Darstellung des geschützten Bromphenols erfolgt durch eine nukleophile Substitution mit Benzylbromid und *p*-Bromphenol. Die vorgestellte Retrosynthese ist in Schema 4.61 zu sehen.

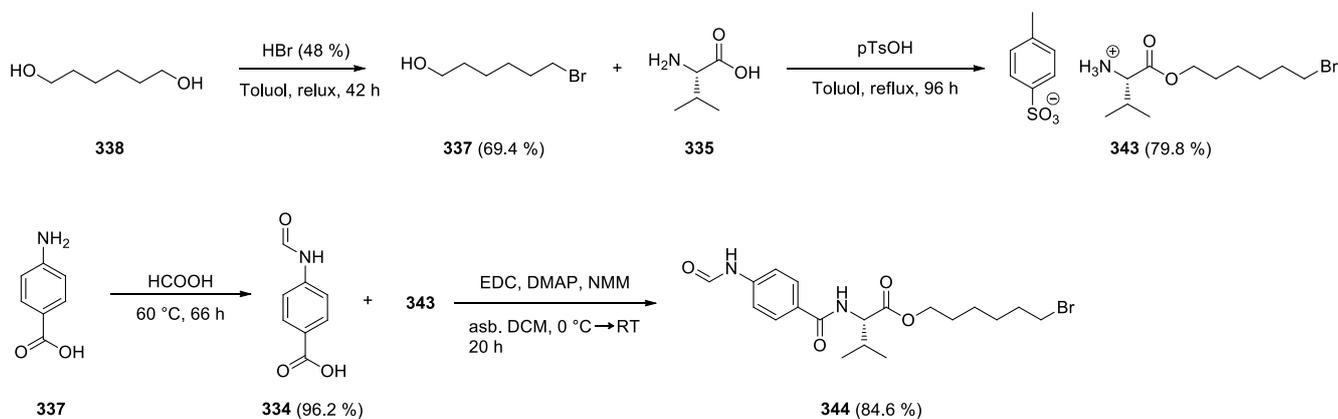


Schema 4.61: Retrosynthese des phenol-substituierten Anthracen-Emitters.

4.2.2. Synthese der Arylisonitril-Monomere

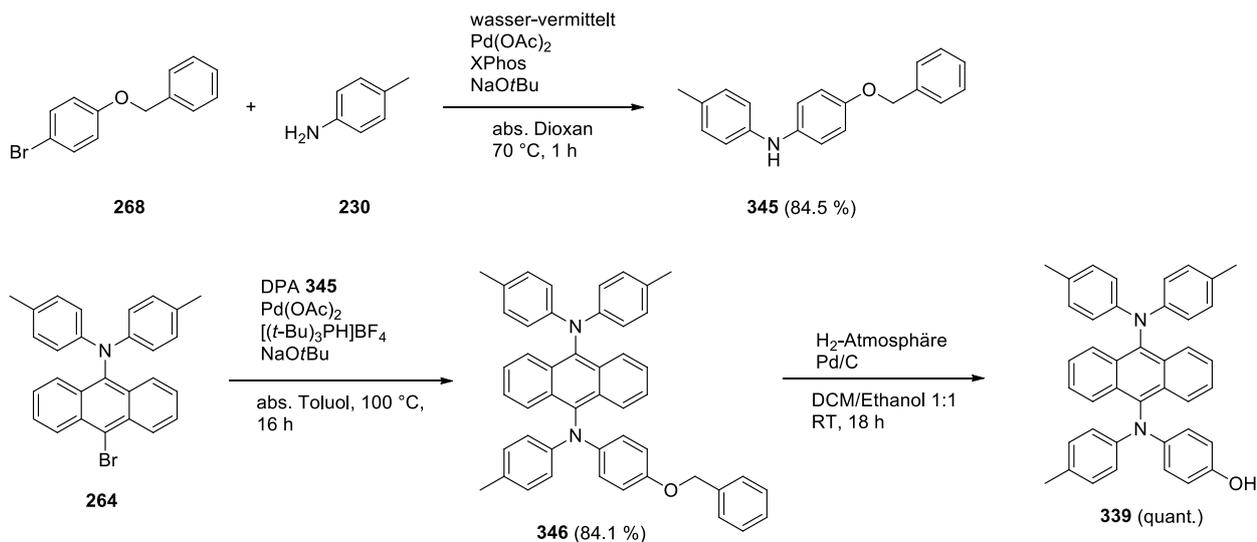
Um die Synthese möglichst effizient zu gestalten, wurde der zentrale Baustein für die Monomere mit Funktionsmolekül und Quervernetzer hergestellt. Dazu wurde im ersten Schritt das 6-Bromhexan-1-ol **336** durch eine Monobromierung mit Bromwasserstoffsäure hergestellt. Die Reaktion konnte mit einer guten Ausbeute durchgeführt werden. Im nächsten Schritt wurde der asymmetrische Linker durch eine Säure katalysierte Veresterung mit der Aminosäure L-Valin **335** verknüpft. Dabei wurde die veresterte Aminosäure als lagerstabiles Salz der *p*-Toluolsulfonsäure **343** mit einer sehr guten Ausbeute erhalten. Als Vorstufe für die Isonitril-Funktionalität wurde die 4-Aminobenzoesäure **337** mit Ameisensäure in das Formamid **334** überführt. Dies gelang mit einer ausgezeichneten Ausbeute. Im letzten Schritt zum zentralen Baustein der Monomere musste die Amidbindung zwischen dem Formamid **334** und der Aminosäure **343** geknüpft werden. Dazu wurde eine 1-Ethyl-3-(3-

dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) vermittelte Amidkupplung verwendet. Der zentrale Baustein **344** mit dem Formamid als Vorläufer des Isonitrils und dem Alkylbromid tragenden Linker konnte mit einer sehr guten Ausbeute erhalten werden. Die gesamte Reaktionssequenz ist in Schema 4.62 dargestellt.



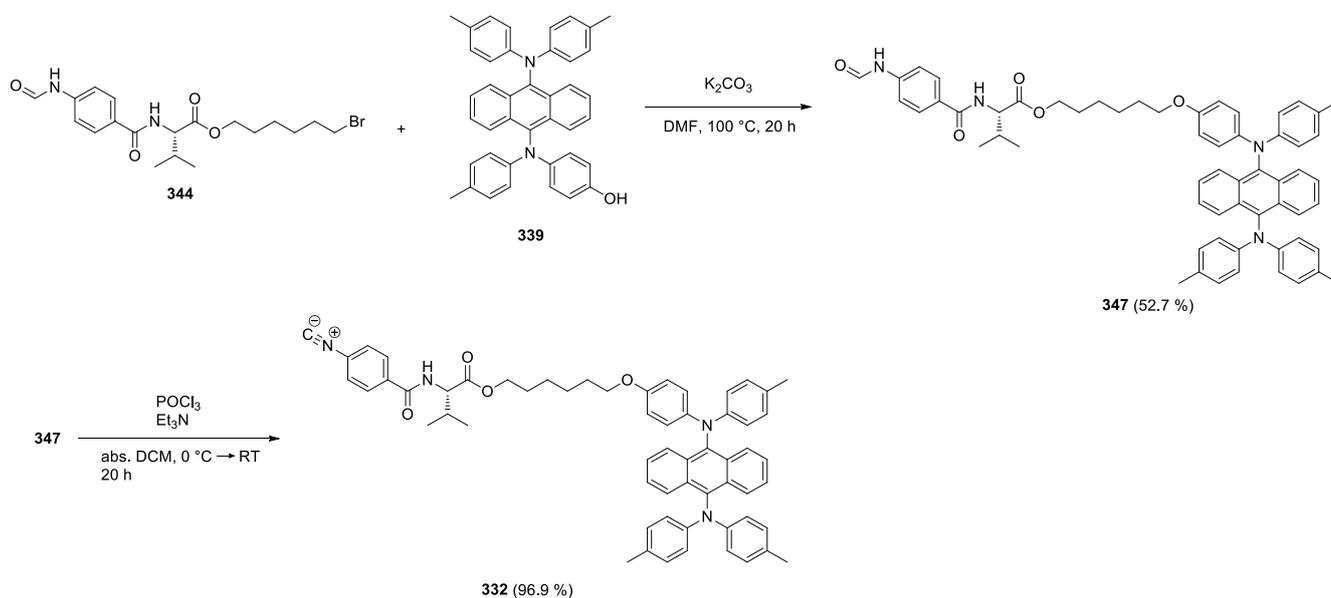
Schema 4.62: Synthese des zentralen Bausteins **344** bestehend aus Aminosäure, Formamid und Linker.

Für die Anbindung des Anthracen-Emitters muss dieser als Phenol-Derivat synthetisiert werden. Die Herstellung des einseitig funktionalisierten Anthracen-Derivats **264** wurde schon in Kapitel 4.1.3.1 vorgestellt, daher wird die Synthese ausgehend von diesem Baustein besprochen. Für die asymmetrische Funktionalisierung des Anthracen-Grundkörpers musste im Vorfeld ein Diphenylamin mit einem geschützten Phenol realisiert werden. Dazu wurde das benzyl-geschützte *p*-Bromphenol **268** unter BUCHWALD-HARTWIG-Bedingungen mit *p*-Toluidin **230** umgesetzt. Das Diphenylamin **345** konnte mit einer sehr guten Ausbeute erhalten werden und wird mit dem bromierten Anthracen **264** ebenfalls in einer C-N-Kreuzkupplung zur Reaktion gebracht. So konnte das noch geschützte Anthracen-Derivat **346** mit einer sehr guten Ausbeute erhalten werden. Im letzten Schritt wurde die Benzyl-Schutzgruppe durch eine katalytische Hydrierung quantitativ entfernt. In Schema 4.63 ist die durchgeführte Reaktionssequenz zu sehen.



Schema 4.63: Synthese des phenol-substituierten Anthracen-Derivats **339**.

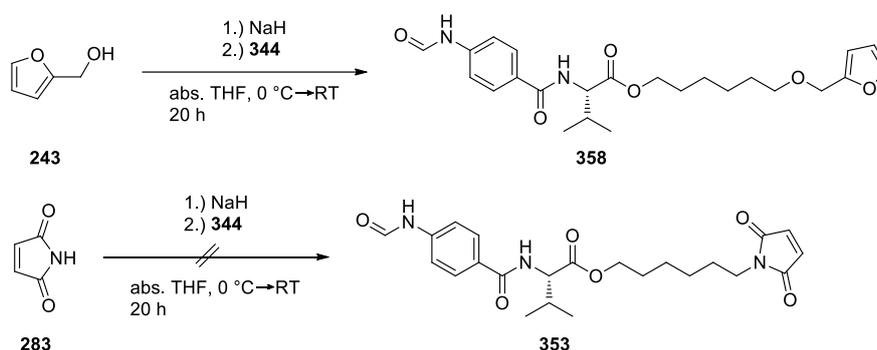
In der vorletzten Synthesestufe wurde das Anthracen-Derivat **339** durch die Base Kaliumcarbonat in einer nukleophilen Substitution mit dem aminosäuregebundene Alkylbromid **344** umgesetzt. Das Produkt konnte dabei nur mit einer befriedigenden Ausbeute erhalten werden. Als letzte Stufe musste das Formamid durch eine Dehydratisierung mittels Phosphoroxychlorid und Triethylamin in das Isonitril überführt werden. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte das Isonitril mit einer ausgezeichneten Ausbeute isoliert werden. Die Reaktionssequenz ist in Schema 4.64 dargestellt.



Schema 4.64: Anbindung des phenol-substituierten Anthracen-Derivats **339** an die Aminosäure **344** und anschließende Umsetzung zum Isonitril **332**.

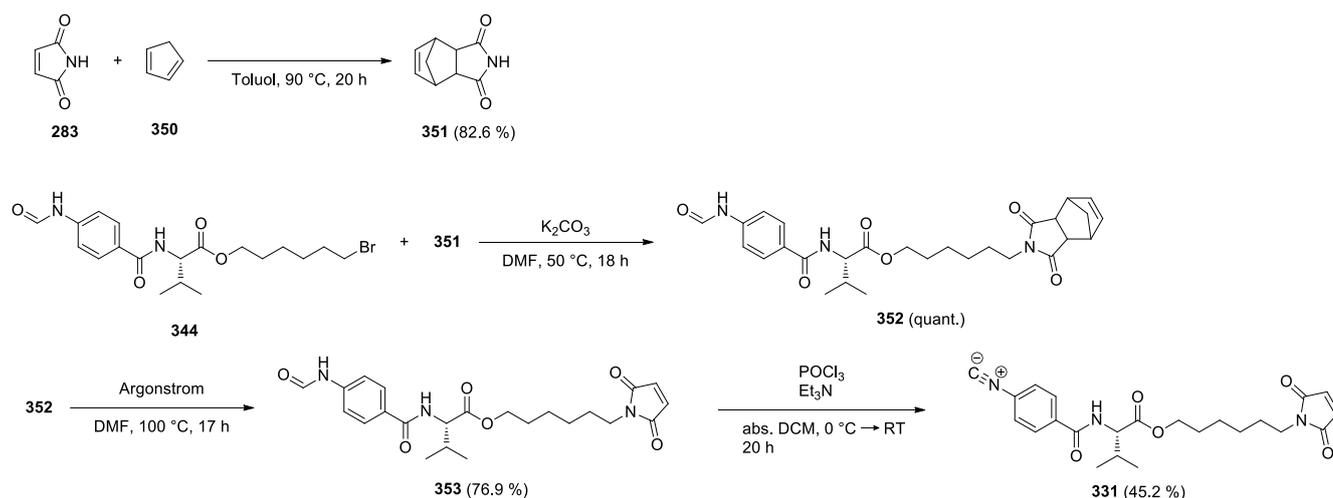
Das Anthracen-Emitter tragende Isonitril-Monomer **332** konnte somit mit einer Gesamtausbeute von 22.1 % (10 Stufen) hergestellt werden und kann zum Poly(isonitril) umgesetzt werden (siehe Kapitel 4.2.3).

Neben dem Fluoreszenz-Emitter tragendem Monomer müssen noch die beiden Monomere des DA-Systems hergestellt werden. Dazu sollen ähnlich wie zuvor der Furfurylalkohol **243** und das Maleimid **283** durch eine nukleophile Substitution an den Linker angebunden werden. Dabei wurde als Base zum Deprotonieren Natriumhydrid verwendet (siehe Schema 4.65). Dabei reagiert das Hydrid mit dem Proton zu Wasserstoff und das deprotonierte Molekül kann als Nukleophil am Alkylbromid angreifen.



Schema 4.65: Anbindung des Furfurylalkohols **243** und des Maleimids **283** an das Alkylbromid **344**.

Für den Furfurylalkohol konnte nur ein Stoffgemisch aus dem eingesetzten Edukt **344** und dem Zielmolekül **348** mit einem Verhältnis von 3:1 isoliert werden. Da die Polarität der beiden Stoffe nahezu identisch ist, war es nicht möglich sie säulenchromatographisch zu trennen. Daher wurde der Ansatz an dieser Stelle verworfen. Für das Maleimid konnte kein Umsatz festgestellt werden, obwohl das Maleimid laut Reaktionskontrolle vollständig abreagiert war. Es wurde in einem weiteren Versuch auch auf die stärkere Base Kaliumhydrid zurückgegriffen. Dabei zeigte sich jedoch ein identisches Ergebnis. In der Literatur^[180] sind jedoch nukleophile Substitutionen eines Maleimids mit einem Alkylbromid beschrieben. Jedoch trägt das Maleimid dabei eine Furan-Schutzgruppe die nach dem Umsetzen wieder entfernt wird. Dazu muss im ersten Schritt das Maleimid **283** in einer DA-Reaktion mit Furan **350** geschützt werden. Im Anschluss wird eine nukleophile Substitution mit der Base Kaliumcarbonat durchgeführt sowie durch eine Retro-DA-Reaktion die Schutzgruppe wieder entfernt (siehe Schema 4.66).

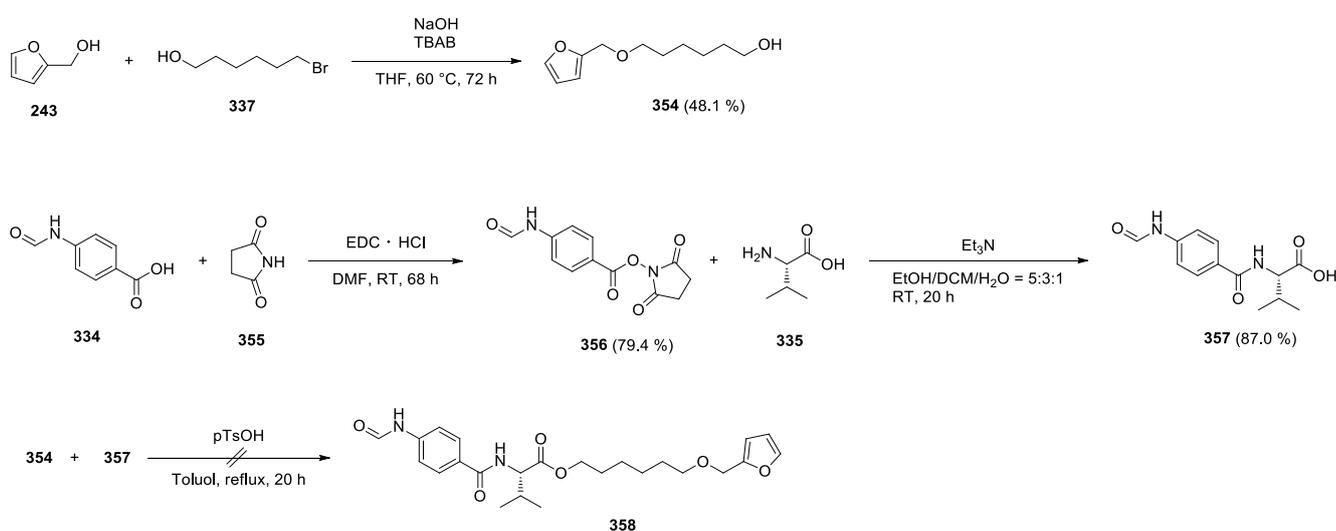


Schema 4.66: Synthese des Maleimid-Monomers durch Schützung des Maleimid mit Furan und anschließende nukleophile Substitution sowie Entschützung und Umsetzung zum Isonitril **331**.

Das Maleimid konnte mit sehr guter Ausbeute durch das Furan geschützt werden. Die nachfolgende nukleophile Substitution konnte mit einer quantitativen Ausbeute durchgeführt werden. Dies ist ein deutlich besseres Ergebnis als zuvor mit dem ungeschützten Maleimid. Da durch die Schutzgruppe das Maleimid seine sehr reaktive Doppelbindung verliert, kam es an dieser Stelle möglicherweise zuvor zu einer Nebenreaktion. Dies ist nicht unwahrscheinlich, da das Maleimid sowohl MICHAEL-Akzeptor als auch MICHAEL-Donor sein kann. Die anschließende Entschützung des Maleimids wurde im Argonstrom durchgeführt, um das freiwerdende Furan zu entfernen. Dabei konnte eine gute Ausbeute erreicht werden. Im letzten Schritt konnte durch eine Dehydatisierung mit Phosphoroxchlorid das Isonitril **331** nur mit einer schlechten Ausbeute erhalten werden. Möglicherweise führt auch hier die hohe Reaktivität des Maleimids zu Problemen. Das so erhaltene Monomer wird als Baustein für die Polymere eingesetzt (siehe Kapitel 4.2.3).

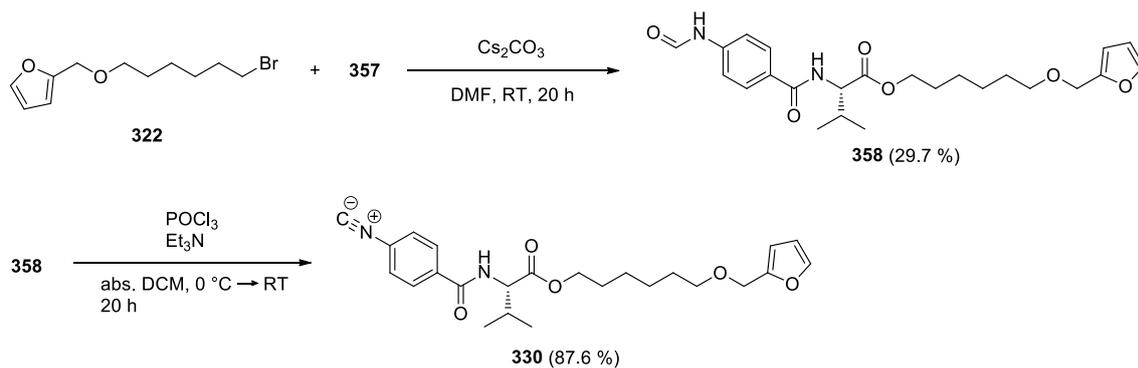
Um das Furfuryl-tragende Isonitril noch zu realisieren, muss die Reaktionssequenz leicht abgeändert werden. Der Furfurylalkohol wird dabei zuerst mit dem Linker umgesetzt und im Anschluss durch eine Veresterung an die Aminosäure angebunden. Dabei wird im ersten Schritt der Furfurylalkohol **243** mit 6-Bromhexan-1-ol **337** verestert. Dies konnte nur mit einer befriedigenden Ausbeute durchgeführt werden. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass das Produkt noch mit weiteren Molekülen 6-Bromhexan-1-ol zu Oligomeren bzw. Polymeren reagieren kann. Da das Produkt destillativ aufgereinigt wurde, lassen sich diese größeren Moleküle jedoch sehr gut abtrennen. Bevor die Carbonsäure der Aminosäure mit dem hergestellten Alkohol umgesetzt werden kann, muss diese zuvor an der Amino-Funktionalität mit dem Formamid-Baustein verknüpft werden. Für die Amidierung wurde die 4-Formamidobenzoesäure **334** zuerst mit *N*-Hydroxysuccinimid **355** in den Aktivester **356** überführt. Dies gelang mit einer guten Ausbeute. Die Aktivierung der Carbonsäure ist nötig, um die Reaktivität für den Angriff der Aminosäure im nächsten Schritt zu erhöhen. Die Amidierung erfolgte unter basischen

Bedingungen und das Zielmolekül konnte mit einer sehr guten Ausbeute erhalten werden. Die amidierte Aminosäure **357** sollte im nächsten Schritt in einer FISCHER-Veresterung mit dem Alkohol **354** umgesetzt werden. Die Reaktion konnte jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Auch bei Variation der Reaktionsparameter (Temperatur, Lösungsmittel oder Säure) zeigte sich kein anderes Ergebnis. Viel mehr zeigte sich, dass das Furfuryl-Derivat **354** unter den sauren Reaktionsbedingungen nicht stabil war. Sobald das Furfuryl-Derivat **354** den sauren Reaktionsbedingungen ausgesetzt war, verfärbte sich die Reaktionslösung zuerst rot bis hin zu schwarz. Nach dem sich die Reaktion verfärbte ließ sich vom Furfuryl-Derivat nichts mehr isolieren bzw. nachweisen (DC). Die gesamte Reaktionssequenz ist in Schema 4.67 dargestellt.



Schema 4.67: Umsetzung des Furfurylalkohols **243** mit 6-Bromhexanol **337** sowie Aktivierung der 4-Formamidobenzoesäure **334** und anschließende Amidierung zum L-Valin-Derivat **357**. Im letzten Schritt erfolgt die FISCHER-Veresterung zu Molekül **358**.

Für die Herstellung des Esters **358** kann neben der versuchten sauren Veresterung der Carbonsäure mit einem Alkohol auch eine nukleophile Substitution an einem Alkylbromid durch die Carbonsäure durchgeführt werden. Diese wird durch eine Base katalysiert, was das Problem der sauren Reaktionsbedingungen umgeht. Das nötige Alkylbromid-Derivat des Furfurylalkohols **322** wurde schon zuvor in Kapitel 4.1.10 synthetisiert. Die nukleophile Substitution wurde mit der Base Cäsiumcarbonat durchgeführt (siehe Schema 4.68). Dabei konnte das Produkt nur mit einer schlechten Ausbeute von 29.7 % erhalten werden. Eine genaue Ursache für die schlechte Ausbeute ließ sich jedoch nicht ausmachen. Die anschließende Dehydratisierung des Formamids zum Isonitril **330** konnte mit einer sehr guten Ausbeute durchgeführt werden.

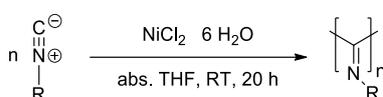


Schema 4.68: Umsetzung des Alkylbromids **322** mit dem L-Valin-Derivat **357** zum Formamid **358** sowie anschließende Dehydratisierung zum Isonitril **330**.

Damit konnte auch das dritte Monomer hergestellt werden. Es wurde mit einer Gesamtausbeute von 12.5 % über 6 Stufen synthetisiert. Die Herstellung der Polymere wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

4.2.3. Polymerisation der Isonitril-Monomere

Die zuvor hergestellten Monomere wurden mittels eines Nickel-Katalysators polymerisiert. Falls mehrere Monomere copolymerisiert wurden, werden diese im angegebenen Verhältnis vorgelegt, sodass ein statistisches Copolymer entsteht. In Schema 4.69 ist die Polymerisation dargestellt. Die verschiedenen eingesetzten Monomere sind in Abbildung 4.24 zu sehen. Die Zusammensetzung der verschiedenen Polymere ist in Tabelle 4.5 aufgelistet. Die Monomere **359** und **360** wurden nicht selbst hergestellt, sondern von SVENJA WESP aus dem Arbeitskreis zur Verfügung gestellt.^[181]



Schema 4.69: Nickel-katalysierte Polymerisation der Isonitrile.

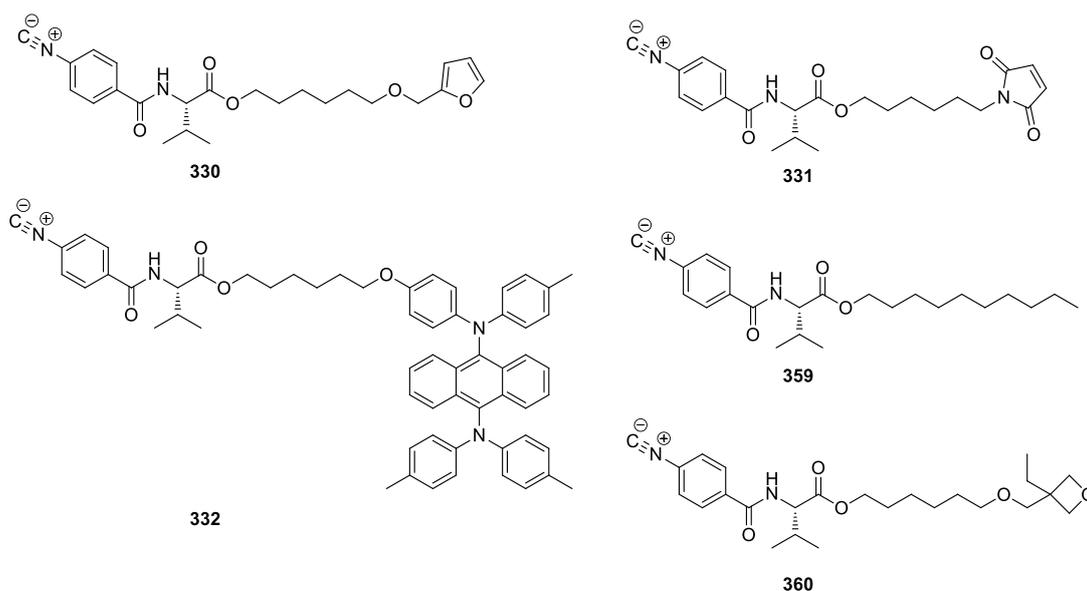


Abbildung 4.24: Struktur der verschiedenen Monomere, die zu Herstellung der Poly(isonitrile) eingesetzt wurden.

Tabelle 4.5: Zusammensetzung der verschiedenen Homo- bzw. Copolymere, Ausbeute, Molekulargewicht sowie PDI.

Name	M ₁ / %	M ₂ / %	M ₃ / %	η / %	M _n / g/mol	PDI
poly-332	100	-	-	80.0	7.67 · 10 ⁵	2.02
poly-331	100	-	-		unlöslich	-
poly-332-co-330-co-331	80	10	10	80.5	unlöslich	-
poly-332-co-330-co-359	60	20	20	80.8	unlöslich	-
poly-332-co-360	80	20	-	80.0	2.54 · 10 ⁵	4.77

Es konnten fünf verschiedene Homo- bzw. Copolymere hergestellt werden. Es wurde das Homopolymer des Anthracen-Emitters **poly-332** hergestellt. Dies besaß ein Molekulargewicht von $7.67 \cdot 10^5$ g/mol und einen PDI von 2.02. Es wurde auch das Maleimid-Derivat als Homopolymer **poly-331** synthetisiert, jedoch war dies nach dem ersten Fällen nach der Polymerisation nicht mehr zu lösen. Dieses Phänomen zeigte sich auch bei weiteren Polymeren wie dem **poly-332-co-330-co-331**. Um auszuschließen, dass das DA-System schon bei der Polymerisation vernetzt und so ein unlösliches Polymer entsteht, wurde ein auch ein Copolymer nur mit dem Furfuryl-Derivat hergestellt. Außerdem sollte durch das Einbringen von 20 % Decyl-Substituenten die Löslichkeit des Polymers verbessert werden, was jedoch nicht gelang, da das Copolymer **poly-332-co-330-co-359** ebenfalls nach dem ersten Fällen unlöslich war. Die mögliche Ursache für die Unlöslichkeit der Copolymere könnten Abbau- oder Vernetzungsreaktionen während der Polymerisation sein. Genau bestimmen lässt sich dies jedoch aufgrund der eingeschränkten Analytik durch die Unlöslichkeit nicht. Ein Copolymer aus Anthracen-Derivat und Oxetan als Quervernetzer wurde erfolgreich hergestellt. Das Copolymer **poly-332-co-360** besaß ein Molekulargewicht von $2.54 \cdot 10^5$ g/mol und einen PDI von 4.77. Es wurde ein Anteil von 20 % Quervernetzer gewählt, da dieser Anteil zuvor bei den sehr kurzen Poly(siloxanen) schon zu einer Lösungsmittelresistenz geführt hat und die Kettenlänge des **poly-332-co-360** mit ca. 100 Wiederholungseinheiten deutlich länger ist. Da es sich bei der Polymerisation um eine lebende Polymerisation handelt sollte der PDI eigentlich nahe bei 1 liegen. Warum der PDI größer ausfällt als erwartet kann an der geringen Löslichkeit liegen, wobei während der Polymerisation nicht zu erkennen ist, dass ein Teil des Polymers ausfällt. Auch wäre es möglich, dass Verunreinigungen in den Monomeren zu Abbruchreaktionen führen und dadurch ein breiter PDI entsteht.

Die Polymerhelix nach der Polymerisation liegt nicht in einheitlicher Form vor, sondern als rechts- und linksgängige Helix. Durch eine thermische Nachbehandlung wird die Polymerhelix in ihre thermodynamisch stabilste Form überführt. In dieser Form liegt in der Regel die rechts- oder linksgängige Helix im Überschuss vor. Dadurch nimmt die Ordnung im Polymerrückgrat zu. Während der thermischen Behandlung wird die Umwandlung der Helices mittels CD-Spektroskopie kontrolliert. Sobald die molare Elliptizität ihr Maximum erreicht hat, ist das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. In Abbildung 4.25 ist der Verlauf des Maximums der molaren Elliptizität (rechts) sowie ein temperaturabhängiges CD-Spektrum (links) des behandelten Polymers **poly-332** dargestellt. Aufgrund der starken Absorption des Fluoreszenzemitters ist das CD-Signal stark verrauscht.

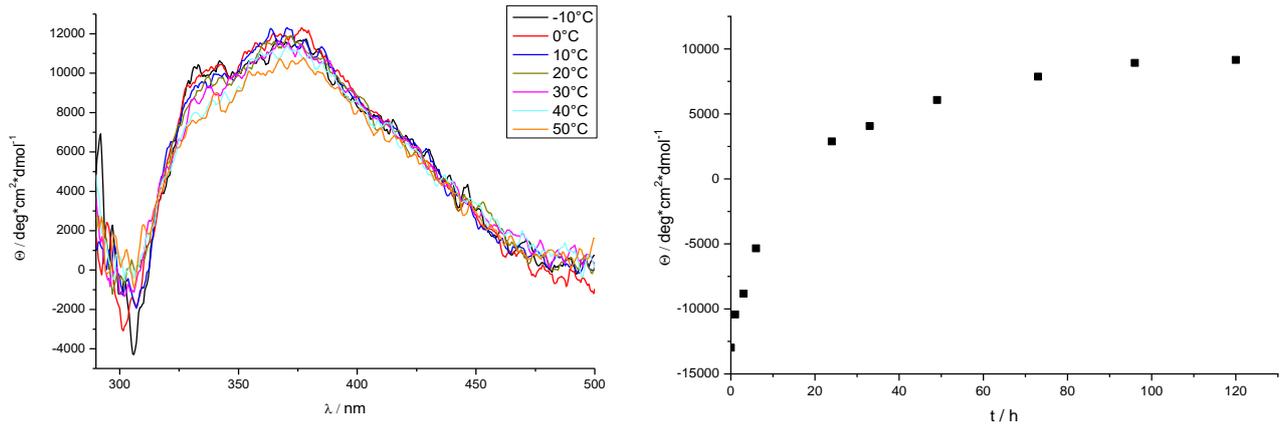


Abbildung 4.25: Links: Temperaturabhängiges CD-Spektrum des *poly-332*. Rechts: Veränderung des Maximums der molaren Elliptizität während der thermischen Behandlung.

Die beiden löslichen Polymere werden im Weiteren auf ihre optischen und thermischen Eigenschaften sowie das Quervernetzungsverhalten hin untersucht.

4.2.4. Optische Eigenschaften der PIN-Funktionsmaterialien

Die beiden hergestellten Polymere wurden mittels UV-Vis und Fluoreszenzmessung auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Das Polymerrückgrat sollte dabei im Idealfall keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften nehmen. Daher sollte sich keine Änderung in der Emission ergeben. Um dies zu überprüfen wurden UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen sowohl des Polymers als auch der Formamid-Vorstufe aufgenommen. In Abbildung 4.26 sind Absorptions- und Emissionsspektren des *poly-332* sowie des Anthracen-Formamids **347** dargestellt.

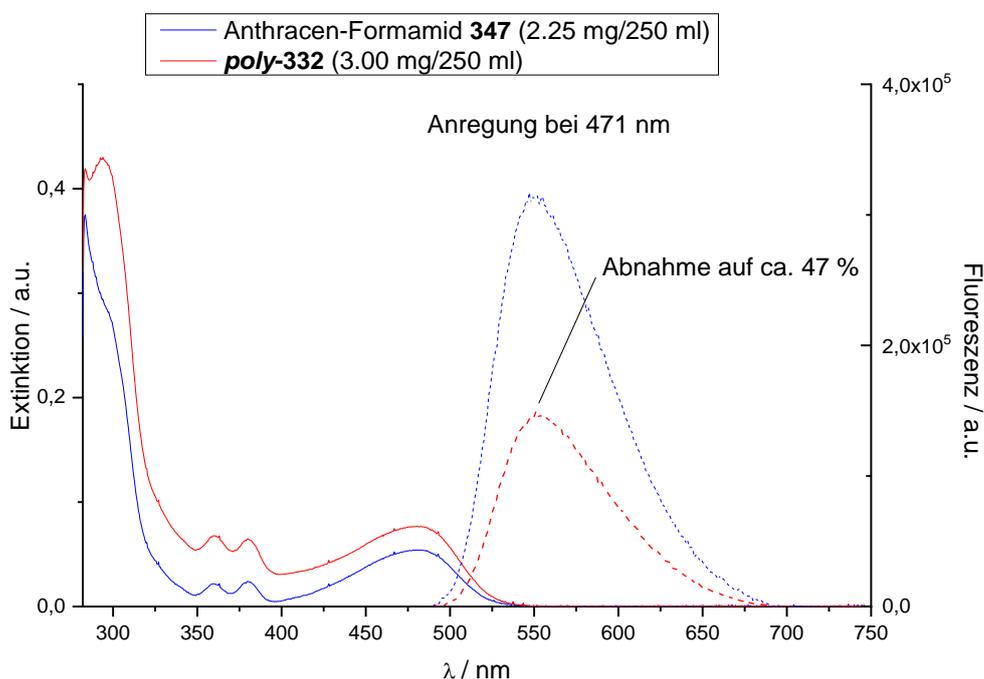


Abbildung 4.26: Absorptions- (Volllinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) des Polymers *poly-332* sowie des Anthracen-Formamids **347** in Toluol.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren zeigt, dass im Bereich von 350 bis 550 nm keine Unterschiede zwischen Polymer und Formamid-Vorstufe zu erkennen sind. Nur im Bereich bei ca. 300 nm zeigt sich eine minimal stärkere Absorption als bei der Formamid-Vorstufe. Da diese jedoch nicht im Bereich des sichtbaren Lichts liegt, hat sie keinen Einfluss auf die Emission. Die Emissionsspektren sind auf ihr jeweiliges Absorptionsmaximum bei der Anregungswellenlänge normiert. Dadurch ist ein quantitativer Vergleich der Fluoreszenz möglich. Die Wellenlänge des Emissionsmaximums ist zwischen Polymer und Formamid-Vorstufe identisch, aber die Intensität der Emission nimmt deutlich ab. Die Emissionsstärke des Polymers beträgt nur noch 47 % im Vergleich zum Anthracen-Formamid. Eine Ursache für die Abnahme der Emissionsstärke könnte ein aggregationsinduziertes Auslöschung sein. Durch die helikale Überstruktur des Polymers entsteht eine räumliche Nähe der einzelnen Emittiermoleküle im Polymer.

Dadurch sind sich die angeregten Zustände räumlich sehr nahe und es kann zu einem emissionsfreien Auslöschen kommen. Das Formamid-Anthracen liegt verdünnt als einzelne Moleküle in Lösung vor, weshalb dort dieser Effekt nicht so stark auftritt.

Als weiteres Polymer wurde **poly-332-co-360** untersucht. Die Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abbildung 4.27 zu sehen. Der Vergleich der Absorptionsspektren fällt identisch aus wie zuvor beim **poly-332**. In den Emissionsspektren des **poly-332-co-360** und des Anthracen-Formamids zeigt sich jedoch eine Verschiebung der Wellenlänge des Emissionsmaximums. Im **poly-332-co-360** verschiebt sich das Maximum bathochrom um 20 nm zu 570 nm. Diese Verschiebung entsteht möglicherweise durch die unterschiedliche Zusammensetzung des Copolymers im Vergleich zum **poly-332**. Der Vergleich Emissionsstärke zeigt auch beim **poly-332-co-360** wieder eine Abnahme auf nur noch 62 % der Emissionsstärke des Anthracen-Formamids **347**. Da diese Abnahme um ca. 15 % geringer ausfällt als im PIN-Ant, scheint die Verdünnung des Emitters durch den Vernetzer im Polymerrückgrat einen positiven Einfluss auf die Emissionsstärke zu haben. Dies spricht dafür, dass die Abnahme der Emission durch ein Aggregationseffekt entsteht. Möglicherweise lässt sich durch eine noch stärkere Verdünnung des Emitters ein aggregationsinduziertes Auslöschen auf ein Minimum reduzieren.

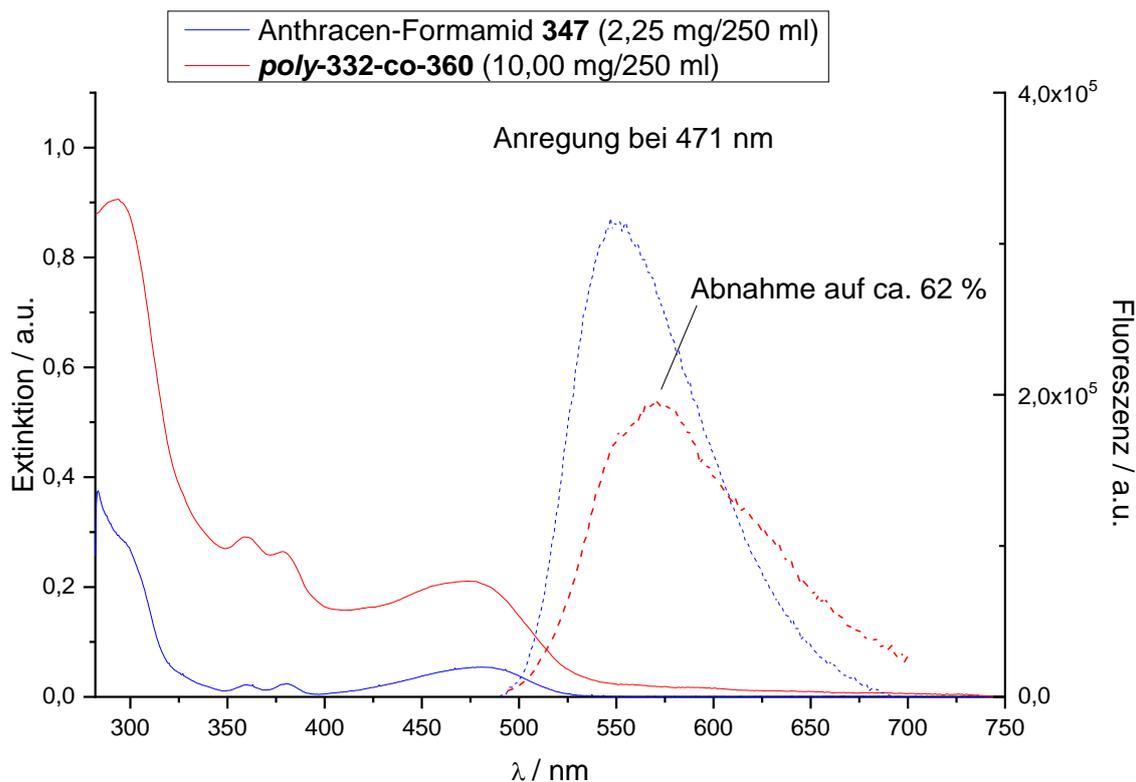


Abbildung 4.27: Absorptions- (Volllinie) und Emissionsspektren (Strichlinie) des Polymers **poly-332-co-360** sowie des Anthracen-Formamids **347** in Toluol.

Anhand der UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen konnte erfolgreich gezeigt werden, dass das Polymerrückgrat keinen negativen Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat. Es zeigte sich nur ein

aggregationsinduziertes Auslösen der Emission, welches durch eine Verdünnung des Emitters weiter reduziert werden könnte. Um letztlich die Fragestellung zu klären, ob die Emitter am helikalen Polymerrückgrat CPL emittieren, wurden Proben an den AK MEERHOLZ an der Universität zu Köln geschickt. Die Ergebnisse dieser Messungen stehen aber leider noch aus.

4.2.5. Thermische Eigenschaften und Quervernetzungsverhalten der PIN-Funktionsmaterialien

Die Glasübergangstemperatur ist ein Parameter, welcher entscheidend ist, ob das verarbeitete Material eine homogene Schicht in der OLED-Verarbeitung erzeugt. Daher wurden DSC-Messungen mit dem *poly-332* und *poly-332-co-360* durchgeführt. Es zeigte sich jedoch im abgefahrenen Temperaturbereich von -20 bis 300 °C kein Glasübergang. Daher besitzen die Polymere entweder keine Glasübergangstemperatur oder diese liegt außerhalb des vermessenen Temperaturbereichs.

Wie schon zuvor für die quervernetzbaaren Poly(siloxane) (Kapitel 4.1.6), sollte auch für das PIN-Ant-Ox die Lösungsmittelresistenz nach der Quervernetzung untersucht werden. Um durch Rotationsbeschichtung eine Schicht mit ausreichender Dicke herzustellen, sollte eine Polymerlösung mit einer Konzentration von 10 mg/ml hergestellt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Polymers war dies jedoch nicht möglich. Die hergestellte Lösung wies eine zu geringe Konzentration auf, um eine ausreichende Schichtdicke zu erreichen. Daher war es nicht möglich Absorptionsmessungen an den Schichten vorzunehmen, da die Absorption zu gering ausfiel. Daher ist keine Aussage über die Lösungsmittelresistenz der vernetzten Polymere möglich.

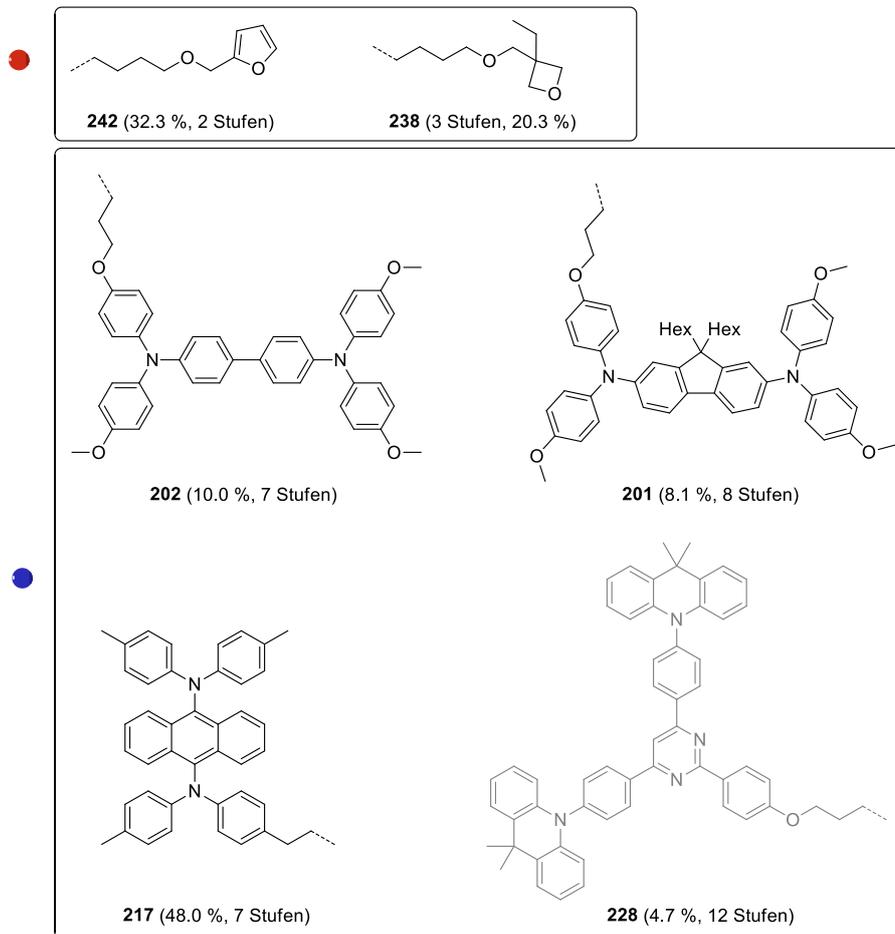
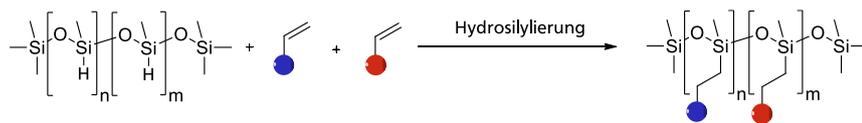
5. Zusammenfassung & Ausblick

5.1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Ansätze zur Herstellung von Funktionsmaterialien für flüssigphasenprozessierbare OLEDs bearbeitet. Zum einen wurden quervernetzbarere OLED-Materialien mit einem stereoirregulären Rückgrat auf Basis von Poly(siloxanen) hergestellt. Damit sollte das Problem des Vermischens der konsekutiven Schichten bei der OLED-Herstellung in einem Flüssigphasenprozess behoben werden (siehe Kapitel 5.1.1). Außerdem wurden OLED-Materialien mit einem stereoregulären Polymerrückgrat auf Basis von helikal-chiralen Poly(isonitrilen) entwickelt. Durch den Einsatz des stereoregulären Rückgrats sollten die Emitter sich in einer chiralen Umgebung befinden und CP-Licht emittieren (siehe Kapitel 5.1.2). Für beide Ansätze wurden verschiedene Emitter und Lochleiter ausgewählt und für die Anbindung an das Polymerrückgrat modifiziert (siehe Abbildung 4.1, Seite 60). Als Quervernetzungssysteme wurden zum einen Oxetane ausgewählt, welche durch eine kationisch ringöffnende Polymerisation ein Polymernetzwerk ausbilden, und ein DA-System aus Fufurylalkohol und Bismaleimid.

5.1.1. Stereoirreguläres Polymerrückgrat: Poly(siloxane)

Im ersten Schritt zur Herstellung der OLED-Materialien mussten die Funktionsmoleküle und Quervernetzer mit einer endständigen Doppelbindung versehen werden, um an das hydridfunktionalisierte Poly(siloxan) angebunden zu werden. Dabei konnten alle Zielmoleküle realisiert werden und durch eine Hydrosilylierung Copolymere hergestellt werden (siehe Schema 5.1). Der Syntheseweg von den Molekülen ist in Kapitel 4.1.3 zu finden. In Tabelle 5.1 sind alle hergestellten Copolymere aufgelistet. Für den TADF-Emitter **228** konnte die Hydrosilylierung nicht erfolgreich durchgeführt werden und somit auch kein Copolymer erhalten werden. Eine mögliche Ursache wurde an entsprechender Stelle diskutiert (siehe Seite 81). Für alle weiteren Emitter und Lochleiter konnten Copolymere mit beiden Vernetzungssystemen hergestellt werden. Die Ausbeute für die Copolymere war dabei sehr gut bis gut. Bei der Bestimmung der Kettenlänge musste festgestellt werden, dass diese durch die Hydrosilylierung stark abgenommen hat. Dies ist wahrscheinlich auf eine Nebenreaktion während der Hydrosilylierung zurückzuführen, welche zur Spaltung der Polymerkette führt (siehe Schema 4.30, Seite 84).



Schema 5.1: Polymeranaloge Funktionalisierung des PMHS mittels Hydrosilylierung mit den Quervernetzern (rot) und den Funktionsmolekülen (blau).

Tabelle 5.1: Übersicht der quervernetzbaaren Copolymeren mit Ausbeute, Zusammensetzung und Molekulargewicht.

Name	η / %	n / %	m / %	M_n / g/mol	n+m
<i>poly-202_n-co-242_m</i>	82	88	12	10803	16
<i>poly-201_n-co-242_m</i>	83	84	16	15708	19-20
<i>poly-217_n-co-242_m</i>	77	81	19	5450	9
<i>poly-228_n-co-242_m</i>	-	-	-	-	-
<i>poly-202_n-co-238_m</i>	77	83	17	9822	15
<i>poly-201_n-co-238_m</i>	83	90	10	8553	10
<i>poly-217_n-co-238_m</i>	67	80	20	5444	7
<i>poly-228_n-co-238_m</i>	-	-	-	-	-

Als nächstes wurden die optischen Eigenschaften der OLED-Materialien durch UV-Vis- und Fluoreszenz-Messungen in Lösung untersucht (siehe Kapitel 4.1.5). Durch die Anbindung an das Polymerrückgrat konnten keine Veränderungen im Absorptionsspektrum festgestellt werden. Die Stärke der Fluoreszenz nahm für die polymeren Materialien jedoch leicht auf 93 bzw. 90 % ab. Dies ist wahrscheinlich auf ein aggregations-induziertes Auslöschung zurückzuführen, da die Emittermoleküle durch die Fixierung am Polymerrückgrat sich räumlich näher sind als ohne diese Anbindung. Da bis auf die geringe Abnahme der Emission keine Veränderung durch die Anbindung auftraten, sind dies gute Voraussetzungen für den potentiellen Einsatz in einem OLED-Bauteil.

Im nächsten Schritt wurden die thermischen Eigenschaften der OLED-Materialien charakterisiert. Dabei wurden mittels DSC-Messungen die Glasübergangstemperaturen ermittelt (siehe Kapitel 4.1.6 Seite 94). Dabei wurden Glasübergangstemperaturen zwischen 52 und 130 °C gemessen. Die Fluoren-Copolymere zeigten dabei die niedrigsten Glasübergangstemperaturen von 52 bzw. 58 °C. Die Glasübergangstemperaturen der TPD-Copolymere lagen leicht darüber mit 80 bzw. 86 °C. Die Anthracen-Copolymere mit dem größten aromatischen System zeigten auch die höchsten Glasübergangstemperaturen mit 123 bzw. 130 °C. Für die Ausbildung einer homogenen Schicht bei der Verarbeitung muss das Material bis zu seiner Glasübergangstemperatur erwärmt werden. Dies wäre bei allen Materialien möglich.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist das Quervernetzungsverhalten und die daraus resultierende Lösungsmittelresistenz (siehe Kapitel 4.1.6, Seite 94). Dabei musste für das DA-System zunächst eine geeignete Vernetzungstemperatur ermittelt werden. Verschiedene Versuche ergaben, dass bei 120 °C ein unlösliches Netzwerk entsteht. Die Lösungsmittelresistenz wurde durch Absorptionmessungen an dünnen Schichten auf Objektträgern ermittelt. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 4.12 (Seite 98) dargestellt. Die Oxetan-Vernetzung zeigte dabei eine Lösungsmittelresistenz von 82 % im Mittel für 20 Gew.-% Photosäure und 84 % für 50 Gew.-% Photosäure (bezogen auf das Polymer). Ohne den Zusatz der Photosäure beträgt die Lösungsmittelresistenz nur 36 % im Mittel. Für das DA-System zeigte sich eine Lösungsmittelresistenz von 67 % im Mittel für 50 Gew.-% Bismaleimid und 61 % für 20 Gew.-% Bismaleimid. Ohne den Zusatz des Bismaleimids ergab sich eine Lösungsmittelresistenz von 33 % im Mittel. Mit dem Einsatz von 20 Gew.-% Photosäure bzw. Bismaleimid konnte für beide Systeme eine zufriedenstellende Lösungsmittelresistenz erreicht werden. Um keine störenden Effekte durch Photosäure oder Bismaleimid im OLED-Bauteil zu erzeugen, sollten die Mengen noch weiter reduziert werden. Bei nur 5 Gew.-% Photosäure bzw. Bismaleimid nimmt die Lösungsmittelresistenz jedoch deutlich ab.

Im Rahmen der Fertigung von OLED-Bauteilen wurden auch die filmbildenden Eigenschaften untersucht (siehe Kapitel 4.1.7, Seite 101). Dabei wurden die Filme mittels AFM-Aufnahmen vermessen (Abbildung 4.15, Seite 101). Die Rauigkeit der erhaltenen Filme betrug dabei ca. 1 nm und war im Vergleich zu einem Referenzmaterial nur minimal rauer. Die detaillierten Ergebnisse für alle Filme sind in Tabelle

4.4 (Seite 102) angegeben. Aus den verschiedenen Copolymeren wurden nun OLED-Bauteile mit verschiedenen Schichten hergestellt. Die Energieniveaus sind in Abbildung 4.17 (Seite 103) zu finden. Es wurden dabei alle hergestellten Materialien als Emitterschicht eingesetzt. Die Fluoren- und TPD-Copolymere zeigten keine gute Performance als Emittter mit einer sehr geringen Helligkeit. Die Performance der Anthracen-Copolymere war für einen ersten Versuch OLED-Bauteile herzustellen vielversprechend. Die Bauteile erreichten bei 5-6 V eine Helligkeit von 100 cd/m², was der Leuchtstärke eines Monitors entspricht. Dies ist für eine *proof-of-concept* OLED ein gutes Ergebnis. Die polymergebundenen Anthracen-Emittter zeigten eine minimal geringere Helligkeit als der niedermolekulare Anthracen-Emittter. Durch den Vernetzungsprozess nahm die Stromdichte in einem geringen Maße zu, was auch dazu führt, dass die Effizienz abnahm. Die OLED-Charakteristika sowie das leuchtende OLED-Bauteil sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

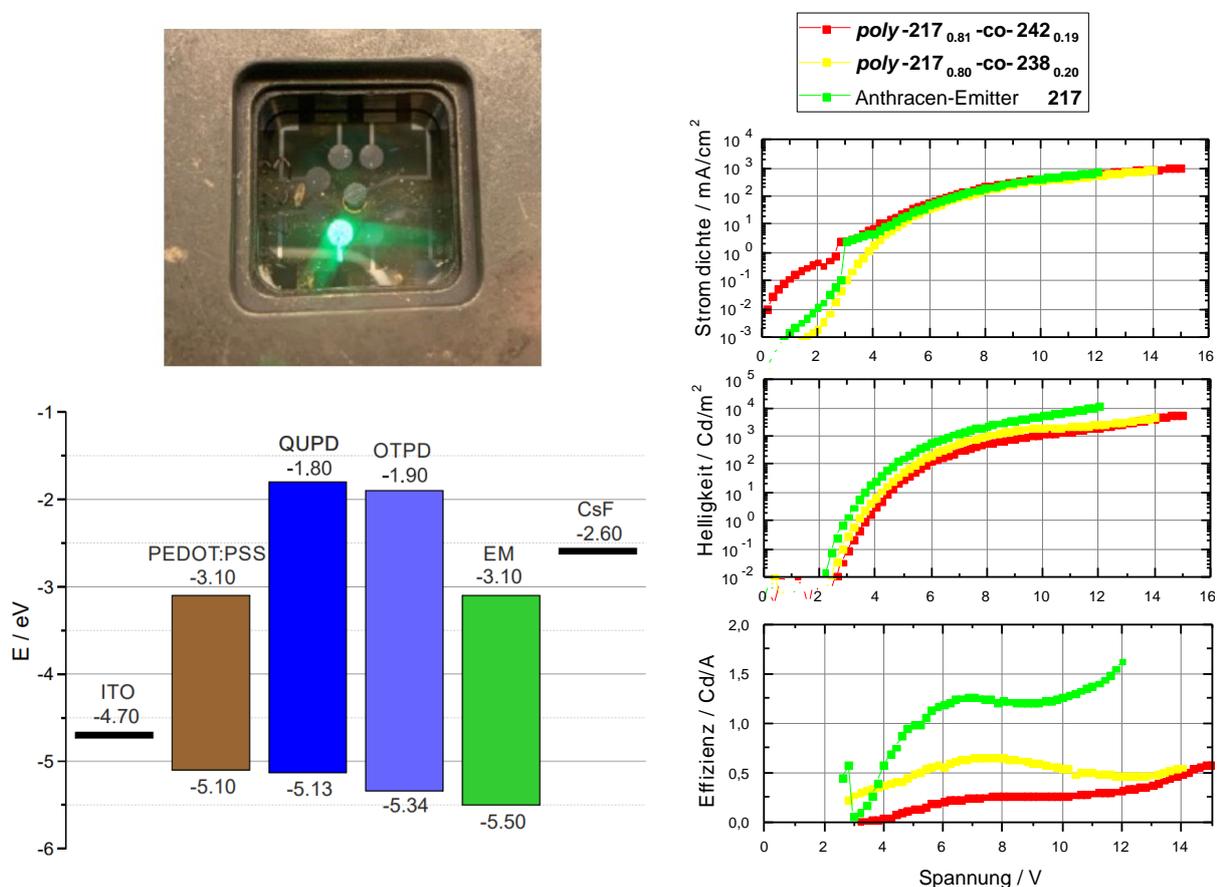
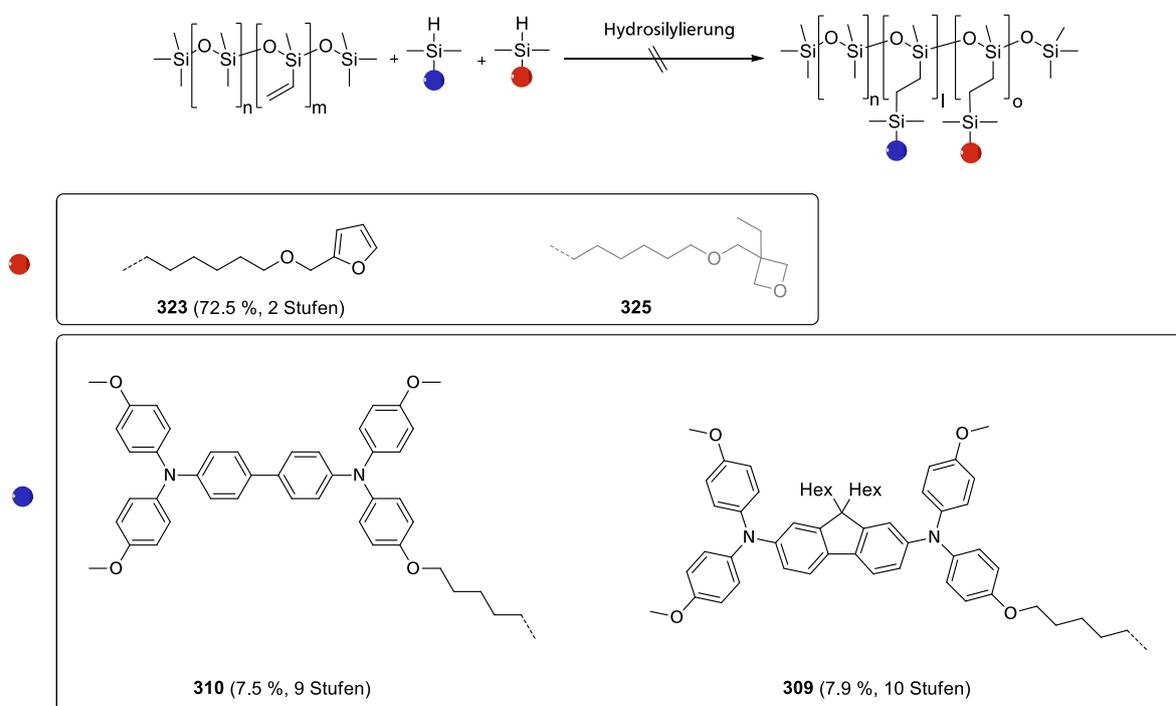


Abbildung 5.1: Links-oben: Aufnahme des leuchtenden OLED-Bauteils; Links-unten: OLED-Aufbau; Rechts: OLED-Charakteristika.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Ansatz Funktionsmoleküle und Quervernetzer an ein Poly(siloxan)-Rückgrat anzubinden zu geeigneten OLED-Materialien führt. Um den Ansatz weiter zu verbessern, müssen jedoch verschiedene Probleme gelöst werden. Ein Problem, welches schon versucht wurde im Rahmen dieser Arbeit zu lösen, ist die Abnahme der Kettenlänge durch die Hydrosilylierung.

Dadurch wurde versucht ein weiteres Konzept zur Anbindung der Moleküle an das Polymerrückgrat zu realisieren.

Um den Abbau des Polymerrückgrats zu verhindern, wurde ein vinyl-funktionalisiertes Poly(siloxan) anstelle des Poly(methylhydrosiloxans) eingesetzt. Dabei wird ein Polymer eingesetzt, welches mit ca. 620 Wiederholungseinheiten deutlich länger ist. Um nun die Funktionsmoleküle und Quervernetzer an das Polymer anzubinden, müssen diese endständig eine Silan-Funktionalität tragen. Die Retrosynthese und Synthese der Funktionsmoleküle und Quervernetzer sind in Kapitel 4.1.9 (Seite 106) und 4.1.10 (Seite 108) zu finden. Im Rahmen der Synthese traten verschiedene Probleme auf, welche ein Anpassen der Synthesestrategie bedurften. Das silan-funktionalisierte Oxetan **325** konnte nicht hergestellt werden (Seite 119). Die hergestellten Funktionsmoleküle und Quervernetzer, welche mittels Hydrosilylierung an ein vinyl-funktionalisiertes Poly(siloxan) angebunden werden sollten sind in Schema 5.2 dargestellt.

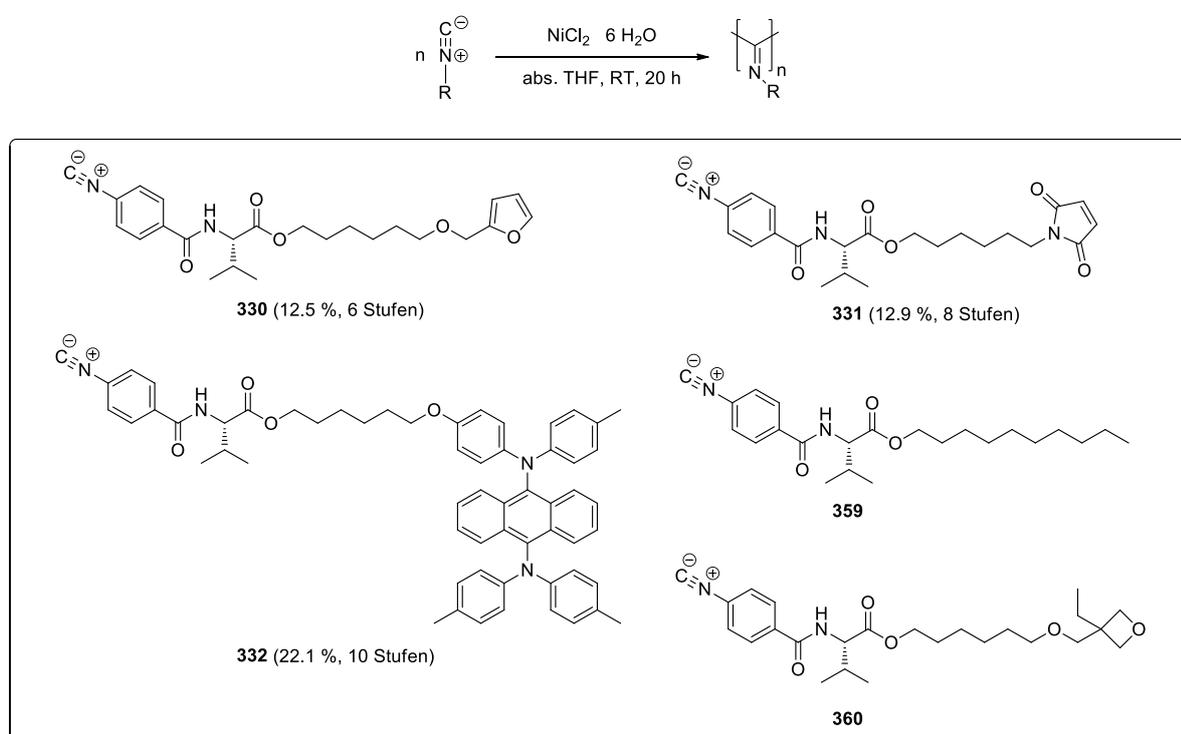


Schema 5.2: Polymeranaloge Funktionalisierung des vinyl-substituierten Poly(siloxans) mittels Hydrosilylierung mit den Quervernetzern (rot) und den Funktionsmolekülen (blau).

Es konnten keine Copolymere aus Funktionsmolekül und Quervernetzer hergestellt werden. Bei der Reaktionskontrolle mittels IR-Spektroskopie, konnte keine Abnahme oder ein vollständiges Verschwinden des Silan-Signals beobachtet werden und nach dem Fällen der Polymere konnten nur die Edukte isoliert werden (Seite 120). Zusammenfassend ist ein Anpassen der Synthesestrategie aufgrund der Vielzahl von synthetischen Problemen im Laufe der Herstellung jedoch nur sehr schwierig möglich. Weshalb dieser Ansatz leider nicht zu einer Lösung für den Abbau des Polymerrückgrats geführt hat.

5.1.2. Stereoreguläres Polymerrückgrat: Helikal-chirale Poly(isonitrile)

Für die Realisierung von OLED-Materialien mit einem stereoregulären Rückgrat mussten zuerst verschiedene Monomere auf Arylisonitril-Basis hergestellt werden. Die Details der Retrosynthese und Synthese sind in den Kapiteln 4.2.1 (Seite 123) und 4.2.2 (Seite 124) zu finden. Für die Realisierung der verschiedenen PIN-Copolymere konnten ein Emitter sowie ein Furfuryl- und Maleimid-Derivat als Quervernetzer erfolgreich hergestellt werden. In Schema 5.3 sind die Moleküle mit entsprechender Gesamtausbeute und Stufenanzahl dargestellt. Die Monomere **359** und **360** wurden nicht selbst synthetisiert, sondern von SVENJA WESP aus dem Arbeitskreis zur Verfügung gestellt.^[181] Die realisierten Copolymere sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.



Schema 5.3: Oben: Nickel-katalysierte Polymerisation der Arylisonitrile; Unten: Übersicht der verwendeten Arylisonitrile mit Gesamtausbeute und Stufenanzahl.

Tabelle 5.2: Zusammensetzung der verschiedenen Homo- bzw. Copolymere, Ausbeute, Molekulargewicht sowie PDI.

Name	M ₁ / %	M ₂ / %	M ₃ / %	η / %	M _n / g/mol	PDI
<i>poly-332</i>	100	-	-	80.0	7.67 · 10 ⁵	2.02
<i>poly-331</i>	100	-	-		unlöslich	-
<i>poly-332-co-330-co-331</i>	80	10	10	80.5	unlöslich	-
<i>poly-332-co-330-co-359</i>	60	20	20	80.8	unlöslich	-
<i>poly-332-co-360</i>	80	20	-	80.0	2.54 · 10 ⁵	4.77

Die Copolymere mit dem DA-System als Quervernetzer waren nach der Herstellung unlöslich. Versuche die Löslichkeit durch andere Zusammensetzung der Polymere (**poly-332-co-330-co-359**) zu verbessern, waren nicht erfolgreich. Eine mögliche Ursache sind unerwünschte Vernetzungs- oder Abbaureaktionen, die zu einem unlöslichen Polymernetzwerk führen.

Von den löslichen Polymeren **poly-332** und **poly-332-co-360** wurden die optischen Eigenschaften mittels UV-Vis- und Fluoreszenz-Messungen untersucht (Kapitel 4.2.4, Seite 134). In den Absorptionsspektren sind keine signifikanten Unterschiede zwischen Polymer und Formamid-Vorstufe zu erkennen. Die Fluoreszenzmessungen zeigten eine deutliche Abnahme der Emissionen von 47 bzw. 62 %. Dies deutet auf ein aggregations-induziertes Auslöschung hin, welches durch die starke räumliche Nähe der Emitter zustande kommt. Im Weiteren sollten die thermischen Eigenschaften der Polymere und deren Quervernetzungsverhalten charakterisiert werden (Kapitel 4.2.5 Seite 136). In DSC-Messungen zeigte sich jedoch keine Glasübergangstemperatur im abgefahrenen Temperaturbereich. Entweder besitzen die Polymere keine Glasübergangstemperatur oder diese liegt außerhalb des Temperaturbereichs. Die Lösungsmittelresistenz konnte aufgrund der geringen Löslichkeit nicht überprüft werden. Die schlechte Löslichkeit deutet wie zuvor bei den anderen Copolymeren auf eine unerwünschte Abbau- oder Vernetzungsreaktion hin. Dies würde auch die Abwesenheit der Glasübergangstemperatur erklären, da eine Vernetzung zu einer starken Erhöhung bzw. kompletten Abwesenheit dieses Phasenübergangs führen kann. Möglichkeiten das Konzept insoweit zu optimieren, dass untersucht werden kann, ob die Emitter an einem helikal-chiralen Polymerrückgrat CP-Licht emittieren, werden im Ausblick diskutiert.

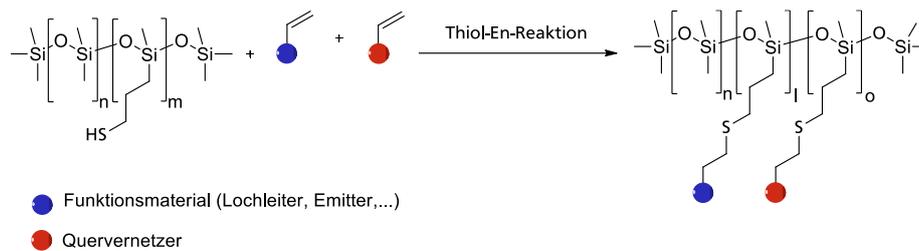
5.2. Ausblick

Aufbauend auf den Ergebnissen aus dieser Arbeit sollten in den zwei Arbeitspaketen weitere Schritte vorgenommen werden, welche im Weiteren vorgestellt werden.

5.2.1. Stereoirreguläres Polymerrückgrat: Poly(siloxane)

Der Abbau des Polymerrückgrats durch die Hydrosilylierung und die daraus resultierende sehr kurze Kettenlänge der Copolymere stellt den größten Optimierungsbedarf dar. Durch die die sehr kurzen Polymerketten sind viele Vernetzungspunkte und somit auch ein sehr hoher Anteil an Bismaleimid bzw. Photosäure notwendig, um ein unlösliches Polymernetzwerk zu erhalten. Da dies nachteilig für die Performance der OLED-Bauteile ist, muss dieses Problem behoben werden. Der Ansatz die Hydrosilylierung durch ein vinyl-substituiertes Poly(siloxan) mit silan-funktionalisierten Funktionsmolekülen vom Polymerrückgrat räumlich zu trennen, scheiterte da die polymeranaloge Funktionalisierung nicht gelang.

Die Synthese der Funktionsmoleküle und Quervernetzer mit einer endständigen Doppelbindung gelang in der Arbeit sehr gut, daher kann aufbauend darauf ein thiol-funktionalisiertes Poly(siloxan) als Polymerrückgrat ausgewählt werden. Die Funktionsmoleküle und Quervernetzer können mittels Thiol-En-Reaktion an einer kommerziell erhältliches Poly(siloxan) angebunden werden. Für die Thiol-En-Reaktion stehen verschiedene Möglichkeiten in der Literatur^[182] zur Auswahl. So kann die Reaktion radikalisch ablaufen und dabei entweder durch Licht oder ein Metall katalysiert werden. Um einen metallischen Rückstand im Polymer zu verhindern, sollte die metall-freie Variante favorisiert werden. In einigen Fällen wird auch AIBN (Azobis(isobutyronitril)) eingesetzt, um die Radikale zu erzeugen. Das Polymer mit 100 % Thiol-Einheiten im Rückgrat ist mit einem Molekulargewicht von 4000-7000 g/mol bei *Gelest Inc.* erhältlich. Das Molekulargewicht entspricht einer Anzahl an Wiederholungseinheiten von ca. 29 bis 51. Die Anzahl an Wiederholungseinheiten ist vergleichbar mit dem eingesetzten PMHS, jedoch sollte es durch die Reaktion entfernt vom Polymerrückgrat zu keinem Abbau von diesem kommen. In der Literatur^[183] wird auch die Modifizierung eines solchen Thiol-substituierten Poly(siloxans) mit einem Azo-Derivat, welches eine endständige Doppelbindung trägt beschrieben. Dabei wird eine metall-freie Variante mit AIBN in Toluol bei 65 °C verwendet. Das beschriebene Konzept ist in Schema 5.4 dargestellt.

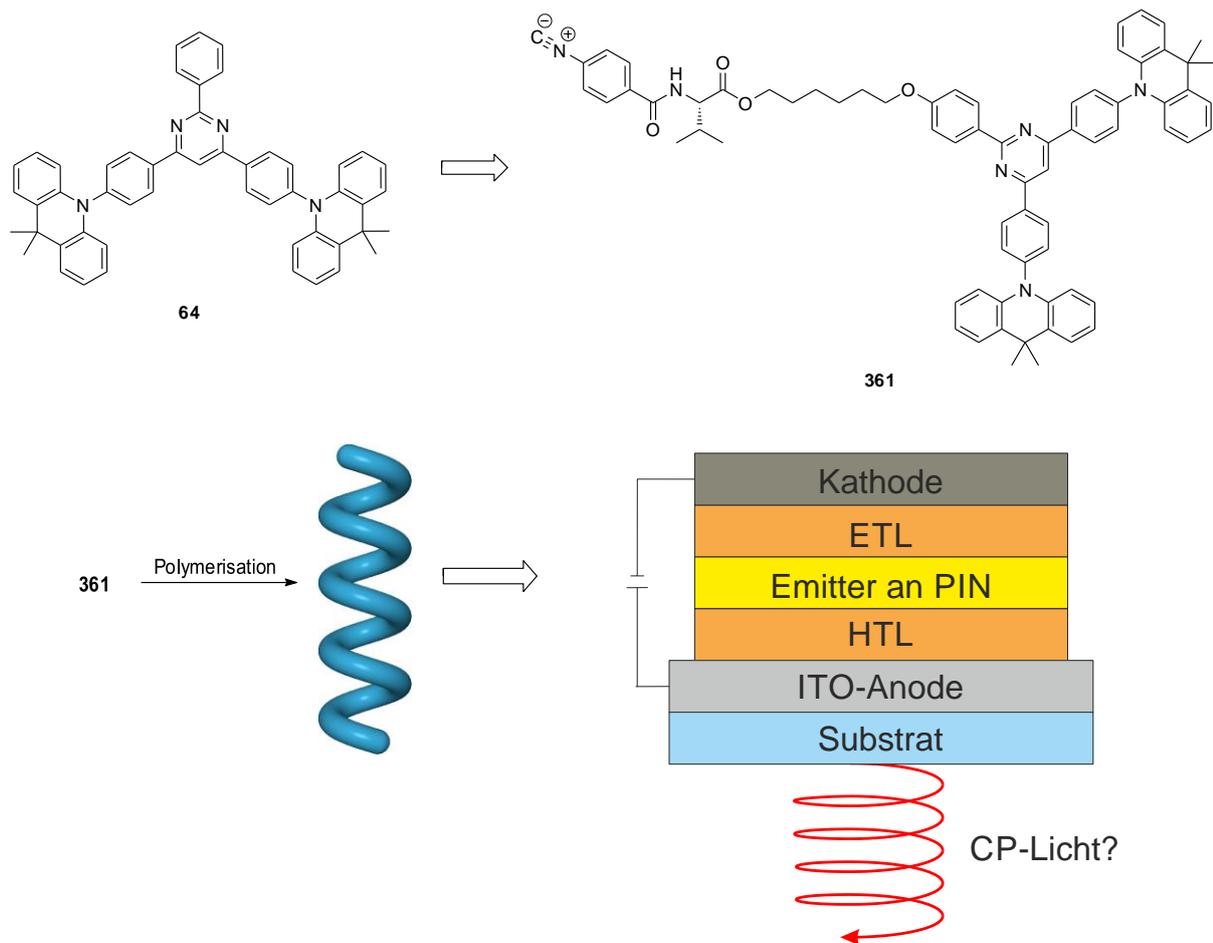


Schema 5.4: Polymer-analoge Funktionalisierung eines thiol-substituierten Poly(siloxans) mit Funktionsmolekülen und Quervernetzern, welche eine endständige Doppelbindung tragen, über eine Thiol-En-Reaktion.

Die so erhaltenen Copolymere sollten eine längere Kettenlänge aufweisen als die zuvor auf PMHS-Basis hergestellten Copolymere. Weitere Untersuchungen zur Lösungsmittelresistenz sollten dann zeigen, ob es möglich wäre den Anteil an Vernetzungspunkten zu reduzieren und somit auch die Menge an Photosäure bzw. Bismaleimid. In diesem Zuge sollte der Anteil an Vernetzungspunkten am Polymerrückgrat sowie die Menge an Additiven optimiert werden. Im nächsten Schritt sollten dann OLED-Bauteile gefertigt werden und hinsichtlich ihrer Performance untersucht werden.

5.2.2. Stereoreguläres Polymerrückgrat: Helikal-chirale Poly(isonitrile)

Die hauptsächliche Fragestellung, ob die hergestellten Polymere CP-Licht emittieren, konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht geklärt werden. Um diese Fragestellung möglichst ohne viel Aufwand zu beantworten, sollte ein Homopolymer mit einem recht simplen Emittor realisiert werden. Auf einen Quervernetzer kann dabei auch erstmal verzichtet werden. Der Anthracen-Emittor sollte für diese Versuche nicht verwendet werden, da das Homopolymer ein Problem mit der Löslichkeit hat. Es ist zwar nicht komplett unlöslich wie die PIN mit DA-System, aber auch nicht ausreichend löslich für die Verarbeitung aus Lösung in der OLED-Herstellung. Da der Anthracen-Emittor auch als Dien in einer DA-Reaktion fungieren kann, scheint diese Gemeinsamkeit problematisch zu sein. Möglicherweise tritt eine unerwünschte Vernetzungsreaktion auf, die dann letztlich zu einer schlechten Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit führt. Arbeiten von FREDERIK HARTMANN im AK REGGELIN zeigten, dass die Emission eines TPD-Derivats an einem PIN nahezu vollständig ausgelöscht wird.^[144] Daher kommt dieses Strukturmotiv nicht in Frage. Allerdings zeigte der TADF-Emittor **64** an einem PIN-Rückgrat, dass die Emission nur um ca. 1/3 reduziert wird. Da die Synthese des Isonitril-Monomers **361** schon im Arbeitskreis von FREDERIK HARTMANN erarbeitet wurde, sollte die Herstellung eines entsprechenden Homopolymers kein Problem darstellen.^[144] Das gesamte Konzept ist in Schema 5.5 dargestellt.



Schema 5.5: Übertragung des Strukturmotivs des TADF-Emitter **64** auf ein Isonitrilmonomer **361** sowie anschließende Polymerisation zum PIN. Das emittertragende PIN wird dann in einer Mehrschicht-OLED als Emitter eingesetzt, um zu versuchen CP-Licht zu erzeugen.

Mit diesem Homopolymer sollte dann in Zusammenarbeit mit dem AK MEERHOLZ untersucht werden, ob letztlich CP-Licht emittiert wird. Dies ist für verschiedenste Anwendungen wie z. B. 3D-Displays in Multimedia oder Medizin von Interesse.^[184] Auch ist die direkte Erzeugung von CP-Licht ohne Polarisationsfilter vorteilhaft, da dies deutlich effizienter ist.^[185]

Falls das Material CP-Licht emittiert, können weitere Untersuchungen zur Performance in einem OLED-Bauteil folgen und Lösungen für die Quervernetzung erprobt werden. Dabei bietet sich vor allem das Oxetan-System an.

6. Experimententeil

6.1. Arbeitsmethoden und Analysengeräte

6.1.1. Edukte und Reagenzien

Die verwendeten Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (*Sigma-Aldrich, ABCR, Grüssing, Merck, Acros Organics, Carbolution, Alfa Aesar, TCI*) erworben und entweder direkt eingesetzt oder vor der Verwendung gemäß gängiger Standardvorschriften aufgereinigt bzw. getrocknet.

Die verwendeten Polysiloxane wurden bei der Firma *Gelest* erworben.

6.1.2. Inerte Arbeitsbedingungen

Versuche unter inerten Arbeitsbedingungen wurden in Schlenk-Apparaturen durchgeführt, die mit Hilfe einer Ölpumpe evakuiert und durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner bzw. Heißluftföhn von anhaftendem Wasser befreit wurden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Apparaturen mit Schutzgas (Argon der Qualität 4.8) belüftet. Die Zugabe der Substanzen erfolgte mittels Spritzen/Septentechnik oder im Argon-Gegenstrom.

6.1.3. Wasserfreie Lösungsmittel (abs.)

Tetrahydrofuran (THF) wurde von Natrium/Benzophenon abdestilliert. Dichlormethan, Chloroform und Triethylamin wurden über CaH_2 destilliert. Dimethylformamid, (DMF), Toluol, Dioxan, Acetonitril wurden in getrockneter Form über Molsieb entweder käuflich erworben oder selbst über zuvor ausgeheiztem Molsieb getrocknet.

6.1.4. Entgaste Lösungsmittel (deg.)

Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde die „freeze-pump-thaw“-Technik angewandt. Die Lösungsmittel wurden dabei in einem Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff eingefroren und der Gasraum wurde evakuiert. Die Lösungsmittel wurden langsam aufgetaut und nach dem vollständigen Schmelzen mit Argon begast. Dieses Vorgehen wurde noch zweimal wiederholt.

6.1.5. Dünnschichtchromatographie (DC)

Qualitative Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgelfertigplatten von *Macherey Nagel & Co.* (polygram-SilG/UV254, Schichtdicke von 0.2 mm) durchgeführt. Die Laufmittelgemische wurden jeweils direkt vor der Chromatographie hergestellt. Die Chromatogramme wurden unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht. Alternativ wurde mit 1%-iger Kaliumpermanganatlösung angefärbt und durch Erhitzen mit einem Heißluftfön entwickelt. Zur Fixierung der Chromatogramme wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad herausgelöst.

6.1.6. Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien

In einem 10 ml-Schlenkkolben wird etwa 1 mmol (156.3 mg) Menthol exakt vorgelegt, mit einer Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin versetzt. Danach werden 3 ml abs. THF hinzugefügt und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Das Menthol wird mit der Lösung des metallorganischen Reagenzes in einer tarierten Spritze bis zum Farbumschlag nach rot titriert. Durch eine Differenzwägung kann die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung ermittelt werden. Aus dem Quotienten der eingewogenen Menge an Menthol in Millimol [mmol] und der Masse der benötigten Lösung in Gramm [g] ergibt sich der Gehalt T in [mmol/g].^[186]

$$T (\text{metallorg. Verbindung}) \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right] = \frac{n (\text{Menthol}) [\text{mmol}]}{m (\text{metallorg. Lösung}) [\text{g}]}$$

6.1.7. Flash-Säulenchromatographie

Für die Flash-Säulenchromatographie kamen Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH zum Einsatz. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (15 - 40 μm) der Firma *Merck* verwendet. Die Trennungen wurden bei einem Überdruck von 2 bis 3 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel durch Spülen mit MeOH, EE und PE konditioniert. Die Substanzen wurden in einem Lösungsmittel nach Wahl oder als sogenannter *dry-load* aufgetragen. Hierbei wurden die Substanzen als Lösungen in DCM mit Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 μm) versetzt und durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum auf diesem adsorbiert. Die Adsorbate wurden anschließend einmal mit PE suspendiert und erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Für das Filtrieren über Fritten wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 μm) oder Celite verwendet. Es erfolgte die identische Konditionierung, wie oben beschrieben.

6.1.8. Gefriertrocknung

Gefriertrocknungsanlage des Typs 2-4 LD plus der Firma *Christ*. Das Trocknungsgut wurde hierzu im angegebenen Lösungsmittel gelöst oder suspendiert und in flüssigem Stickstoff tiefgefroren, bevor es an der Anlage getrocknet wurde.

6.1.9. Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern DRX 300, AC 300 und DRX 500 der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Auswertung der 1D- und 2D-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *TopSpin 3.2* der Firma *Bruker*. Die jeweilige Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel und die Messtemperatur sind vor den spektroskopischen Daten in Klammern angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und wurden bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren am Restprotonensignal des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert:

CDCl_3 : $\delta (^1\text{H}) = 7.26$ ppm, $\delta (^{13}\text{C}) = 77.16$ ppm

CD_2Cl_2 : $\delta (^1\text{H}) = 5.32$ ppm, $\delta (^{13}\text{C}) = 53.84$ ppm

$\text{DMSO-}d_6$: $\delta (^1\text{H}) = 2.50$ ppm, $\delta (^{13}\text{C}) = 39.52$ ppm

$\text{Aceton-}d_6$: $\delta (^1\text{H}) = 2.05$ ppm, $\delta (^{13}\text{C}) = 29.84$ ppm

C_6D_6 (Benzol): $\delta (^1\text{H}) = 7.16$ ppm, $\delta (^{13}\text{C}) = 128.06$ ppm

$\text{Toluol-}d_8$: $\delta (^1\text{H}) = 2.08$ ppm, $\delta (^{13}\text{C}) = 20.43$ ppm

$\text{THF-}d_8$: $\delta (^1\text{H}) = 1.75, 3.58$ ppm, $\delta (^{13}\text{C}) = 67.21, 25.31$ ppm

Die Feinstrukturen der Protonen-Signale werden mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: *s* für Singulett, *d* für Dublett, *t* für Triplett, *q* für Quartett, *m* für Multipllett, *dd* für Doppeldublett, usw. Ein „b“ vor der Feinstrukturbezeichnung beschreibt ein breites Signal. Die chemische Verschiebung der ^{13}C -Signale wurde den breitbandentkoppelten Spektren entnommen und deren Zuordnung erfolgte aus den DEPT- und 2D-Spektren. Die Nummerierung in den Grafiken entspricht nicht den IUPAC-Regeln und dient lediglich der Übersicht. Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz angegeben.

6.1.10. Infrarotspektroskopie (IR)

Messungen von Infrarotspektren wurden an dem Gerät *Spectrum Two* der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Es wurde dabei ein KBr-Pressling präpariert oder im ATR-Verfahren (engl. *attenuated total reflection*, dt. abgeschwächte Totalreflexion) gemessen. Als Lichtwellenleiter wird ein Diamant eingesetzt. Die Messungen zur Reaktionskontrolle der Hydrosilylierungen an den Polymeren wurden aus Lösung auf KBr-Platten durchgeführt. Die Spektren werden im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} bzw. 650 cm^{-1} aufgenommen. Es werden die markantesten Signale in den Spektren zugeordnet. Die Art der Schwingung wird durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: *st* für Streckschwingung, δ für Deformationsschwingung, γ für Gerüstschwingung, *sy* für symmetrisch, *as* für asymmetrisch.

6.1.11. UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektrometer Lambda 900 der Firma Perkin Elmer im AK SCHNEIDER der TU Darmstadt. Es werden Quarzglas Küvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm verwendet. Das Lösemittel und die entsprechende Konzentration sind in Klammern angegeben.

6.1.12. Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden mit einer Gerätschaft der Firma *Photon Technology International* im AK SCHNEIDER der TU Darmstadt aufgenommen. Zur Messung diente eine Quarzglas-Küvette mit einer Schichtdicken von 1 cm der Firma *Hellma Analytiscs*.

6.1.13. Massenspektrometrie

EI-MS-Spektren wurden mit einem doppelfokussierenden *Finnigan* MAT 95 Massenspektrometer, ESI-MS sowie APCI-MS-Spektren mit einem Quadrupol-TOF Massenspektrometer Impact II der Firma *Bruker Daltonik* und hochaufgelöste MS-Spektren mit einem *Finnigan* GCQ GC-MS-System aufgenommen. Die detektierten Ionenmassen *m/z* werden in [u] und die relativen Intensitäten in [%] bezüglich des intensivsten Signals angegeben.

6.1.14. Differenzkalorimetrie (DSC)

Die differenzkalorimetrischen Messungen wurden unter Verwendung des Geräts DSC 204 cell mit dem Kühlsystem CC200 cooling controller sowie der Steuereinheit TASC 414/3A der Firma *Netzsch* durchgeführt.

6.1.15. Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden mit Hilfe des C,H,N,S-Analyseapparates Vario El III der Firma *Elementar* durchgeführt. Die angegebenen Ergebnisse sind jeweils der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung.

6.1.16. Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Für die GPC wurde eine HPLC-Pumpe der Firma *Jasco*, zwei Säulen MZ-Gel Sdplus 10^{-3} Å und 10^{-5} Å der Firma *MZ-Analysetechnik* verwendet. Die Messungen wurden bei einem Fluss von 1.0 ml/min und einem Druck von 35-38 bar bei 30°C durchgeführt. Für die Messungen wurden ca. 3 mg Polymer in THF gelöst und mit einem Tropfen Toluol als internen Standard pro 10 ml THF versetzt. Zur Kalibrierung wurden PS-Standards der Firma *Macherey-Nagel GmbH & Co. KG* verwendet.

Als Detektor wurde ein UV975-Detektor der Firma *Jasco* verwendet und bei einer Wellenlänge von 254 nm betrieben. Die Chromatogramme wurden mithilfe der Software WinGPC der Firma *Polymer Standard Service GmbH* ausgewertet.

6.1.17. CD-Spektroskopie

Für die Circulardichroismus-Messungen wurde ein Spektropolarimeter J-810 der Firma Jasco mit einer 1 cm Quarzglasküvette verwendet. Das Toluol wurde in der Qualitätsstufe „HPLC-Grade“ verwendet. Für die Messung der Polymere wurde eine Probenkonzentration von 2-3 mg/250 ml gewählt. Die Messung wurde in einem Temperaturbereich von -10 bis 50 °C in Abständen von 10 °C durchgeführt. Das Spektrum wurde dabei in einem Wellenlängenbereich von 500 bis 290 nm aufgenommen. Für jede Temperatur wurden zehn Scans durchgeführt und von den gemittelten Werten wurden die gemessenen Nullwerte des reinen Toluols subtrahiert. Die Umrechnung der gemessenen Elliptizitäten in molare Elliptizitäten erfolgt über Gleichung (22):

$$[\theta] = \frac{\theta \cdot M \cdot V}{10 \cdot m \cdot d} \quad (22)$$

$[\theta]$... molare Elliptizität [deg · cm² · dmol⁻¹]

θ ... Elliptizität [mdeg]

M ... Molmasse einer Wiederholungseinheit [g · mol⁻¹]

V ... Volumen der Stammlösung [mL]

m ... Masse der Probe [mg]

d ... Schichtdicke der Küvette [cm]

c ... Probenkonzentration [mol · L⁻¹]

Die gleichzeitig gemessene Absorption wird durch Gleichung (23) in molare Extinktionskoeffizienten umgerechnet:

$$\varepsilon = \frac{A \cdot M \cdot V}{m \cdot d} \quad (23)$$

ε ... molarer Extinktionskoeffizient [L · mol⁻¹ · cm⁻¹]

A ... Absorption

M ... Molmasse einer Wdh.-Einheit [g · mol⁻¹]

V ... Volumen der Stammlösung [L]

m ... Masse der Probe [g]

6.1.18. Drehwerte

Für die Messung der Drehwerte wurde das Polarimeter MCP 300 der Firma Anton Paar und Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 dm verwendet. Die Temperierung der Probe bei 20°C erfolgte mithilfe eines Peltier-Elements. Die Messung wurde in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln und Konzentrationen durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine LED-Lichtquelle mit diversen Interferenzfiltern, sodass folgende Wellenlängen gemessen werden konnten: 589 nm, 579 nm, 546 nm, 436 nm, 405 nm und 365 nm. Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^T$ wurden direkt von dem Gerät als Mittelwert einer Doppelbestimmung ausgegeben.

6.1.19. Zentrifugation

Für die Zentrifugationsprozesse wurde die Tischzentrifuge Rotina 46 der Firma Hettich verwendet. Die verwendeten Parameter sind beim jeweiligen Zentrifugationsprozess angegeben.

6.1.20. Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur SG 2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

6.1.21. Schichtpräparation

Die Prozessierung von Funktionsschichten erfolgte im Arbeitskreis MEERHOLZ der Universität zu Köln in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre. Als Substrate dienten gereinigte Glaszuschnitte, welche mit einer ITO-Anode bedampft und mit PEDOT:PSS beschichtet wurden. Die Schichtdicken wurden mit einem Profilometer Dektak 150 der Firma Veeco ermittelt. Im Anschluss an die Rotationsbeschichtung eines Gemischs des vernetzbaren Polymers mit der Photosäure OPPI wurden die erzeugten Filme für 15 s mit UV-Licht bestrahlt und anschließend auf einer Heizplatte bei einer Temperatur von 110 °C für 10 Minuten einer Wärmebehandlung unterzogen. Danach wurden die Filme mit Toluol gespült und zum Entfernen des verbliebenen Lösungsmittels erneut für 30 Minuten bei einer Temperatur von 180 °C einer Wärmebehandlung unterzogen.

6.1.22. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die topographischen Untersuchungen der hergestellten, quervernetzten Polymerfilme wurden im Arbeitskreis MEERHOLZ (COPT, Universität zu Köln) mithilfe des Rasterkraftmikroskops Dimension der Firma Veeco durchgeführt. Dabei erfolgten die Messungen im kontaktfreien Modus unter Einsatz eines Cantilevers, welcher durch Einstrahlung seiner Resonanzfrequenz angeregt wurde. Die mittlere Oberflächenrauheit R_a und die quadratisch gemittelte Oberflächenrauheit R_q wurden nach den folgenden Gleichungen berechnet.

$$R_a = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N |z(x_m, y_n) - \langle z \rangle|$$
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2}$$
$$\langle z \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N z(x_m, y_n)$$

6.1.23. Laborjournalnummern

Die Laborjournalnummern (ensochemlab) CHS-### sind den Verbindungen bzw. Reaktionen zugeordnet. Die Kennzeichnung der analytischen Dokumente und Dateien bezieht sich auf die Laborjournalnummern.

6.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.2.1. Herstellung von 1,ω-Bromalkanen (AAV 1)

Gemäß einer Literaturvorschrift^[187] werden 1.0 Äq. des 1,ω-Dibromalkan und 0.4 mol-% [18]-Krone-6 in Diethylether (1.0 M) gelöst. Dazu wird in kleinen Portionen 1.14 Äq. Kalium-*tert*-Butanolat gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Ende der Reaktion wird dest. Wasser (0.7 ml/ml Diethylether) zugegeben. Es wird mit 1 N HCl und ges. NaCl-Lösung gewaschen und im Anschluss über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand fraktionierend bei Normaldruck oder im Vakuum destilliert.

6.2.2. BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion (AAV 2)

In Anlehnung an die Literaturvorschriften^[188] werden 1.0 Äq. des Arylbromids, 1.0-1.2 Äq. der Amin-Komponente, die angegebenen Mengen der Pd-Quelle sowie des Liganden in einem ausgeheizten Kolben unter Argon zu der angegebenen Menge getrocknetem Lösungsmittel gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 15 Minuten bei RT gerührt und im Anschluss werden 1.5-2.5 Äq. der Base NaOtBu zugegeben. Die Suspension wird für die angegebene Zeit bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wie über eine Kieselgel-Celite-Kombifritte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird entweder säulenchromatographisch oder durch Umkristallisation aufgereinigt.

6.2.3. „Wasser-vermittelte“ BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion (AAV 3)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[170] werden 1.0 Äq. des Arylbromid, 1.0-1.2 Äq. der Amin-Komponente und 1.5-2.0 Äq. NaOtBu unter Schlenk-Bedingungen in einem Kolben vorgelegt und mit der angegebenen Menge entgastem abs. Dioxan versetzt. In einem weiteren Schlenk-Kolben werden 2-3 mol-% Pd(OAc)₂ und 6-9 mol-% XPhos unter Argon mit der angegebenen Menge entgastem abs. Dioxan und 1-3 Tropfen entgastem dest. Wasser versetzt. Die Katalysatorlösung wird mit einem Heißluftföhn bis zu einem Farbumschlag von Orange nach Grün-Schwarz erhitzt. Die so hergestellte Katalysatorlösung wird mit einer Spritze zu der Reaktionsmischung gegeben. Diese wird für 1 Stunde auf 70 °C erwärmt. Der vollständige Umsatz wird mittels DC kontrolliert. Nach dem Abkühlen wie über eine Kieselgel-Celite-Kombifritte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird entweder säulenchromatographisch oder durch Umkristallisation aufgereinigt.

6.2.4. ULLMANN-Kupplung (AAV 4)

Nach einer Literaturvorschrift^[189] werden 1.0 Äq. des Aryliodids, 1.0-1.1 Äq. des Arylamins, 10-15 mol-% Cu(neocup)(PPh₃)Br oder 10 mol-% Cu(PPh₃)₃Br und 10 mol-% Phenanthrolin sowie 2.0 Äq. KOtBu unter Inertbedingungen in einer Argonatmosphäre vorgelegt und mit der angegebenen Menge abs. Toluol versetzt. Die resultierende Suspension wird für die angegebene Reaktionszeit bei einer Temperatur von 100 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wie über eine Kieselgel-Celite-Kombifritte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Vom Rückstand wird ein *dry-load* hergestellt und das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie aufgereinigt.

6.2.5. Hydrierungsreaktionen (AAV 5)

Angelehnt an einer Literaturvorschrift^[190] wird die zu hydrierende Verbindung in einem DCM/EtOH-Gemisch (1:1) oder in einem THF/EtOH-Gemisch (3:1) gelöst und im Argonstrom mit der angegebenen Menge Palladium auf Kohle (10 %) versetzt. Daraufhin wird ein Wasserstoff-Ballon aufgesetzt und die Atmosphäre dreimal evakuiert und mit H₂ geflutet. Die Reaktionsmischung wird für die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Erreichen des vollständigen Umsatzes (DC) wird die Lösung über Celite filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

6.2.6. WILLIAMSON-Ethersynthese (AAV 6)

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[191] wird das Phenolderivat in Acetonitril oder N,N-Dimethylformamid gelöst (5 ml/mmol). Dazu wird feingemörstertes Kaliumcarbonat gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Alkylbromid zugegeben und für 20 h unter Rückfluss (Acetonitril) oder 100 °C (N,N-Dimethylformamid) erhitzt. Nach dem Erreichen des vollständigen Umsatzes (DC) wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch oder destillativ aufgereinigt.

6.2.7. Herstellung der Isonitrile (AAV 7)

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[192] wird unter Inertbedingungen das Formamid (1.00 Äq.) in abs. DCM gelöst (1 ml/mmol). Zu der Lösung wird frisch destilliertes Triethylamin (7.98 Äq.) zugegeben und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Das Phosphoroxchlorid (2.67 Äq.) wird in einer Portion zugegeben. Die Reaktionsmischung wird im Anschluss für 1 h bei 0°C gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wird ges. NaHCO₃-Lösung zugegeben bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung und MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

6.2.8. MITSUNOBU-Reaktion (AAV 8)

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[174] wird das Triphenylphosphan (1.00 Äq.) in abs. THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Zu der Reaktionslösung wird Azodicarbonyldiisopropylester (1.00 Äq.) innerhalb von 3 Minuten zugegeben und es wird für weitere 5 Minuten gerührt. Danach wird der entsprechende Alkohol (1.10 Äq.) zugegibt und erneut für 5 Minuten gerührt. Im Anschluss werden nacheinander

Neopentylalkohol 0.50 Äq.) und das Maleimid (1.00 Äq.) zugegeben und weitere 5 Minuten bei -78 °C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatografisch aufgereinigt.

6.2.9. Zweiphasige WILLIAMSON-Ethersynthese (AAV 9)

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[193] werden das Alkohol-Derivat (1.00 Äq.), das Alkylbromid (1.20 - 3.10 Äq.) und Tetrabutylammoniumbromid (0.02 Äq.) in *n*-Hexan gelöst. Dazu wird unter starkem Rühren tropfenweise eine 16 M NaOH- oder KOH-Lösung zugegeben. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird es für 3 h auf 70 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt und wie wässrige Phase zweimal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand mittels Vakuumdestillation aufgereinigt.

6.2.10. Polymerisation der Isonitrile (AAV 10)

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[194] wird das Isonitril (1.00 Äq.) in abs. THF (0.1 M) unter Inertbedingungen gelöst. Dazu wird die angegebene Menge an NiCl₂ · 6 H₂O in abs. Ethanol (0.1 M) gegeben und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Polymer zweimal in der 5 bis 8-fachen Menge Methanol gefällt.

6.2.11. Hydrosilylierung der Polymethylhydrosiloxane (AAV 11)

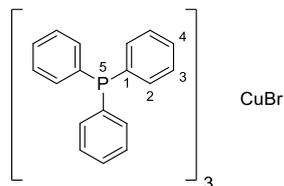
Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[172] wird das Polymethylhydrosiloxan (HMS-993, Gelest) in Toluol vorgelegt. Dazu werden die entsprechenden doppelbindungs-funktionalisierten Moleküle gegeben. Im Anschluss wird der Karstedt-Katalysator in Xylol in einer Portion zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich nach kurzer Zeit gelb. Die Reaktionslösung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels IR-Spektroskopie (KBr-Platten) überprüft. Das Polymer wird zweimal in der 5 bis 8-fachen Menge Acetonitril gefällt.

Falls ein Oxetan-Derivat zur Funktionalisierung eingesetzt wird, werden zusätzlich noch 50 mg Natriumacetat und 50 mg Butylhydroxytoluol zugesetzt.^[177]

6.3. Synthese von Ausgangsverbindungen und Reagenzien

6.3.1. Katalysator für die ULLMANN-Kupplung

6.3.1.1. Darstellung von Tris(triphenylphosphin)kupfer(I)bromid 362



Exp.-Nr.: CHS-IB-05

In Anlehnung an einer Literaturvorschrift^[195] werden in einem 500 ml Kolben 26.6 g (101.5 mmol, 4.2 Äq.) Triphenylphosphin und 3,4 g (24.0 mmol, 1.0 Äq.) Kupfer(I)bromid in 300 ml Methanol gelöst. Die Reaktionsmischung unter Rückfluss 20 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der wird in DCM aufgenommen und über grobes Kieselgel filtriert, um Rückstände des Kupfersalzes zu entfernen. Das Filtrat wird mit der gleichen Menge Petrolether überschichtet und in der Kälte fällt das Produkt als farbloser Kristalle aus. Diese werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 20.8 g (22.3 mmol, 93.2%).

Smp.: 165-169 °C

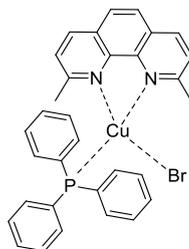
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.24-7.04 (m, 15 H, 2-H, 3-H, 4-H).

³¹P-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -5.01 (5-P).

EA: ber.: C: 69.72 H: 4.88 N: 0

gef.: C: 70.23 H: 4.99 N: 0

6.3.1.2. Darstellung von Cu(neocup)(PPh₃)Br 363



Exp.-Nr.: CHS-IB-12

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[195] werden 4.4 g (20.2 mmol, 1.0 Äq.) Neocuproin und 18.8 g (20.2 mmol, 1.0 Äq.) Tris(triphenylphosphin)kupfer(I)bromid in 1000 ml DCM gelöst. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum auf 200 ml reduziert. Die DCM-Lösung wird mit 500 ml Diethylether überschichtet und in der Kälte fällt das Produkt in Form eines gelben Feststoffs aus.

Ausbeute: 10.8 g (17.6 mmol, 87.1 %)

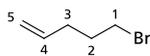
Smp.: 263-267 °C

EA: ber.: C: 62.60 H: 4.43 N: 4.56

gef.: C: 62.81 H: 4.61 N: 4.57

6.3.2. 1, ω-Bromalkane

6.3.2.1. Darstellung von 1-Brompent-4-en 214



Exp.-Nr.: CHS-081

Durchführung nach AAV 1:

Einwaagen:

1,5-Dibromhexan: 250.00 g (1.09 mol, 1.00 Äq.)

Kalium-*tert*-Butanolat: 134.20 g (1.20 mol, 1.10 Äq.)

[18]-Krone-6: 1.15 g (4.35 mmol, 0.4 mol-%)

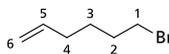
Diethylether: 1000 ml

Sdp.(1013 mbar): 128 °C

Ausbeute: 69.00 g (0.46 mol, 42.6 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.77 (m, 1 H, 4-H), 5.10-5.04 (m, 1 H, 5-H_{trans}), 5.03-4.98 (m, 1 H, 5-H_{cis}), 3.41 (t, 2 H, 1-H₂), 2.24 (m, 2 H, 3-H₂), 1.95 (m, 2 H, 2-H₂).

6.3.2.2. Darstellung von 1-Bromhex-5-en 239



Exp.-Nr.: CHS-025, CHS-028

Durchführung nach AAV 1:

Einwaagen:

1,6-Dibromhexan: 60.99 g (249.99 mmol, 1.00 Äq.)

Kalium-*tert*-Butanolat: 31.98 g (284.99 mmol, 1.14 Äq.)

[18]-Krone-6: 0.26 g (1.00 mmol, 0.4 mol-%)

Diethylether: 250 ml

Sdp.(35 mbar): 50-55 °C

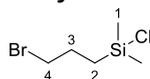
Ausbeute: 16.35 g (100.27 mmol, 40.1 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.81 (m, 1 H, 5-H), 5.03 (m, 1 H, 6-H_{trans}), 4.98 (m, 1 H, 6-H_{cis}), 3.40 (t, 2 H, 1-H₂), 2.08 (m, 2 H, 4-H₂), 1.88 (m, 2 H, 3-H₂), 1.55 (m, 2 H, 2-H₂).

³J_{5,6-trans} = 17.2 Hz ³J_{5,6-cis} = 10.2 Hz

6.3.3. Silan-Derivate

6.3.3.1. Darstellung von (3-Brompropyl)chlordimethylsilan 299



Exp.-Nr.: CHS-210

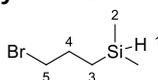
Nach einer Literaturvorschrift^[196] werden 10.00 (82.66 mmol, 1.00 Äq.) Allylbromid und 8.99 g (95.06 mmol, 1.15 Äq.) Dimethylchlorsilan unter Inertbedingungen vorgelegt. Dazu werden 288.3 mg (2.48 mmol, 3 mol-%) 1,5-Cyclooctadien und 5.5 mg (8.3 μ mol, 0,01 mol-%) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ gegeben. Die Reaktionslösung wird für 40 h bei 40 °C gerührt. Das Produkt wird mittels Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 12.48 g (57.88 mmol, 70.0 %)

Sdp. (35 mbar): 87 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.42 (t, 2 H, 4- H_2 , J = 7.0 Hz), 2.04-1.95 (m, 2 H, 3- H_2), 0.99-0.89 (m, 2 H, 2- H_2), 0.43 (s, 6 H, 1- H_3).

6.3.3.2. Darstellung von (3-Brompropyl)dimethylsilan 298



Exp.-Nr.: CHS-212

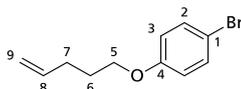
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[196] werden 1.32 g (34.73 mmol, 0.60 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml abs. Et_2O unter Rückfluss erhitzt. Dazu werden 12.48 g (57.88 mmol, 1.00 Äq.) (3-Brompropyl)chlordimethylsilan verdünnt in 40 ml abs. Et_2O zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird für 60 Minuten weiter unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühle auf Raumtemperatur wird die Suspension mit 50 ml 2 N HCl und 50 ml dest. Wasser vorsichtig versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 8.56 g (47.25 mmol, 81.6 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.92-3.82 (m, 1 H, 1-H), 3.42 (t, 2 H, 5- H_2 , J = 7.0 Hz), 1.95-1.82 (m, 2 H, 4- H_2), 0.75-0.65 (m, 2 H, 3- H_2), 0.09 (d, 6 H, 2- H_3 , J = 3.8 Hz).

6.3.1. Arylbromide

6.3.1.1. Darstellung von 1-Brom-4-(pent-4-en-1-yloxy)benzol 212



Exp.-Nr.: CHS-098

Durchführung nach AAV 6:

Einwaagen:

4-Bromphenol: 10.00 g (57.80 mmol, 1.00 Äq.)

1-Brompent-4-en: 12.06 g (80.92 mmol, 1.40 Äq.)

Kaliumcarbonat: 19.97 g (144.50 mmol, 2.50 Äq.)

Acetontril: 150 ml

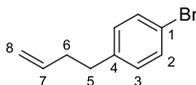
Säulenchromatographie: Petrolether

Ausbeute: 12.36 g (51.26 mmol, 88.7 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.36 (d, 2 H, 2-H), 6.77 (d, 2 H, 3-H), 5.90-5.80 (m, 1 H, 8-H), 5.09-5.04 (m, 1 H, 9- H_{trans}), 5.03-4.98 (m, 1 H, 9- H_{cis}), 3.93 (t, 2 H, 5- H_2), 2.26-2.20 (m, 2 H, 7- H_2), 1.91-1.83 (m, 2 H, 6- H_2).

$^3\text{J}_{8,9\text{-trans}} = 17.2$ Hz $^3\text{J}_{8,9\text{-cis}} = 10.2$ Hz

6.3.1.2. Darstellung von 1-Brom-4-(but-3-en-1-yl)benzol 220



Exp.Nr.: CHS-207

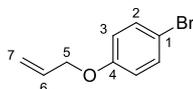
Nach einer Literaturvorschrift^[197] werden 10.07 g (414.12 mmol, 4.50 Äq.) Magnesium unter Inertbedingungen vorgelegt. Dazu werden 25 ml abs. Et_2O gegeben und im Anschluss tropfenweise 16.70 g (138.04 mmol, 1.50 Äq.) Allylbromid verdünnt mit 75 ml abs. Et_2O zugegeben. Die Reaktionsmischung wird gelinde am Sieden gehalten und nach beendeter Zugabe wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die GRIGNARD-Lösung wird abgekühlt. In einem weiteren Kolben werden unter Inertbedingungen 23.00 g (92.03 mmol, 1.00 Äq.) 4-Brombenzylbromid in 100 ml abs. Et_2O gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dazu wird tropfenweise die GRIGNARD-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt. Danach wird bei Raumtemperatur 65 h weiter gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC) wird ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit Et_2O gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt wird als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 19.20 g (90.95 mmol, 98.8 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.42 (d, 2 H, 2-H, $J = 8.3$ Hz), 7.07 (d, 2 H, 3-H, $J = 8.4$ Hz), 5.89-5.80 (m, 1 H, 7-H), 5.09-5.04 (m, 1 H, 8- H_{trans}), 5.03-4.98 (m, 1 H, 8- H_{cis}), 2.69 (t, 2 H, 5- H_2 , $J = 8.0$ Hz), 2.40-2.34 (m, 2 H, 6- H_2).

$^3\text{J}_{7,8\text{-trans}} = 17.2$ Hz $^3\text{J}_{7,8\text{-cis}} = 10.1$ Hz

6.3.1.3. Darstellung von 1-Allyloxy-4-brombenzol 305



Exp.-Nr.: CHS-RP-30

Durchführung nach AAV 6:

Einwaagen:

4-Bromphenol: 25.00 g (144.50 mmol, 1.00 Äq.)

Allylbromid: 22.40 g (185.16 mmol, 1.28 Äq.)

Kaliumcarbonat: 49.93 g (361.25 mmol, 2.50 Äq.)

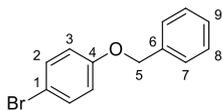
Acetontril: 150 ml

Ausbeute: 29.31 g (137.57 mmol, 95.2 %)

Sdp. (2 mbar): 138 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.34 (d, 2 H, 2-H), 6.82 (d, 2 H, 3-H), 6.10-5.97 (m, 1 H, 6-H), 5.44 (m, 1 H, 7- H_{trans}), 5.32 (m, 1 H, 7- H_{cis}), 4.52-4.49 (m, 2 H, 5- H_2).

6.3.1.4. Darstellung von 1-(Benzyloxy)-4-brombenzol 268



Exp.-Nr.: CHS-220

Durchführung nach AAV 6:

Einwaagen:

4-Bromphenol: 100.00 g (580.32 mmol, 1.00 Äq.)

Benzylbromid: 94.29 g (551.31 mmol, 0.95 Äq.)

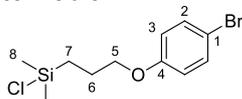
Kaliumcarbonat: 122.06 g (0.87 mol, 1.50 Äq.)

Acetontril: 200 ml

Ausbeute: 139.98 g (531.98 mmol, 91.7 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.32-7.25 (m, 6 H, 2-H, 7-H, 8-H), 7.24-7.20 (m, 1 H, 9-H), 6.76 (d, 2 H, 3-H, $J = 9.1$ Hz), 4.92 (s, 2 H, 5- H_2).

6.3.1.5. Darstellung von (3-(4-Bromphenoxy)propyl)chlordimethylsilan 304



Exp.-Nr.: CHS-RP-26

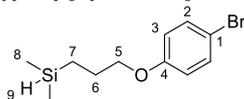
Nach einer Literaturvorschrift^[196] werden 5.00 (23.47 mmol, 1.00 Äq.) Allylbromid und 2.22 g (23.47 mmol, 1.00 Äq.) Dimethylchlorsilan unter Inertbedingungen vorgelegt. Dazu werden 76.0 mg (0.70 mmol, 3 mol-%) 1,5-Cyclooctadien und 1.6 mg (2.3 μmol , 0.01 mol-%) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ gegeben. Die Reaktionslösung wird für 40 h bei 40 °C gerührt. Das Produkt wird mittels Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 6.66 g (21.65 mmol, 92.2 %)

Sdp. (2 mbar): 158 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.38 (d, 2 H, 2-H), 6.79 (d, 2 H, 3-H), 3.92 (t, 2 H, 5- H_2), 1.95-1.85 (m, 2 H, 6- H_2), 0.99-0.94 (m, 2 H, 7- H_2), 0.45 (s, 6 H, 8- H_3).

6.3.1.6. Darstellung von (3-(4-Bromphenoxy)propyl)dimethylsilan 303



Exp.-Nr. CHS-RP-28

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[196] werden 0.49 g (12.99 mmol, 0.60 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml abs. Et_2O unter Rückfluss erhitzt. Dazu werden 6.66 g (21.65 mmol, 1.00 Äq.) (3-(4-Bromphenoxy)propyl)chlordimethylsilan verdünnt in 50 ml abs. Et_2O zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird für 60 Minuten weiter unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension mit 50 ml 2 N HCl und 50 ml dest. Wasser vorsichtig versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mittels Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit erhalten.

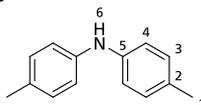
Ausbeute: 5.20 g (19.03 mmol, 88.0 %)

Sdp. (2 mbar): 130 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.38 (d, 2 H, 2-H), 6.79 (d, 2 H, 3-H), 3.90 (m, 3 H, 5- H_2 , 9-Si-H), 1.88-1.85 (m, 2 H, 6- H_2), 0.74-0.67 (m, 2 H, 7- H_2), 0.12 (s, 6 H, 8- H_3).

6.3.2. Diphenylamine

6.3.2.1. Darstellung von 4,4'-Dimethyldiphenylamin 253



Exp.-Nr.: CHS-122

Durchführung nach AAV 2:

Einwaagen:

p-Bromtoluol: 14.90 g (87.12 mmol, 1.00 Äq.)

p-Toluidin: 9.3348 g (87.12 mmol, 1.00 Äq.)

NaOtBu: 16.74 g (174.23 mmol, 2.00 Äq.)

Pd₂dba₃: 1.61 g (1.75 mmol, 2 mol-%)

DPEPhos: 1.89 g (3.51 mmol, 4 mol-%)

abs. Toluol: 150 ml

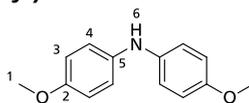
Umkristallisation: Petrolether

Ausbeute: 13.08 g (66.28 mmol, 76.1 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.10 (d, 4 H, 3-H), 6.98 (d, 4 H, 4-H), 5.52 (bs, 1 H, 6-H), 2.33 (s, 6 H, 1-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 141.2 (5-C), 130.2 (2-C), 129.9 (3-C), 118.0 (4-C), 20.7 (1-C).

6.3.2.2. Darstellung von Bis(4-methoxyphenyl)amin 249



Exp.-Nr.: CHS-103

Durchführung nach AAV 2:

Einwaagen:

4-Bromanisol: 25.00 g (130.99 mmol, 1.00 Äq.)

4-Methoxyanilin: 19.36 g (157.19 mmol, 1.20 Äq.)

NaOtBu: 25.18 g (261.98 mmol, 2.00 Äq.)

Pd₂dba₃: 2.40 g (2.62 mmol, 2 mol-%)

Rac-Binap: 3.26 g (5.24 mmol, 4 mol-%)

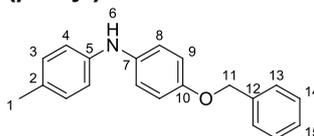
abs. Toluol: 200 ml

Umkristallisation: Petrolether (zur besseren Löslichkeit wenig Ethylacetat zugeben)

Ausbeute: 22.04g (96.13 mmol, 73.4 %)

¹H-NMR (500 MHz, Benzol-d₆, 300 K): δ [ppm] = 6.93 (d, 4 H, 4-H), 6.87 (d, 4 H, 3-H), 4.90 (bs, 1 H, 6-N-H), 3.48 (s, 6 H, 1-H₃).

6.3.2.3. Darstellung von 4-(Benzyloxy)-*N*-(*p*-tolyl)anilin 349



Exp.-Nr.: CHS-JH-08

Durchführung nach AAV 3:

Einwaagen:

4-Benzyloxybrombenzol: 10.00 g (38.00 mmol, 1.00 Äq.)

p-Toluidin: 4.89 g (45.60 mmol, 1.20 Äq.)

Natrium-*tert*-butanolat: 5.48 g (57.00 mmol, 1.50 Äq.)

Pd(OAc)₂: 42.7 mg (0.19 mmol, 0.5 mol-%)

XPhos: 271.8 mg (0.57 mmol, 1.5 mol-%)

abs. 1,4-Dioxan: 140 ml

Umkristallisation: Petrolether

Ausbeute: 9.29 g (32.10 mmol, 84.5 %)

R_f (PE/EE = 6:1): 0.30

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.47 (d, 2 H, 13-H), 7.39 (t, 2 H, 14-H), 7.32 (t, 1 H, 15-H), 7.05 (d, 2 H, 8-H), 7.01 (d, 2 H, 3-H), 6.96-6.88 (m, 5 H, 9-H, 4-H, 6-NH), 5.07 (s, 2 H, 11-H₂), 2.22 (s, 3 H, 1-H₃).

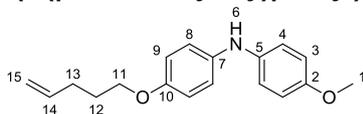
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 154.3 (10-C), 143.7 (5-C), 138.8 (12-C), 138.6 (7-C), 130.4 (3-C), 129.3 (14-C), 129.0 (5-C), 128.5 (15-C), 128.4 (13-C), 120.8 (8-C), 117.1 (4-C), 116.6 (9-C), 71.0 (11-C), 20.6 (1-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3400 (NH, st, Amine), 3026 (ar C-H, st, Aromaten), 2906 (C-H, st, Alkane), 1612 (ar C-C, Aromaten), 1453 (CH₃, δ, as, CH₂, δ), 1224 (C-O-C, st as, Ether), 1014 (C-O-C, st sy, Ether), 812 (p-subst. Aromat).

EI-MS: *m/z* [%] = 289 (21, [M]⁺), 198 (100, [C₁₃H₁₂NO]⁺), 91 (10, [C₇H₇]⁺).

EA: ber.: C: 83.01 H: 6.62 N: 4.84
gef.: C: 82.92 H: 7.16 N: 4.84

6.3.2.4. Darstellung von 4-(Methoxy)-N-(4-(pent-4-en-1-yloxy)phenyl)anilin 250



Exp.-Nr.: CHS-115

Durchführung nach AAV 2:

Einwaagen:

1-Brom-4-(pent-4-en-1-yloxy)benzol: 10.00 g (41.47 mmol, 1.00 Äq.)

4-Methoxyanilin: 6.13 g (49.77 mmol, 1.20 Äq.)

NaOtBu: 5.98g (62.21 mmol, 1.50 Äq.)

Pd₂dba₃: 759.54 mg (0.83 mmol, 2 mol-%)

rac-Binap: 1.03 g (1.66 mmol, 4 mol-%)

abs. Toluol: 150 ml

Umkristallisation: Petrolether

Ausbeute: 9.06 g (31.98 mmol, 77.1 %)

Smp.: 62.5-64 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.00-6.92 (m, 4-H, 4+8-H oder 3+9-H), 6.90-6.81 (m, 4 H, 4+8-H oder 3+9-H), 6.00-5.82 (m, 1 H, 14-H), 5.32 (bs, 1 H, 6-N-H), 5.11 (dd, 1 H, 15-H_{trans}), 5.04 (dd, 1 H, 14-H_{cis}), 3.92 (t, 2 H, 11-H₂), 3.81 (s, 3 H, 1-H₃), 2.35-2.21 (m, 2 H, 13-H₂), 1.98-1.84 (m, 2 H, 12-H₂).

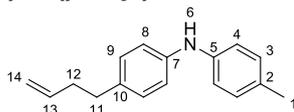
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 154.3 (2-C), 153.7 (10-C), 138.0 (14-C), 137.9 (5-C, 7-C), 119.6 (4-C, 8-C), 115.5 (3-C oder 9-C), 115.1 (15-C), 114.8 (3-C oder 9-C), 67.8 (11-C), 55.7 (1-C), 30.2 (13-C), 28.6 (12-C)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3302 (NH, st, Amine), 2943 (ar C-H, st, Aromaten), 1643 (ar C-C, Aromaten), 1219 (C-O-C, st as, Ether), 1031 (C-O-C, st sy, Ether), 816 (p-subst. Aromat).

EI-MS: *m/z* [%] = 283 (98, [M]⁺), 268 (8, [C₁₇H₁₈NO₂]⁺), 214 (100, [C₁₃H₁₂NO₂]⁺), 200 (33, [C₁₂H₉NO₂]⁺).

EA: ber.: C: 76.26 H: 7.47 N: 4.94
gef.: C: 76.55 H: 7.23 N: 4.79

6.3.2.5. Darstellung von 4-(Buten-3-en-1-yl)-*N*-(*p*-tolyl)anilin 254



Exp.-Nr.: CHS-203

Durchführung nach AAV 3:

Einwaagen:

1-Brom-4-(but-3-en-1-yl)benzol: 10.11 g (47.89 mmol, 1.00 Äq.)

p-Toluidin: 6.16 g (57.47 mmol, 1.20 Äq.)

Natrium-*tert*-butanolat: 6.90 g (71.84 mmol, 1.50 Äq.)

Pd(OAc)₂: 53.76 mg (0.24 mmol, 0.5 mol-%)

XPhos: 342.47 mg (0.72 mmol, 1.5 mol-%)

abs. Toluol: 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 15:1

Ausbeute: 10.84 g (45.67 mmol, 95.4 %)

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 7.10 (d, 4-H, 3-H, 9-H), 6.98 (d, 4 H, 4-H, 8-H), 5.95-5.87 (m, 1 H, 13-H), 5.63 (bs, 1 H, 6-N-H), 5.08 (m, 1 H, 14-H_{trans}), 5.01 (m, 1 H, 14-H_{cis}), 2.68 (t, 2 H, 11-H₂), 2.41-2.34 (m, 2 H, 12-H₂), 2.31 (s, 3 H, 1-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 142.1, 141.4 (5-C, 7-C), 138.9 (13-C), 134.6 (10-C), 130.7 (2-C), 130.1, 129.6 (3-C, 9-C), 118.4, 117.8 (4-C, 8-C), 114.9 (14-C), 36.2 (12-C), 35.0 (11-C), 20.8 (1-C).

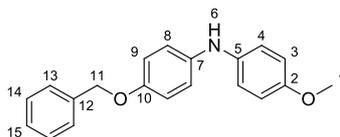
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3395 (NH, st, Amine), 2918 (ar C-H, st, Aromaten), 1608 (ar C-C, Aromaten), 1510 (ar C-C, Aromaten), 1306 (C-N, st, Amine), 909 (=CH δ , oop, Alkene), 806 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: m/z [%] = 237 (22, [M]⁺), 196 (100, [C₁₄H₁₄N]⁺).

EA: ber.: C: 86.03 H: 8.07 N: 5.90

gef.: C: 86.04 H: 8.26 N: 6.03

6.3.2.6. Darstellung von 4-(Benzyloxy)-*N*-(4-(methoxy)phenyl)anilin 317



Exp.-Nr.: CHS-293

Durchführung nach AAV 3:

Einwaagen:

1-Brom-4-(benzyloxy)benzol: 17.00 g (64.61 mmol, 1.00 Äq.)

p-Anisidin: 9.55 g (77.53 mmol, 1.20 Äq.)

Natrium-*tert*-butanolat: 9.31 g (96.91 mmol, 1.50 Äq.)

Pd(OAc)₂: 145.1 mg (0.65 mmol, 1 mol-%)

XPhos: 924.0 mg (1.94 mmol, 3 mol-%)

abs. 1,4-Dioxan: 150 ml

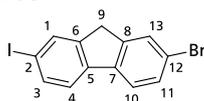
Umkristallisation: Petrolether (bei Bedarf wenig Ethylacetat zugeben)

Ausbeute: 16.63 g (54.46 mmol, 84.0 %)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 7.49-7.43 (m, 2 H, 13-H), 7.42-7.28 (m, 3 H, 14-H, 15-H), 7.00-6.95 (m, 4 H, 4-H, 8-H), 6.90 (d, 2 H, 3-H), 6.86-6.77 (m, 3 H, 9-H, 6-NH), 5.05 (s, 2 H, 11-H₂), 3.73 (s, 3 H, 1-H₃).

6.3.3. Fluoren-Derivat

6.3.3.1. Darstellung von 2-Brom-7-iodfluoren 205



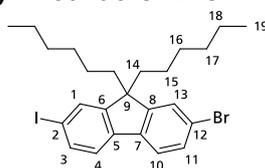
Exp.-Nr.: CHS-074

Nach einer Literaturvorschrift^[198] werden 25.66 g (99.44 mmol, 1.00 Äq.) 2-Bromfluoren, 10.60 g (41.77 mmol, 0.42 Äq.) Iod und 5.32 g (24.86 mmol, 0.25 Äq.) KIO₃ in einer Mischung aus 425 ml Eisessig, 20 ml dest. Wasser und 10 ml konz. H₂SO₄ gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 3 h auf 90 °C erhitzt. Dabei löst sich der Niederschlag zuerst komplett bevor wieder erneut ein Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit Eisessig und dest. Wasser gewaschen. Der farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 31.23 g (84.18 mmol, 84.6 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.86 (s, 1 H, 1-H), 7.73-7.67 (m, 1 H, 3-H), 7.66 (d, 1 H, 13-H), 7.59 (d, 1 H, 10-H), 7.53-7.44 (m, 2 H, 4-H, 11-H), 3.24 (2 H, 9-H₂, s).

6.3.3.2. Darstellung von 2-Brom-9,9'-dihexyl-7-iodfluoren 248



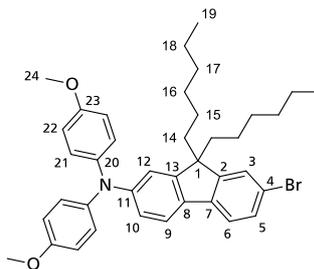
Exp.-Nr.: CHS-063

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[199] werden 15.37 g (41.43 mmol, 1.00 Äq.) 2-Brom-7-iodfluoren in 300 ml abs. THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann werden 13.95 g (124.28 mmol, 3.00 Äq.) KOtBu zugegeben und für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 60 Minuten gerührt. Im Anschluss wird erneut auf 0 °C abgekühlt und es werden 15.73 g (95.28 mmol, 2.30 Äq.) 1-Bromhexan zu getropft. Danach wird die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC) werden 400 ml dest. Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 300 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 20.40 g (37.82 mmol, 91.3 %)

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 7.72-7.64 (m, 2 H, 1-H, 3-H), 7.56 (d, 1 H, 10 H), 7.50-7.41 (m, 3 H, 4-H, 7-H, 9-H), 1.94 (m, 4 H, 14-H₂), 1.20-0.98 (m, 12 H, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂), 0.78 (t, 6 H, 19-H₃), 0.58 (m, 4 H, 15-H₂).

6.3.3.3. Darstellung des einseitig funktionalisierten Fluoren Derivats 251



Exp.-Nr.: CHS-IB-06

Durchführung nach AAV 4:

Einwaagen:

2-Brom-9,9'-dihexyl-7-iodfluoren: 12.61 g (23.38 mmol, 1.00 Äq.)

Bis(4-methoxyphenyl)amin: 5.63 g (24.53 mmol, 1.05 Äq.)

Cu(neocup)(PPh₃)Br: 1.43 g (2.32 mmol, 0.01 Äq.)

KOtBu: 5.25 g (46.79 mmol, 2.00 Äq.)

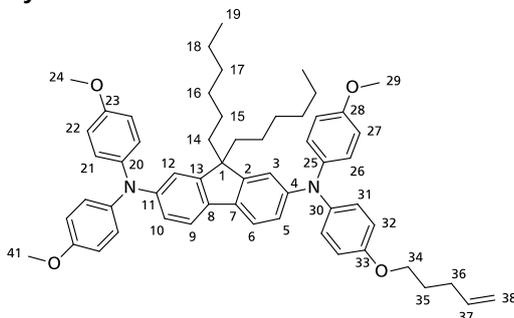
abs. Toluol: 150 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 50:1

Ausbeute: 8.40 (13.11 mmol, 56.1 %)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.59-7.55 (dd, 2 H, 6-H, 9-H), 7.53 (d, 1 H, 3-H), 7.44-7.41 (dd, 1 H, 5-H), 7.07-7.01 (m, 5 H, 12-H, 22-H), 6.91-6.83 (m, 5 H, 10-H, 21-H), 3.78 (s, 6 H, 24-H₃), 1.99-1.80 (m, 4 H, 14-H₂), 1.18-1.03 (m, 12 H, 15-H₂, 17-H₂), 0.79 (t, 6 H, 19-H₃), 0.69-0.59 (m, 4 H, 18-H₂).

6.3.3.4. Darstellung von des alkenyl-substituierten Fluorens 201



Exp.-Nr.: CHS-IB-10

Durchführung nach AAV 2:

Einwaagen:

251: 8.40 g (13.11 mmol, 1.00 Äq.)

4-(Methoxy)-*N*-(4-(pent-4-en-1-yloxy)phenyl)anilin: 4.10 g (14.46 mmol, 1.10 Äq.)

Natrium-*tert*-butanolat: 1.91 g (19.87 mmol, 1.50 Äq.)

Pd₂dba₃: 121.9 mg (0.13 mmol, 1 mol-%)

XPhos: 205.9 mg (0.26 mmol, 2 mol-%)

abs. Toluol: 150 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 20:1

Ausbeute: 9.63 g (11.41 mmol, 87.1 %)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.45 (d, 2 H, 6-H, 9-H), 7.05-7.00 (m, 10 H, 3-H, 12-H, 22-H, 27-H, 32 H), 6.86-6.83 (m, 10 H, 5-H, 10-H, 21-H, 26-H, 31-H), 5.88 (m, 1 H, 37-H), 5.06 (dd, 1 H, 38-H_{trans}), 4.98 (dd, 1 H, 38-H_{cis}), 3.97 (t, 2 H, 34-H₂), 3.76 (s, 9 H, 24-H₃, 29-H₃), 2.25-2.23 (m, 2 H, 36-H₂), 1.87-1.85 (m, 2 H, 35-H₂), 1.76-1.73 (m, 4 H, 14-H₂), 1.10-1.07 (m, 8 H, 15-H₂, 16-H₂), 0.83 (t, 6 H, 19-H₃), 0.72-0.70 (m, 4 H, 18-H₂).

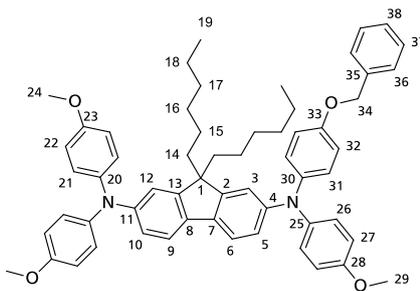
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 156.6 (23-C, 28-C), 156.0 (33-C), 152.4 (4-C, 11-C), 148.3 (7-C, 8-C), 142.4, 142.3 (20-C, 25-C, 30-C), 139.0 (37-C), 135.7 (2-C, 13-C), 126.6, 126.5, 126.4 (22-C, 27-C, 32-C), 121.7 (5-C, 10-C), 120.3 (6-C, 9-C), 117.5 (3-C, 12-C), 116.1, 115.5 (21-C, 26-C, 31-C), 115.4 (38-C), 68.1 (34-C), 55.7 (24-C, 29-C), 55.6 (1-C), 40.9 (14-C), 32.3 (15-C, 16-C), 30.9 (36-C), 29.4 (35-C), 24.7 (18-C), 23.2 (17-C), 14.4 (19-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2925 (ar C-H, st, Aromaten), 1500 (ar C-C, Aromaten), 1234 (C-N, st, Amine), 824 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: *m/z* [%] = 843 (100, [M]⁺), 773 (4, [C₅₂H₅₇N₂O₄]⁺).

EI-HR-MS: *m/z* = ber.: 843.5095 (C₅₇H₆₇N₂O₄)
gef.: 843.5090

6.3.3.5. Darstellung des geschützten Fluoren-Derivats 318



Exp.-Nr.: CHS-296

Durchführung nach AAV 3:

Einwaagen:

251: 5.84 g (9.12 mmol, 1.00 Äq.)

4-(Benzyloxy)-*N*-(*p*-tolyl)anilin: 2.78 g (9.12 mmol, 1.00 Äq.)

Natrium-*tert*-butanolat: 1.31 g (13.67 mmol, 1.50 Äq.)

Pd(OAc)₂: 10.2 mg (0.05 mmol, 0.5 mol-%)

XPhos: 65.1 mg (0.14 mmol, 1.5 mol-%)

abs. 1,4-Dioxan: 40 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 10:1

Ausbeute: 7.54 g (8.71 mmol, 95.6 %)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.48-7.44 (m, 4 H, 6-H, 9-H, 36-H), 7.40-7.36 (m, 2 H, 37-H), 7.33-7.29 (m, 1 H, 38-H), 7.03-6.99 (m, 10 H,), 6.94 (d, 2 H, 32-H, *J* = 9.1 Hz), 6.87-6.80 (m, 8 H, 3-H, 12-H, 22-H, 27-H), 5.07 (s, 2 H, 34-H₂), 3.76 (s, 9 H, 24-H₃, 29-H₃), 1.77-1.72 (m, 4 H, 14-H₂), 1.21-1.14 (m, 4 H, 18-H₂), 1.12-1.02 (m, 8 H, 16-H₂, 17-H₂), 0.82 (t, 6 H, 19-H₃), 0.75-0.68 (m, 4 H, 15-H₂).

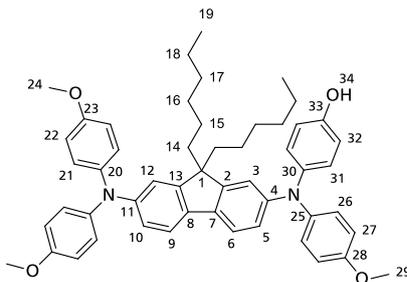
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 156.7 (28-C), 156.6 (23-C), 155.7 (33-C), 152.4 (4-C, 11-C), 148.4, 148.3 (2-C, 13-C), 142.7, 142.4, 142.3 (20-C, 25-C, 30-C), 138.5 (35-C), 135.8, 135.7 (7-C, 8-C), 129.3 (36-C), 128.6 (38-C), 128.4 (37-C), 126.7 (31-C), 126.6 (21-C), 126.4 (26-C), 121.9, 121.7 (5-C, 10-C), 120.3 (6-C, 9-C), 117.6, 117.5, 116.5 (3-C, 12-C, 32-C), 115.5 (22-C, 27-C), 70.9 (34-C), 55.7 (24-C, 29-C), 55.6 (1-C), 40.9 (14-C), 32.3, 30.3 (16-C, 17-C), 24.7 (15-C), 23.2 (18-C), 14.4 (19-C).

EI-MS: *m/z* [%] = 864 (100, [M]⁺), 773 (28, [C₅₂H₅₇N₂O₄]⁺).

EA: ber.: C: 81.91 H: 7.46 N: 3.24

gef.: C: 81.23 H: 7.64 N: 2.98

6.3.3.6. Darstellung des entschützten Fluoren-Derivats 320



Exp.-Nr.: CHS-302

Durchführung nach AAV 5:

Einwaagen:

318: 7.41 g (8.57 mmol, 1.00 Äq.)

Pd/C (10 %): 0.74 g (0.70 mmol Pd, 8.2 mol-%)

DCM: 60 ml

Ethanol: 60 ml

Ausbeute: 6.37 g (8.22 mmol, 95.9 %)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 8.14 (bs, 1 H, 34-OH), 7.46 (dd, 2 H, 6-H, 9-H), 7.04-6.90 (m, 10 H, 5-H, 10-H, 21-H, 26-H, 31-H), 6.88-6.75 (m, 10 H, 3-H, 12-H, 22-H, 27-H, 32-H), 3.76 (s, 9 H, 24-H₃, 29-H₃), 1.79-1.71 (m, 4 H, 14-H₂), 1.22-1.14 (m, 4 H, 18-H₂), 1.12-1.02 (m, 8 H, 16-H₂, 17-H₂), 0.83 (t, 6 H, 19-H₃), 0.75-0.67 (m, 4 H, 15-H₂).

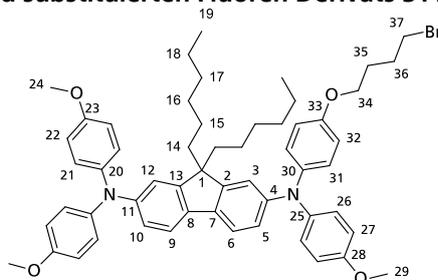
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 156.6 (23-C), 156.4 (28-C), 154.5 (33-C), 152.4 (4-C, 11-C), 148.6, 148.3 (2-C, 13-C), 142.5 (20-C, 25-C, 30-C), 135.9, 135.4 (7-C, 8-C), 127.2 (31-C), 126.5 (21-C), 126.4 (26-C), 121.8, 121.3 (5-C, 10-C), 120.2 (6-C, 9-C), 117.6, 117.1, 116.9 (3-C, 12-C, 32-C), 115.5 (22-C, 27-C), 55.7 (24-C, 29-C), 55.5 (1-C), 40.9 (14-C), 32.3, 30.3 (16-C, 17-C), 24.6 (15-C), 23.2 (18-C), 14.4 (19-C)

EI-MS: *m/z* [%] = 774 (100, [M]⁺), 618 (18, [C₄₁H₃₄N₂O₄]⁺).

EA: ber.: C: 80.59 H: 7.54 N: 3.61

gef.: C: 80.08 H: 7.56 N: 3.42

6.3.3.7. Darstellung des alkylbromid-substituierten Fluoren-Derivats 311



Exp.-Nr.: CHS-367

Durchführung nach AAV 6:

Einwaagen:

320: 6.00 g (7.74 mmol, 1.00 Äq.)

1,4-Dibrombutan: 8.36 g (23.23 mmol, 5.00 Äq.)

Kaliumcarbonat: 3.23 g (23.23 mmol, 3.00 Äq.)

Acetonitril: 60 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 5:1

Ausbeute: 5.03 g (5.53 mmol, 71.4 %)

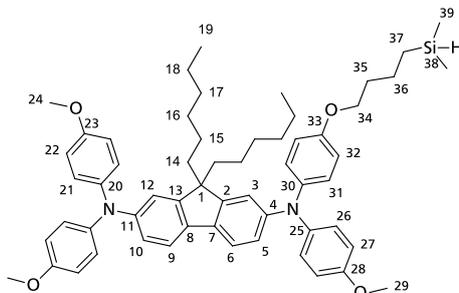
¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.46 (d, 2 H, 6-H, 9-H, *J* = 8.2 Hz), 7.04-6.97 (m, 10 H, 5-H, 10-H, 21-H, 26-H, 31-H), 6.88-6.79 (m, 10 H, 3-H, 12-H, 22-H, 27-H, 32-H), 4.00 (t, 2 H, 34-H₂, *J* = 6.2 Hz), 3.76 (s, 9 H, 24-H₃, 29-H₃), 3.57 (t, 2 H, 37-H₂, *J* = 6.7 Hz), 2.09-2.00 (m, 2 H, 36-H₂), 1.95-1.88 (m, 2 H, 35-H₂), 1.77-1.71 (m, 4 H, 14-H₂), 1.22-1.14 (m, 4 H, 18-H₂), 1.12-1.02 (m, 8 H, 16-H₂, 17-H₂), 0.82 (t, 6 H, *J* = 7.3 Hz), 0.75 (m, 4 H, 15-H₂)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 156.6 (23-C, 28-C), 155.9 (33-C), 152.4 (4-C, 11-C), 148.3 (2-C, 13-C), 142.4 (20-C, 25-C, 30-C), 135.8 (7-C, 8-C), 126.6 (21-C, 26-C, 31-C), 121.7 (5-C, 10-C), 120.3 (6-C, 9-C), 117.5, 116.1 (3-C, 12-C, 32-C), 115.5 (22-C, 27-C), 68.0 (34-C), 55.7 (24-C, 29-C), 55.6 (1-C), 40.9 (14-C), 34.5 (37-C), 32.3, 30.3 (16-C, 17-C), 28.8 (35-C, 36-C), 24.7 (15-C), 23.2 (18-C), 14.4 (19-C).

EI-MS: *m/z* [%] = 908 (85, [M]⁺), 829 (38, [C₅₆H₆₅N₂O₄]⁺), 773 (8, [C₅₂H₅₇N₂O₄]⁺).

EA: ber.: C: 73.91 H: 7.20 N: 3.08
gef.: C: 74.35 H: 7.30 N: 3.02

6.3.3.8. Darstellung des silan-funktionalisierten Fluoren-Derivats 309



Exp.-Nr.: CHS-375

5.04 g (5.54 mmol, 1.00 Äq.) **311** werden unter Inertbedingungen in 40 ml abs. THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -78 °C abgekühlt und es werden 5.83 ml (11.08 mmol, 2.00 Äq.) *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) langsam zugetropft. Nach der Zugabe wird für 15 Minuten bei -78 °C gerührt. Danach werden 628,8 mg (6.65 mmol, 1.20 Äq.) Dimethylchlorsilan in einer Portion zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten bei -78 °C gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wird für 20 h gerührt. Im Anschluss wird ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben und die wässrige Phase mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (PE/EE = 20:1) aufgearbeitet. Nach dem Lyophilisieren aus Benzol wird das Produkt als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.42 g (2.72 mmol, 49.1 %)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.46 (d, 2 H, 6-H, 9-H, *J* = 8.1 Hz), 7.04-6.97 (m, 10 H, 5-H, 10-H, 21-H, 26-H, 31-H), 6.89-6.78 (m, 10 H, 3-H, 12-H, 22-H, 27-H, 32-H), 3.97 (t, 2 H, 34-H₂), 3.92-3.85 (m, 1 H, 38-Si-H), 3.76 (s, 9 H, 24-H₃, 29-H₃), 1.87-1.69 (m, 6 H, 14-H₂, 35-H₂), 1.61-1.49 (m, 2 H, 36-H₂), 1.23-1.01 (m, 12 H, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂), 0.83 (t, 6 H, 19-H₃), 0.77-0.63 (m, 6 H, 15-H₂, 37-H₂), 0.08 (d, 6 H, 39-H₃, *J* = 3.2 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 156.7 (23-C, 28-C), 156.1 (33-C), 152.4 (4-C, 11-C), 148.3 (2-C, 13-C), 142.7 (20-C, 25-C, 30-C), 135.8 (7-C, 8-C), 126.6 (21-C, 26-C, 31-C), 121.8 (5-C, 10-C), 120.2 (6-C, 9-C), 117.5, 116.1 (3-C, 12-C, 32-C), 115.5 (22-C, 27-C), 68.4 (34-C), 55.7 (24-C, 29-C), 55.5 (1-C), 40.9 (14-C), 33.5 (37-C), 32.3, 30.3 (16-C, 17-C), 28.8 (35-C, 36-C), 24.6 (15-C), 23.2 (18-C), 14.4 (19-C), -4.4 (39-C).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = -12.9 (38-Si).

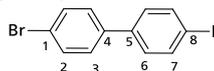
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926 (ar C-H, st, Aromaten), 2855 (C-H, st, Alkane), 2107 (Si-H, Silane), 1607 (ar C-C, Aromaten), 1501 (ar C-C, Aromaten), 1235 (C-N, st, Amine), 1036 (C-O-C, st sy, Ether), 824 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: *m/z* [%] = 889 (100, [M]⁺), 831 (52, [C₅₆H₆₆N₂O₄]⁺), 773 (3, [C₅₂H₅₇N₂O₄]⁺).

EI-HR-MS: *m/z* = ber.: 889.5334 (C₅₈H₇₃N₂O₄Si)
gef.: 889.5342

6.3.4. TPD-Derivat

6.3.4.1. Darstellung von 4-Brom-4'-iod-1,1'-biphenyl 206



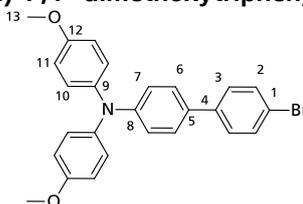
Exp.-Nr.: CHS-100

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[200] werden 46.38 g (198.97 mmol, 1.00 Äq.) 2-Brombiphenyl, 21.21 g (83.57 mmol, 0.42 Äq.) Iod und 10.65 g (49.74 mmol, 0.25 Äq.) KIO₃ in einer Mischung aus 800 ml Eisessig, 37 ml dest. Wasser und 18 ml konz. H₂SO₄ gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 3 h auf 90 °C erhitzt. Dabei löst sich der Niederschlag zuerst komplett bevor wieder erneut ein Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit Eisessig und dest. Wasser gewaschen. Der farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 63.78 g (177.66 mmol, 89.3 %)

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 7.78 (d, 2 H, 7-H), 7.58 (d, 2 H, 2-H), 7.44 (d, 2 H, d), 7.32 (d 2 H, 6-H).

6.3.4.2. Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dimethoxytriphenylamin 252



Exp.-Nr.: CHS-106

Durchführung nach AAV 4:

Einwaagen:

4-Brom-4'-iod-1,1'-biphenyl: 5.25 g (14.62 mmol, 1.00 Äq.)

Bis(4-methoxyphenyl)amin: 3.52 g (15.36 mmol, 1.05 Äq.)

Cu(neocup)(PPh₃)Br: 889.09 mg (1.45 mmol, 0.01 Äq.)

KOtBu: 3.28 g (29.24 mmol, 2.00 Äq.)

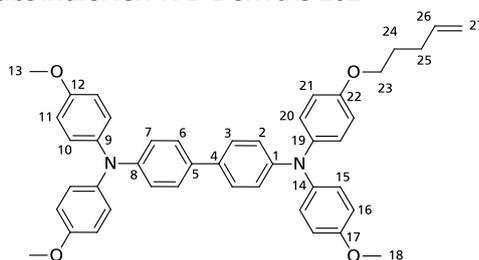
abs. Toluol: 50 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 19:1

Ausbeute: 4.57 g (9.93 mmol, 67.9 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.52 (d, 2 H, 2-H), 7.41 (d, 2 H, 3-H), 7.37 (d, 2 H, 6-H), 7.10 (d, 4 H, 10-H), 6.99 (d, 2 H, 7-H), 6.86 (d, 4 H, 11-H), 3.81 (s, 6 H, 13-H₃).

6.3.4.3. Darstellung des alkenyl-substituierten TPD-Derivats 202



Exp.-Nr. CHS-141

Durchführung nach AAV 2:

Einwaagen:

4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dimethoxytriphenylamin: 10.00 g (21.72 mmol, 1.00 Äq.)

4-(Methoxy)-N-(4-(pent-4-en-1-yloxy)phenyl)anilin: 6.46 g (22.80 mmol, 1.05 Äq.)

Natrium-*tert*-butanolat: 3.13 g (19.87 mmol, 1.50 Äq.)

Pd₂dba₃: 243.6 mg (0.26 mmol, 1.2 mol-%)

XPhos: 248.5 mg (0.52 mmol, 2.4 mol-%)

abs. Toluol: 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 50:1

Ausbeute: 11.14 g (16.80 mmol, 77.35 %)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.43 (d, 4 H, 3-H, 6-H, *J* = 8.9 Hz), 7.08-7.00 (m, 8 H, 11-H, 16-H, 21-H), 6.93-6.85 (m, 12 H, 2-H, 7-H, 10-H, 15-H, 20-H), 5.95-5.83 (m, 1 H, 26-H), 5.09-5.02 (m, 1 H, 27-H_{trans}), 5.00-4.95 (m, 1 H, 27-H_{cis}), 3.99 (t, 2 H, 23-H₂, *J* = 7.0 Hz), 3.78 (s, 9 H, 13-H₃, 18-H₃), 2.27-2.21 (m, 2 H, 24-H₂), 1.89-1.82 (m, 2 H, 25-H₂).

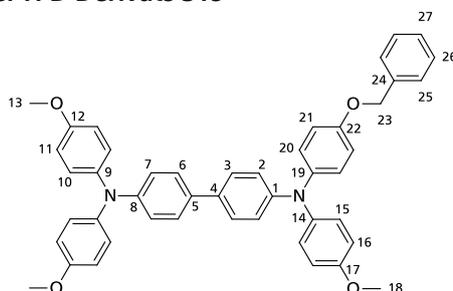
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 157.1 (17-C), 157.0 (12-C), 156.1 (22-C), 148.5, 148.4 (1-C, 8-C), 142.1 (19-C), 141.8 (9-C), 141.7 (14-C), 139.0 (26-C), 133.7, 133.5 (4-C, 5-C), 127.5, 127.3 (3-C, 6-C, 10-C), 127.4 (20-C), 127.1 (15-C), 121.7, 121.6 (2-C, 7-C), 116.6 (21-C), 115.6 (11-C, 16-C), 115.4 (27-C), 68.1 (23-C), 55.7 (13-C, 18-C), 30.9 (25-C), 29.4 (24-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2930 (ar C-H, st, Aromaten), 1234 (C-N, st, Amine), 1034 (C-O-C, st sy, Ether), 819 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: *m/z* [%] = 662 (100, [M]⁺), 647 (4, [C₄₃H₃₉N₂O₄]⁺), 593 (15, [C₃₉H₃₃N₂O₄]⁺)

EI-HR-MS: *m/z* = ber.: 663.3218 (C₄₄H₄₇N₂O₄)
gef.: 663.3209

6.3.4.4. Darstellung des geschütztel TPD-Derivats 319



Exp.-Nr.: CHS-297

Durchführung nach AAV 3:

Einwaagen:

4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dimethoxytriphenylamin: 5.10 g (11.08 mmol, 1.00 Äq.)

4-(Benzyloxy)-*N*-(4-(methoxy)phenyl)anilin: 3.38 g (11.08 mmol, 1.00 Äq.)

Natrium-*tert*-butanolat: 1.60 g (16.62 mmol, 1.50 Äq.)

Pd(OAc)₂: 12.4 mg (55.4 μmol, 0.5 mol-%)

XPhos: 79.2 mg (166.2 μmol, 1.5 mol-%)

abs. 1,4-Dioxan: 40 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 4:1

Ausbeute: 7.38 g (10.77 mmol, 97.2 %)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.47 (d, 2 H, 25-H), 7.41-7.34 (m, 6 H, 3-H, 6-H, 26-H), 7.33-7.29 (m, 1 H, 27-H), 7.03 (d, 8 H, 10-H, 16-H, 20-H), 6.96 (d, 2 H, 21-H), 6.90-6.85 (m, 10 H, 2-H, 7-H, 11-H, 16-H), 5.07 (s, 2 H, 23-H₂), 3.76 (s, 9 H, 13-H₃, 18-H₃).

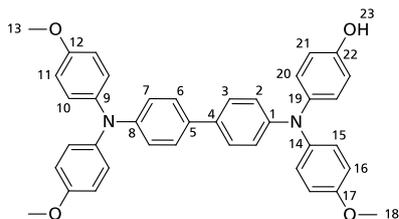
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 157.1 (17-C), 157.0 (12-C), 156.1 (22-C), 148.5, 148.4 (1-C, 8-C), 142.1 (19-C), 141.8 (9-C), 141.7 (14-C), 138.4 (24-C), 133.7, 133.5 (4-C, 5-C), 129.3 (25-C), 128.6 (27-C), 128.4 (26-C), 127.5, 127.3 (3-C, 6-C, 10-C), 127.4 (20-C), 127.1 (15-C), 121.7, 121.6 (2-C, 7-C), 116.6 (21-C), 115.6 (11-C, 16-C), 70.8 (23-C), 55.7 (13-C, 18-C).

EI-MS: *m/z* [%] = 684 (90, [M]⁺), 593 (100, [C₃₉H₃₃N₂O₄]⁺), 289 (25, [C₁₉H₁₅NO₂]⁺).

EA: ber.: C: 80.86 H: 5.89 N: 4.09

gef.: C: 79.14 H: 6.09 N: 3.53

6.3.4.5. Darstellung des entschützten TPD-Derivats 321



Exp.-Nr.: CHS-303

Durchführung nach AAV 5:

Einwaagen:

319: 7.20 g (10.51 mmol, 1.00 Äq.)

Pd/C (10 %): 0.72 g (0.68 mmol Pd, 6.4 mol-%)

DCM: 60 ml

Ethanol: 60 ml

Ausbeute: 5.95 g (10.00 mmol, 95.2 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 8.23 (bs, 1 H, 23-OH), 7.42-7.34 (m, 4 H, 3-H, 6-H), 7.05-7.00 (m, 6 H, 10-H, 15-H), 6.97 (d, 2 H, 20-H, J = 8.9 Hz), 6.90-6.85 (m, 10 H, 2-H, 7-H, 11-H, 16-H), 6.82 (d, 2 H, 21-H, J = 9.0 Hz), 3.77 (s, 9 H, 13- H_3 , 18- H_3).

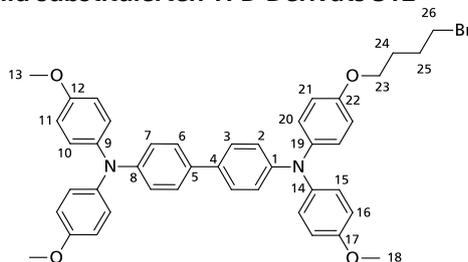
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 157.1 (12-C), 157.0 (17-C), 155.0 (22-C), 148.8, 148.5 (1-C, 8-C), 141.9 (14-C), 141.8 (9-C), 140.7 (19-C), 133.7, 133.2 (4-C, 5-C), 128.0 (20-C), 127.5, 127.4 (3-C, 6-C, 10-C), 127.2 (15-C), 121.6, 121.1 (2-C, 7-C), 117.1 (21-C), 115.7 (11-C), 115.6 (16-C), 55.8 (13-C, 18-C).

EI-MS: m/z [%] = 594 (100, $[\text{M}]^+$), 579 (18, $[\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4]^+$).

EA: ber.: C: 78.77 H: 5.76 N: 4.71

gef.: C: 77.48 H: 6.19 N: 4.39

6.3.4.6. Darstellung des alkylbromid-substituierten TPD-Derivats 312



Exp.-Nr.: CHS-366

Durchführung nach AAV 6:

Einwaagen:

321: 5.50 g (9.25 mmol, 1.00 Äq.)

1,4-Dibrombutan: 9.98 g (27.75 mmol, 5.00 Äq.)

Kaliumcarbonat: 3.83 g (27.75 mmol, 3.00 Äq.)

Acetonitril: 50 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 4:1

Ausbeute: 4.84 g (5.53 mmol, 71.8 %)

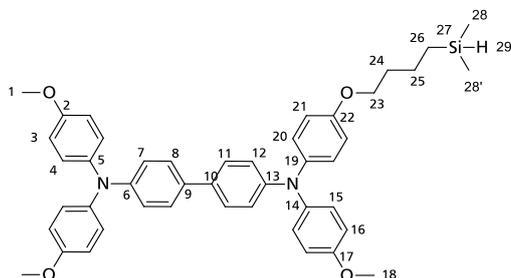
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 7.39 (d, 4 H, 3-H, 6-H, J = 8.8 Hz), 7.06-6.96 (m, 8 H, 10-H, 15-H, 20-H), 6.91-6.81 (m, 12 H, 2-H, 7-H, 11-H, 16-H, 21-H), 4.00 (t, 2 H, 23- H_2 , J = 6.2 Hz), 3.76 (s, 9 H, 13- H_3 , 18- H_3), 3.57 (t, 2 H, J = 6.7 Hz), 2.08-2.01 (m, 2 H, 25- H_2), 1.96-1.85 (m, 2 H, 24- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 157.1 (12-C, 17-C), 156.3 (22-C), 148.5 (1-C, 8-C), 141.9, 141.8 (9-C, 14-C, 20-C), 133.6, 133.5 (4-C, 5-C), 127.6, 127.4, 127.3 (3-C, 6-C, 10-C, 20-C), 121.6, 121.5 (2-C, 7-C), 116.3 (21-C), 115.6 (11-C, 16-C), 68.0 (23-C), 55.8 (13-C, 18-C), 34.6 (26-C), 30.5 (25-C), 28.8 (24-C).

EI-MS: m/z [%] = 728 (100, $[\text{M}]^+$), 649 (65, $[\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_4]^+$), 593 (35, $[\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_4]^+$).

EA: ber.: C: 70.78 H: 5.66 N: 3.84
gef.: C: 70.76 H: 5.91 N: 3.70

6.3.4.7. Darstellung des silan-substituierten TPD-Derivats 310



Exp.-Nr.: CHS-374

4.28 g (5.87 mmol, 1.00 Äq.) **312** werden unter Inertbedingungen in 40 ml abs. THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und es werden 6.17 ml (11.73 mmol, 2.00 Äq.) *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) langsam zugetropft. Nach der Zugabe wird für 15 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach werden 665.6 mg (7.03 mmol, 1.20 Äq.) Dimethylchlorosilan in einer Portion zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wird für 20 h gerührt. Im Anschluss wird ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben und die wässrige Phase mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (PE/EE = 10:1) aufgearbeitet. Nach dem Lyophilisieren aus Benzol wird das Produkt als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.38 g (1.94 mmol, 33.1 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 7.30 (d, 4 H, 8-H, 11-H), 6.99-6.89 (m, 8 H, 4-H, 15-H, 20-H), 6.83-6.74 (m, 12 H, 3-H, 7-H, 12-H, 16-H, 21-H), 3.87 (t, 2 H, 23- H_2), 3.81 (m, 1 H, 29-Si-H), 3.67 (s, 9 H, 1- H_3 , 18- H_3), 1.75-1.67 (m, 2 H, 24- H_2), 1.50-1.43 (m, 2 H, 25- H_2), 0.63-0.56 (m, 2 H, 26- H_2), 0.01 (d, 6 H, 28- H_3 , 28'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 157.0 (2-C, 17-C), 156.6 (22-C), 148.6 (6-C, 13-C), 141.8 (5-C, 14-C), 141.7 (19-C), 133.6, 133.5 (9-C, 10-C), 127.5, 127.4 (8-C, 11-C, 15-C, 20-C), 121.6 (7-C, 12-C), 116.2 (21-C), 115.6 (3-C, 16-C), 68.4 (23-C), 55.8 (1-C, 18-C), 33.6 (24-C), 21.7 (25-C), 14.4 (26-C), -4.4 (28-C, 28'-C).

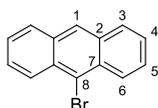
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930 (ar C-H, st, Aromaten), 2107 (Si-H, Silane), 1603 (ar C-C, Aromaten), 1501 (ar C-C, Aromaten), 1235 (C-N, st, Amine), 1034 (C-O-C, st sy, Ether), 819 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: m/z [%] = 708 (100, [M]⁺), 706 (), 693 (5, [$\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}^+$]), 650 (30, [$\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4^+$]), 593 (12, [$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_4^+$])

EI-HR-MS: m/z = ber.: 709.3456 ($\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$)
gef.: 709.3465

6.3.5. Anthracen-Derivat

6.3.5.1. Darstellung von 9-Bromanthracen 262



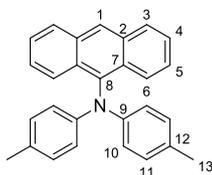
Exp.-Nr.: CHS-190, CHS-JH-11

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[201] werden 17.80 g (99.87 mmol, 1.00 Äq.) Anthracen, 1.59 g (14.98 mmol, 0.15 Äq.) Lithiumperchlorat und 6.00 g (99.87 mmol, 1.00 Äq.) grobes Kieselgel in 1000 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu werden portionsweise 17.78 g (99.87 mmol, 1.00 Äq.) *N*-Bromsuccinimid gegeben. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verändert sich die Färbung von farblos hin zu gelb. Das Kieselgel wird abfiltriert und die organische Phase mit dest. Wasser gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus Chloroform oder Dichlormethan umkristallisiert. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 25.18 g (97.9 mmol, 98.1 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 8.72 (s, 1 H, 1-H), 8.40 (d, 2 H, 6-H, *J* = 9.4 Hz), 8.15 (d, 2 H, 3-H, *J* = 8.5 Hz), 7.75-7.67 (m, 2 H, 4 H), 7.65-7.56 (m, 2 H, 5-H).

6.3.5.2. Darstellung von *N,N*-Di-(*p*-tolyl)anthracen-9-amin 263



Exp.-Nr.: CHS-197

Durchführung nach AAV 2:

Einwaagen:

9-Bromanthracen: 10.00 g (34.61 mmol, 1.00 Äq.)

4,4'-Dimethyldiphenylamin: 6.49 g (32.88 mmol, 0.95 Äq.)

Natrium-*tert*-butanolat: 4.99 g (51.92 mmol, 1.50 Äq.)

Pd(OAc)₂: 53.76 mg (0.24 mmol, 1.0 mol-%)

P(*t*-Bu)₃ (1 M Lösung in Toluol): 1.38 ml (1.38 mmol, 4.0 mol-%)

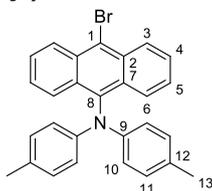
abs. Toluol: 150 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 50:1

Ausbeute: 12.14 g (32.50 mmol, 93.91 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 8.69 (s, 1 H, 1-H), 8.18 (d, 2 H, 3-H oder 6-H), 7.99 (d, 2 H, 3-H oder 6-H), 7.55-7.41 (m, 4 H, 4-H, 5-H), 6.96 (d, 4 H, 11-H, *J* = 8.4 Hz), 6.80 (d, 4 H, 10-H, *J* = 8.5 Hz), 2.16 (s, 6 H, 13-H₃).

6.3.5.3. Darstellung von 10-Brom-*N,N*-di-(*p*-tolyl)anthracen-9-amin 264



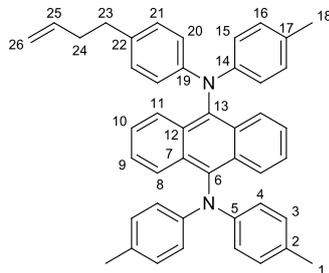
Exp.-Nr. CHS-201

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[201] werden 10.40 g (27.85 mmol, 1.00 Äq.) *N,N*-Di-(*p*-tolyl)anthracen-9-amin, 444.38 mg (4.18 mmol, 0.15 Äq.) Lithiumperchlorat und 1.67 g (27.85 mmol, 1.00 Äq.) grobes Kieselgel in 150 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu werden portionsweise 5.95 g (33.41 mmol, 1.20 Äq.) *N*-Bromsuccinimid gegeben. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Kieselgel wird abfiltriert und die organische Phase mit dest. Wasser gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus Toluol oder Petrolether umkristallisiert. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.72 g (23.70 mmol, 85.1 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 8.62 (d, 2 H, 3-H, $J = 8.9$ Hz), 8.19 (d, 2 H, 6-H, $J = 8.8$ Hz), 7.63-7.57 (dd, 2 H, 4-H oder 5-H, $J = 8.8$ Hz), 7.48-7.42 (dd, 2 H, 4-H oder 5-H, $J = 8.8$ Hz), 6.99 (d, 4 H, 11-H, $J = 8.5$ Hz), 6.94 (d, 4 H, 10-H, $J = 8.8$ Hz), 2.25 (s, 6 H, 13- H_3).

6.3.5.4. Darstellung des alkenyl-substituierten Anthracen-Derivats 217



Exp.Nr.: CHS-209

Durchführung nach AAV 2:

Einwaagen:

10-Brom-*N,N*-di-(*p*-tolyl)anthracen-9-amin: 10.10 g (22.33 mmol, 1.00 Äq.)

4-(Buten-3-en-1-yl)-*N*-(*p*-tolyl)anilin: 6.36 g (26.79 mmol, 1.20 Äq.)

Natrium-*tert*-butanolat: 3.22 g (33.49 mmol, 1.50 Äq.)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$: 50.12 mg (0.22 mmol, 1.0 mol-%)

$\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (1 M Lösung in Toluol): 0.89 ml (0.89 mmol, 4.0 mol-%)

abs. Toluol: 200 ml

Umkristallisation: Aceton oder Petrolether (zur besseren Löslichkeit kann Chloroform zugegeben werden)

Ausbeute: 11.60 g (19.05 mmol, 85.3 %)

Smp.: 220.5-224.5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 8.20-8.15 (m, 4 H, 8-H, 11-H), 7.39-7.33 (m, 4 H, 9-H, 10-H), 7.04-6.96 (m, 16 H, 3-H, 4-H, 15-H, 16-H, 20-H, 21-H), 5.92-5.82 (m, 1 H, 25-H), 5.07-5.01 (m, 1 H, 26- H_{trans}), 4.99-4.94 (m, 1 H, 26- H_{cis}), 2.62 (t, 2 H, 23- H_2), 2.36-2.30 (m, 2 H, 24- H_2), 2.25 (s, 9 H, 1- H_3 , 18- H_3).

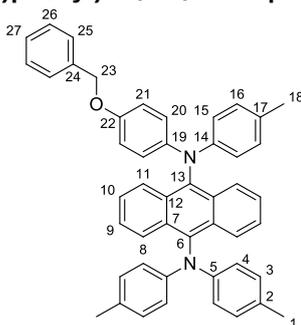
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 146.3, 146.0, 145.9 ($\text{C}_{\text{quartär-N}}$), 138.8 (25-C), 138.1, 138.0 ($\text{C}_{\text{quartär}}$), 135.1 (22-C), 132.4, 131.1, 131.0, 130.1 ($\text{C}_{\text{quartär}}$), 129.5 (3-C, 16-C, 21-C), 126.9 (8-C, 11-C), 125.6 (9-C, 10-C), 120.6, 120.5, 120.3 (4-C, 15-C, 20-C), 114.9 (26-C), 36.0 (24-C), 35.0 (23-C), 20.7 (1-C, 18-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3010 (ar C-H, st, Aromaten), 2910 (C-H, st, Alkane), 1607 (ar C-C, Aromaten; C=C, st, Alkene), 810 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: m/z [%] = 608 (100, $[\text{M}]^+$), 567 (30, $[\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_2]^+$), 284 (18, $[\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}]^+$).

EA: ber.: C: 88.78 H: 6.62 N: 4.60
gef.: C: 88.60 H: 6.81 N: 4.38

6.3.5.5. Darstellung von N⁹-(4-(benzyloxy)phenyl)-N⁹,N¹⁰,N¹⁰-tri-p-tolylanthracen-9,10-diamin 346



Exp.-Nr.: CHS-JH-20

Durchführung nach AAV 2:

Einwaagen:

10-Brom-N,N-di-(p-tolyl)anthracen-9-amin: 10.00 g (22.11 mmol, 1.00 Äq.)

4-(Benzyloxy)-N-(p-tolyl)anilin: 7.68 g (26.53 mmol, 1.20 Äq.)

Natrium-tert-butanolat: 4.25 g (44.21 mmol, 2.00 Äq.)

Pd(OAc)₂: 74.4 mg (0.22 mmol, 1.5 mol-%)

Tri-tert-butylphosphoniumtetrafluorborat: 481.0 mg (1.66 mmol, 7.5 mol-%)

abs. Toluol: 120 ml

Umkristallisation: PE/Aceton

Ausbeute: 12.28 g (18.58 mmol, 84.1 %)

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 8.20-8.14 (m, 4 H, 8-H, 11-H), 7.43-7.28 (m, 9 H, 9-H, 10-H, 25-H, 26-H, 27-H), 7.08 (d, 2 H, 21-H), 7.02-6.94 (m, 10 H, 3-H, 4-H, 16-H), 6.89 (d, 2 H, 15-H), 6.83 (d, 2 H, 20-H), 4.99 (s, 2 H, 23-H₂), 2.26-2.23 (m, 9 H, 1-H₃, 18-H₃).

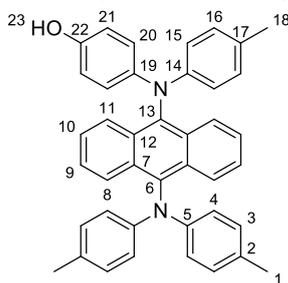
¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 154.4 (22-C), 146.2 (5-C, 14-C), 142.1 (19-C), 138.3 (6-C, 13-C), 132.5, 131.2 (C_{quartär}), 130.3 (3-C, 16-C), 129.1 (25-C), 128.4 (27-C), 128.1 (26-C), 127.0 (8-C, 11-C), 125.8 (9-C, 10-C), 122.8 (20-C), 120.7 (4-C), 119.7 (15-C), 116.1 (21-C), 70.9 (23-C), 20.9 (1-C), 20.8 (18-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1610, 1503 (ar C-C, Aromaten), 1380, 1293 (C-N, st, Amine), 1229 (C-O-C, st as, CH-O-CH), 805 (p-subst. Aromat).

EI-MS: m/z [%] = 660 (75, [M]⁺), 569 (100, [C₄₁H₃₃N₂O]⁺), 373 (16, [C₂₈H₂₂N]⁺), 91 (15, [C₇H₇]⁺).

EA: ber.: C: 87.23 H: 6.10 N: 4.23
gef.: C: 85.90 H: 5.99 N: 4.15

6.3.5.6. Darstellung von 4-((10-(Di-p-tolylamino)anthracen-9-yl)amino)phenol 339



Exp.-Nr.: CHS-JH-22

Durchführung nach AAV 5:

Einwaagen:

N⁹-(4-(benzyloxy)phenyl)-N⁹,N¹⁰,N¹⁰-tri-p-tolylanthracen-9,10-diamin: 12.00 g (18.16 mmol, 1.00 Äq.)

Pd/C (10 %): 1.20 g (1.13 mmol Pd, 6.2 mol-%)

DCM: 100 ml

Ethanol: 100 ml

Ausbeute: 10.38 g (18.18 mmol, quant.)

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 8.20-8.14 (m, 4 H, 8-H, 11-H), 7.43-7.28 (m, 4 H, 9-H, 10-H), 7.08 (d, 2 H, 21-H), 7.02-6.94 (m, 10 H, 3-H, 4-H, 16-H), 6.88 (d, 2 H, 15-H), 6.69 (d, 2 H, 20-H), 4.68 (bs, 1 H, 23-O-H), 2.26-2.23 (m, 9 H, 1-H₃, 18-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 151.1 (22-C), 146.2 (5-C, 14-C), 141.9 (19-C), 138.3 (6-C, 13-C), 132.6, 132.5, 131.2 (C_{quartär}), 130.3 (3-C, 16-C), 127.0 (8-C, 11-C), 125.8 (9-C, 10-C), 123.2 (20-C), 120.7 (4-C), 119.6 (15-C), 116.1 (21-C), 20.9 (1-C), 20.8 (18-C).

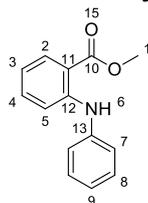
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1608, 1503 (ar C-C, Aromaten), 1380, 1314 (C-N, st, Amine), 1252 (C-O-C, st as, CH-O-CH), 811 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: m/z [%] = 570 (100, [M]⁺)

EA:	ber.:	C: 86.28	H: 6.00	N: 4.90
	gef.:	C: 83.77	H: 5.68	N: 4.58

6.3.6. TADF-Emitter

6.3.6.1. Darstellung von 2-(Phenylamino)benzoesäuremethylester 237



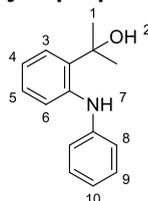
Exp.-Nr.: CHS-LC-04

Nach einer Literaturvorschrift^[202] werden 20.00 g (93.80 mmol, 1.00 Äq.) 2-(Phenylamino)benzoesäure in 400 ml Methanol gelöst. Die Reaktionslösung wird auf 0 °C abgekühlt und es werden 23.81 ml (328.28 mmol, 3.50 Äq.) Thionylchlorid langsam zutropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 12 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss auf 500 ml Eiswasser gegeben. Zu der Suspension werden 500 ml Dichlormethan gegeben. Die organische Phase wird mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 18.13 g (79.78 mmol, 85.0 %)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 9.54 (bs, 1 H, 6-N-H), 7.97 (dd, 1 H, 5-H, *J* = 6.4 Hz), 7.42-7.35 (m, 3 H, 4-H, 8-H), 7.31-7.26 (m, 3 H, 2-H, 7-H), 7.11 (tt, 1 H, 9-H), 6.79 (ddd, 1 H, 3-H), 3.90 (s, 3 H, 1-H₃).

6.3.6.2. Darstellung von 2-(2-Phenylamino)phenyl-2-propanol 236



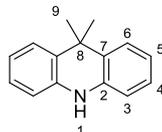
Exp.-Nr.: CHS-LC-05

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[203] werden 10.00 g (44.00 mmol, 1.00 Äq.) 2-(Phenylamino)benzoesäuremethylester unter Inertbedingungen in 150 ml abs. THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -78 °C abgekühlt und es werden 66.00 ml (198.01 mmol, 4.50 Äq.) Methylmagnesiumiodid (3.0 M in Diethylether) zutropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt. Im Anschluss wird kaltes dest. Wasser hinzugefügt und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 8.70 g (38.27 mmol, 87.0 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 8.52 (bs, 1 H, 7-N-H), 7.37-7.09 (m, 5 H, 8-H, 9-H, 10-H), 7.01 (d, 2 H, 3-H,5-H), 6.88-6.80 (m, 2 H, 4-H, 6-H), 5.80 (bs, 1 H, 2-O-H), 1.54 (s, 6 H, 1-H₃).

6.3.6.3. Darstellung von 9,9-Dimethylacridan 234



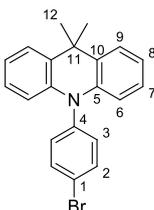
Exp.-Nr.: CHS-LC-06

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift werden 8.70 g (38.28 mmol, 1.00 Äq.) 2-(2-Phenylamino)phenyl-2-propanol in 238 ml (3.83 mol, 100.00 Äq.) Phosphorsäure suspendiert und auf 35 °C erwärmt. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam auf 250 ml Eiswasser gegeben. Die Suspension wird mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit dest. Wasser gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (PE/EE = 5:1) aufgearbeitet. Das Produkt wird als gelbgrüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.83 g (32.64 mmol, 85.2 %)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.86 (bs, 1 H, 1-N-H), 7.24 (d, 2 H, 6-H), 6.9 (ddd, 2 H, 4-H), 6.72-6.65 (m, 4 H, 3-H, 5-H), 1.41 (s, 6 H, 9-H₃).

6.3.6.4. Darstellung von *N*-(4-Bromphenyl)-9,9-dimethylacridan 265



Exp.-Nr.: CHS-LC-08

Durchführung nach AAV 4:

Einwaagen:

1-Brom-4-iodbenzol: 9.19 g (32.49 mmol, 1.00 Äq.)

9,9-Dimethylacridan: 6.80 g (32.49 mmol, 1.00 Äq.)

Cu(PPh₃)₃Br: 3.02 g (3.25 mmol, 0.10 Äq.)

Phenanthrolin: 585.5 mg (3.25 mmol, 0.10 Äq.)

KOtBu: 7.37 g (65.63 mmol, 2.00 Äq.)

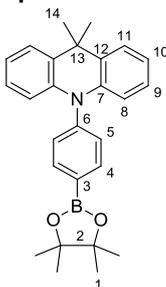
abs. Toluol: 120 ml

Säulenchromatographie: PE

Ausbeute: 10.51 (28.86 mmol, 88.8 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 7.88 (d, 2 H, 2-H, *J* = 8.7 Hz), 7.49 (dd, 2 H, 9-H), 7.34 (d, 2 H, 3-H, *J* = 8.7 Hz), 7.03-6.87 (m, 4 H, 8-H, 7-H), 6.16 (dd, 2 H, 6-H), 1.62 (s, 6 H, 12-H₃).

6.3.6.5. Darstellung von *N*-(Phenyl-4-boronsäurepinakolester)-9,9-dimethylacridan 266



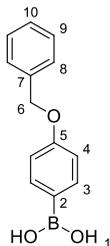
Exp.-Nr.: CHS-LC-10

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[204] werden 10.00 g (27.45 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(4-Bromphenyl)-9,9-dimethylacridan, 5.39 g (54.90 mmol, 2.00 Äq.) Kaliumacetat und 13.94 g (54.90 mmol, 2.00 Äq.) Bis(pinakol)diboran in 150 ml entgastem abs. 1,4-Dioxan gelöst. Im Anschluss werden 1.61 g (2.20 mmol, 0.08 Äq.) Pd(dppf)Cl₂ hinzugefügt und für 20 h bei 90 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat gewaschen und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/EE = 20:1) aufgearbeitet. Das Produkt wird als farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 10.45 g (25.40 mmol, 92.6 %)

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 7.94 (d, 2 H, 4-H), 7.38 (d, 2 H, 11-H), 7.25 (d, 2 H, 5-H), 6.90-6.77 (m, 4 H, 9-H, 10-H), 6.15 (d, 2 H, 8-H), 1.58 (s, 6 H, 14-H₃), 1.30 (s, 12 H, 1-H₃).

6.3.6.6. Darstellung von 4-(Benzyloxy)phenylboronsäure 269



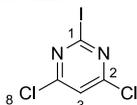
Exp.-Nr.: CHS-LC-07

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift werden 2.91 g (119.71 mmol, 1.05 Äq.) Magnesium unter Inertbedingungen vorgelegt und mit 30 ml abs. THF überschichtet. Dazu werden 30.00 g (114.01 mmol, 1.00 Äq.) 1-(Benzyloxy)-4-brombenzol gelöst in 100 ml abs. THF langsam zugetropft sodass die Reaktionslösung gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe wird für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die GRIGNARD-Lösung wird auf -78 °C abgekühlt und es werden 35.54 g (342.03 mmol, 3.00 Äq.) Trimethylboran gelöst in 40 ml abs. THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Im Anschluss wird die milchige Suspension mit konz. HCl versetzt bis ein pH-Wert von 3 erreicht ist und für zwei Stunden weiter gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus PE/EE = 10:1 umkristallisiert und fällt als farbloser Feststoff wieder aus.

Ausbeute: 9.56 g (41.90 mmol, 36.8 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d, 300 K): δ [ppm] = 7.83 (bs, 2 H, 1-O-H), 7.73 (d, 2 H, 3-H), 7.50-7.29 (m, 5 H, 8-H, 9-H, 10-H), 6.97 (d, 2 H, 4-H), 5.12 (s, 2 H, 6-H₂).

6.3.6.7. Darstellung von 2-Iod-4,6-dichlorpyrimidin 229



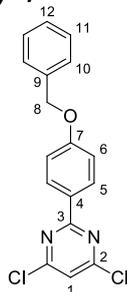
Exp.-Nr.: CHS-LC-01

Nach einer Literaturvorschrift^[205] werden 20.00 g (121.96 mmol, 1.00 Äq.) 2-Amin-4,6-Dichlorpyrimidin und 9.82 ml (0.122 mol, 1.00 Äq.) Diiodmethan in 125 ml abs. Acetonitril gelöst. Dazu werden 72.53 ml (548.81 mmol, 4.50 Äq.) tert-Butylnitrit gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 17 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/EE = 10:1) aufgearbeitet. Das Produkt wird als farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 22.44 g (81.60 mmol, 67.0 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.33 (s, 1 H, 3-H).

6.3.6.8. Darstellung von 2-(4-(Benzyloxy)phenyl)-4,6-dichlorpyrimidin 270



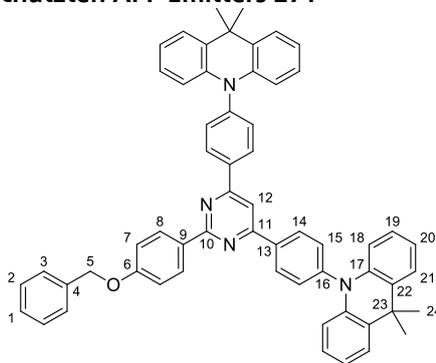
Exp.-Nr.: CHS-LC-09

Unter Inertbedingungen werden 8.00 g (29.10 mmol, 1.00 Äq.) 2-Iod-4,6-dichlorpyrimidin, 7.30 g (32.01 mmol, 1.10 Äq.) 4-(Benzyloxy)phenylboronsäure und 6.17 g (58.21 mmol, 2.00 Äq.) Natriumcarbonat in entgasten 400 ml abs. Toluol und 40 ml entgastem dest. Wasser gelöst. Im Anschluss werden 1.01 g (0.87 mmol, 0.03 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 20 h bei 100 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist wird es mit 400 ml dest. Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Öl wird säulenchromatographisch (PE/DCM = 10:1) aufgearbeitet.

Ausbeute: 6.15 g (18.56 mmol, 63.8 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.42 (d, 2 H, 5-H, *J* = 8.7 Hz), 7.53-7.31 (m, 5 H, 10-H, 11-H, 12-H), 7.20 (s, 1 H, 1-H), 7.08 (d, 2 H, 6-H, *J* = 8.7 Hz), 5.17 (s, 2 H, 8-H₂).

6.3.6.9. Darstellung des benzyl-geschützten APP-Emitters 271



Exp.-Nr.: CHS-LC-13

Herstellung der Katalysator-Lösung:

0,14 g (0.63 mmol, 0,06 Äq.) Pd(OAc)₂ und 0,78 g (1.90 mmol, 0.18 Äq.) SPhos werden unter Inertbedingungen in 10 ml entgastem abs. 1,4-Dioxan gelöst. Diese Lösung wird mit 3 tropfen entgastem dest. Wasser versetzt und mit einem Heißluftföhn kurz erhitzt.

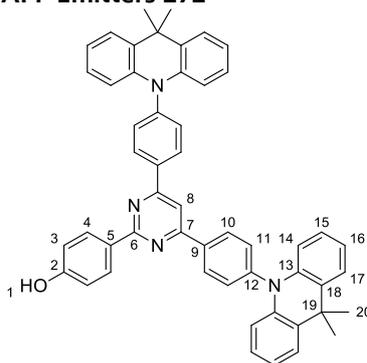
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift werden 3.50 g (10.57 mmol, 1.00 Äq.) 2-(4-(Benzyloxy)phenyl)-4,6-dichlorpyrimidin, 9.13 g (22.19 mmol, 2.10 Äq.) *N*-(Phenyl-4-boronsäurepinakolester)-9,9-dimethylacridan und 11.21 (52.84 mmol, 5.00 Äq.) K₃PO₄ mit 250 ml entgastem abs. 1,4-Dioxan versetzt. Zu dieser Reaktionslösung wird nun die zuvor hergestellte Katalysatorlösung gegeben und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Reaktionslösung über Celite filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Dabei wird das Rohprodukt eine Glasfritte mit Kiesel gegeben und zuerst mit einem Gemisch aus PE/EE = 9:1 eluiert um die Verunreinigungen zu entfernen. Im Anschluss wird mit DCM eluiert um letztlich das Produkt zu erhalten.

Ausbeute: 5.70 g (6.87 mmol, 65.0 %)

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 8.67 (d, 2 H, 8-H, *J* = 8.9 Hz), 8.53 (d, 4 H, 14-H, *J* = 8.5 Hz), 8.12 (s, 1 H, 12-H), 7.49 (d, 4 H, 15-H, *J* = 8.6 Hz), 7.43-7.39 (m, 6 H, 3-H, 21-H), 7.36-7.31 (m, 2 H, 2-H), 7.29-7.25 (m, 1 H, 1-H), 7.09 (d, 2 H, 7-H, *J* = 8.8 Hz), 6.93-6.84 (m, 8 H, 19-H, 20-H), 6.31 (dd, 4 H, 18-H, *J* = 8.1 Hz), 5.12 (s, 2 H, 5-H₂), 1.63 (s, 12 H, 24-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 163.7 (10-C), 163.4 (11-C), 160.6 (6-C), 143.1 (16-C), 140.0 (17-C), 136.7 (13-C), 136.2 (4-C), 131.0 (15-C), 130.4 (9-C), 129.6 (22-C), 129.4 (8-C), 129.1 (14-C), 127.8 (2-C), 127.3 (1-C), 126.9 (3-C), 125.6 (21-C), 124.6 (20-C), 120.0 (19-C), 114.0 (7-C), 113.4 (18-C), 109.2 (12-C), 69.4 (5-C), 35.2 (23-C), 30.3 (24-C).

6.3.6.10. Darstellung des phenolischen APP-Emitters 272



Exp.-Nr.: CHS-LC-16

Durchführung nach AAV 5:

Einwaagen:

Benzyl-geschützter APP-Emitter 271: 5.70 g (6.87 mmol, 1.00 Äq.)

Pd/C (10 %): 1.17 g (1.10 mmol Pd, 16 mol-%)

THF: 375 ml

Ethanol: 125 ml

Ausbeute: 5.08 g (6.87 mmol, quant.)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 10.04 (bs, 1 H, 1-OH), 8.85 (d, 4 H, 10-H, *J* = 8.8 Hz), 8.72 (s, 1 H, 8-H), 8.62 (d, 2 H, 4-H, *J* = 8.8 Hz), 7.64 (d, 4 H, 11-H, *J* = 8.5 Hz), 7.55 (dd, 4 H, 17-H, *J* = 7.8 Hz), 7.06-7.00 (m, 6 H, 3-H, 15-H oder 16-H), 6.98-6.94 (m, 4 H, 15-H oder 16-H), 6.30 (dd, 4 H, 14-H, *J* = 8.2 Hz), 1.69 (s, 12 H, 19-H₃).

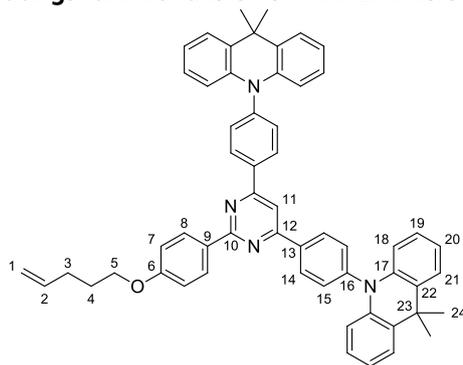
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 163.7 (6-C), 163.4 (7-C), 160.4 (2-C), 143.3 (12-C), 140.1 (13-C), 136.7 (9-C), 131.5 (11-C), 130.3 (10-C), 129.9 (4-C), 129.7 (18-C), 128.4 (5-C), 126.5 (17-C), 125.6 (16-C), 120.7 (15-C), 115.5 (3-C), 113.8 (14-C), 110.0 (8-C), 35.6 (19-C), 31.4 (20-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3550 (O-H, st, Alkohol), 2972 (ar C-H, st, Aromaten), 1474, 1463, 1446, (C-N, st, Amine), 1359 (O-H, δ ip, Alkohol).

EI-MS: *m/z* [%] = 738 (15, [M]⁺), 723 (100, [C₅₁H₃₉N₄O]⁺), 515 (25, [C₃₆H₂₅N₃O]⁺).

EA: ber.: C: 84.52 H: 5.73 N: 7.58
gef.: C: 82.93 H: 5.78 N: 7.07

6.3.6.11. Darstellung des doppelbindungs-funktionalisierten APP-Emitters 228



Exp.-Nr.: CHS-LC-18

Durchführung nach AAV 6:

Einwaagen:

Phenolischer APP-Emitter **272**: 2.50 g (3.38 mmol, 1.00 Äq.)

1-Brompent-4-en: 0.60 g (4.06 mmol, 1.20 Äq.)

Kaliumcarbonat: 2.81 g (20.30 mmol, 6.00 Äq.)

DMF: 110 ml

Säulenchromatographie: DCM

Ausbeute: 2.62 g (3.24 mmol, 96.0 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 8.64 (d, 2 H, 8-H, $J = 8.6$ Hz), 8.52 (d, 4 H, 14-H, $J = 8.5$ Hz), 8.10 (s, 1 H, 11-H), 7.48 (d, 4 H, 15-H, $J = 8.4$ Hz), 7.40 (dd, 4 H, 21-H, $J = 7.7$ Hz), 7.00 (d, 2 H, 7-H, $J = 9.0$ Hz), 6.93-6.88 (m, 4 H, 19-H oder 20-H), 6.87-6.83 (m, 4 H, 19-H oder 20-H), 6.30 (dd, 4 H, 18-H), 5.87-5.78 (m, 1 H, 2-H), 5.04-4.99 (m, 1 H, 1- H_{trans}), 4.95-4.91 (m, 1 H, 1- H_{cis}), 4.02 (t, 2 H, 5- H_2 , $J = 6.4$ Hz), 2.24-2.17 (m, 2 H, 4- H_2), 1.89-1.82 (m, 2 H, 3- H_2), 1.62 (s, 12 H, 24- H_3).

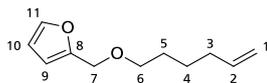
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 165.2 (10-C), 164.7 (12-C), 162.3 (6-C), 144.4 (16-C), 141.4 (17-C), 138.6 (2-C), 138.0 (13-C), 132.4 (15-C), 131.1 (9-C), 130.9 (22-C), 130.7 (8-C), 130.5 (14-C), 127.0 (21-C), 125.9 (20-C), 121.4 (19-C), 115.5 (1-C), 115.0 (7-C), 114.8 (18-C), 110.5 (11-C), 68.1 (5-C), 36.6 (23-C), 31.6 (24-C), 30.7 (4-C), 29.1 (3-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (ar C-H, st, Aromaten), 1685 (ar C-C, Aromaten), 1588 (ar C-C, Aromaten), (C-N, st, Amine), 747 (p-subst. Aromat).

EI-HR-MS: m/z = ber.: 807.4057 ($\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}$)
gef.: 807.4068

6.3.7. Quervernetzer

6.3.7.1. Darstellung von 2-((Hex-5-en-1-yloxy)methyl)furan 242



Exp.-Nr: CHS-027, CHS-031

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[206] werden 9.84 g (100.27 mmol, 1.00 Äq.) Furfurylalkohol in 50 ml abs. Acetonitril gelöst. Dazu werden 6.19 g (110.30 mmol, 1.10 Äq.) Kaliumhydroxid gegeben. Die Suspension wird für 2 h gerührt. Danach werden 16.35 g (100.27 mmol, 1.00 Äq.) 1-Bromhex-5-en langsam zugetropft und die Reaktionsmischung wird für 72 h gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC überprüft. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in DCM und dest. Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird 5-mal mit dest. Wasser und einmal ges. NaCl-Lösung gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE = 50:1) aufgereinigt. Das Produkt wird als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 14.55 g (80.72 mmol, 80.5 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.38 (dd, 1 H, 11-H), 6.32 (m, 1 H, 10-H), 6.28 (m, 1 H, 9-H), 5.78 (m, 1 H, 2-H), 5.00-4.95 (m, 1 H, 1-H_{trans}), 4.94-4.90 (m, 1 H, 1-H_{cis}), 4.42 (s, 2 H, 7-H₂), 3.45 (t, 2 H, 6-H₂), 2.04 (m, 2 H, 3-H₂), 1.59 (m, 2 H, 5-H₂), 1.44 (m, 2 H, 4-H₂).

³J_{2,1-trans} = 17.3 Hz

³J_{2,1-cis} = 10.2 Hz

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 152.3 (8-C), 142.7 (11-C), 138.7 (2-C), 114.6 (1-C), 110.0 (10-C), 109.0 (9-C), 70.2 (6-C), 64.8 (7-C), 33.5 (3-C), 29.2 (5-C), 25.5 (4-C).

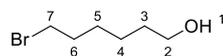
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2935, 2858 (C-H, st, aliphatisch), 1640 (C=C, st, Alkene), 1503 (CH, st, Furan), 1356, 1150, 1095 (C-O-C, st as, Ether), 911 (CH, δ oop, Furan), 733 (CH₂, γ , aliphatisch).

EI-MS: m/z [%] = 180 (3, [M]⁺), 81 (100, [C₅H₅O]⁺).

EA: ber.: C: 73.30 H: 8.95 N: 0

gef.: C: 70.97 H: 9.16 N: 0

6.3.7.2. Darstellung von 6-Bromhexan-1-ol 337



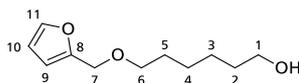
Exp.-Nr.: CHS-DB-01

Nach einer Literaturvorschrift^[169] werden 30.00 g (253.8 mmol, 1.00 Äq.) 1,6-Hexandiol in 600 ml Toluol gelöst. Es werden 27.20 ml (240 mmol, 0.95 Äq, 48 Gew-%) wässrige HBr gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 300 ml Diethylether zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird dreimal mit je 200 ml 1 M NaOH-Lösung und 200 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Im Anschluss wird sie über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird als gelbes Öl erhalten. Durch fraktionierende Destillation im Vakuum (Sdp.(1 mbar): 85 °C) wird das Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 31.88 g (180.00 mmol, 69.4 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.61 (t, 2 H, 2-H₂), 3.40 (t, 2 H, 7-H₂), 2.23 (s, 1 H, 1-OH), 1.86 (p, 2 H, 3-H₂), 1.56 (p, 2 H, 6-H₂), 1.50-1.28 (m, 4 H, 4-H₂, 5-H₂).

6.3.7.3. Darstellung von 6-(Furan-2-ylmethoxy)hexan-1-ol 354



Exp.-Nr: CHS-DB-20

Nach einer Literaturvorschrift^[207] werden 0.50 g (5.10 mmol, 1.00 Äq.) Furfurylalkohol in 10 ml THF gelöst. Dazu werden 0,5 ml (9.53 mmol 1.87 Äq., 50 Gew-%) einer Natriumhydroxid-Lösung gegeben und bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Danach werden 0.16 g (0.48 mmol, 0.09 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid zugegeben und die Reaktionsmischung auf 60 °C erhitzt. Sobald die Temperatur erreicht ist werden 1.02 g (5.61 mmol, 1.10 Äq.) 6-Bromhexan-1-ol verdünnt mit 2 ml THF zugegeben. Die Reaktion wird für 72 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden 40 ml Ethylacetat zugegeben und die organische Phase wird abgetrennt. Diese wird im Anschluss mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/EE = 5:1) aufgearbeitet. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.49 g (2.45 mmol, 48.1 %)

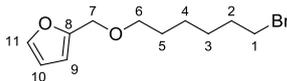
R_f (PE/EE = 5:1) = 0.17

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.26 (dd, 1 H, 11-H), 6.28-6.15 (m, 2 H, 10-H, 9-H), 4.30 (s, 2 H, 7-H₂), 3.43 (t, 2 H, 1-H₂), 3.33 (t, 2 H, 6-H₂), 1.55-1.40 (m, 4 H, 5-H₂, 2-H₂), 1.31-1.20 (m, 4 H, 4-H₂, 3-H₂).

EI-MS: *m/z* [%] = 179 (15, [M]⁺), 110 (100, [C₅H₄NO₂]⁺), 98 (15, [C₆H₁₂N]⁺), 83 (12, [C₆H₁₁]⁺), 55 (11, [C₄H₇]⁺), 41 (21, [C₃H₅]⁺).

EI-HR-MS: *m/z* = ber.: 179.0941 (C₁₀H₁₃NO₂)
gef.: 179.0940

6.3.7.4. Darstellung von 2-(6-Bromhexyloxy)-methylfuran 322



Exp.-Nr.: CHS-JH-06

Durchführung nach AAV 9:

Einwaagen:

Furfurylalkohol: 25.00 g (254.84 mmol, 1.00 Äq.)

1,6-Dibromhexan: 192.74 g (790.01 mmol, 3.10 Äq.)

KOH: 302.78 g (4.59 mol, 18.00 Äq.)

Tetrabutylammoniumbromid: 1.64 g (5.10 mmol, 0.02 Äq.)

n-Hexan: 250 ml

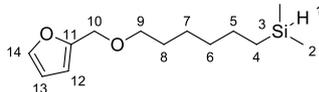
Ausbeute: 48.25 g (184.76 mmol, 72.5 %)

Sdp.(1 mbar): 123 °C

R_f (PE/EE = 1:3): 0.61

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.40 (dd, 1 H, 11-H), 6.34-6.29 (m, 2 H, 10-H, 9-H), 4.43 (s, 2 H, 7-H₂), 3.46 (t, 2 H, 1-H₂), 3.39 (t, 2 H, 6-H₂), 1.90-1.80 (m, 2 H, 2-H₂), 1.65-1.56 (m, 2 H, 5-H₂), 1.51-1.30 (m, 4 H, 4-H₂, 3-H₂).

6.3.7.5. Darstellung von (6-(Furan-2-ylmethoxy)hexyl)dimethylsilan 323



Exp.-Nr.: CHS-273

Es werden unter Inertbedingungen 4.37 g (180.00 mmol, 3.00 Äq.) Magnesium vorgelegt und mit 100 ml abs. Et₂O versetzt. Dann werden 15.67 g (60.00 mmol, 1.00 Äq.) 2-(6-Bromhexyloxy)-methylfuran verdünnt mit 500 ml abs. Et₂O langsam zugetropft, sodass die Reaktionslösung gelinde siedet. Die GRIGNARD-Lösung wird nach der Zugabe für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. In einem weiteren Kolben werden 6.81 g (72.00 mmol, 1.20 Äq.) Dimethylchlorsilan mit 100 ml abs. Et₂O verdünnt und auf 0 °C abgekühlt. Die GRIGNARD-Lösung wird langsam zugetropft und nach der Zugabe wird für 3 h bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wird bei gleicher Temperatur die Reaktionsmischung mit 200 ml ges. Ammoniumchloridlösung versetzt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels Vakuumdestillation aufgereinigt.

Ausbeute: 14.43 g (60.00 mmol, quant.)

Sdp.(2 mbar): 108-110 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.40 (dd, 1 H, 14-H), 6.34-6.32 (m, 1 H, 13-H), 6.31-6.28 (m, 1 H, 12-H), 4.43 (s, 2 H, 10-H₂), 3.82 (m, 1 H, 1-Si-H), 3.45 (t, 2 H, 9-H₂, *J* = 6.7 Hz), 1.64-1.50 (m, 2 H, 8-H₂), 1.41-1.25 (m, 6 H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂), 0.62-0.52 (m, 2 H, 4-H₂), 0.05 (d, 6 H, 2-H₃).

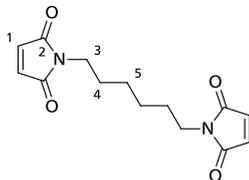
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 152.3 (11-C), 142.7 (14-C), 110.3 (12-C), 109.0 (13-C), 70.5 (9-C), 64.8 (10-C), 33.0 (5-C), 29.6 (8-C), 25.9, 24.4 (6-C, 7-C), 14.2 (4-C), -4.3 (2-C)

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -13.1 (3-Si).

EI-MS: m/z [%] = 240 (2, [M]⁺), 143 (8, [C₈H₁₉Si]⁺), 81 (100, [C₅H₅O]⁺).

ESI-HR-MS: m/z = ber.: 255.1411 (C₁₃H₂₃O₃Si)
gef.: 255.1408

6.3.7.6. Darstellung von 1,6-Bismaleimidhexan 244



Exp.-Nr.: CHS-038

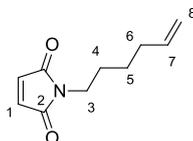
Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[167] werden 14,53 g (125.00 mmol, 1.00 Äq.) 1,6-Diaminohexan zu einer Lösung von 24.51 g (250.00 mmol, 2.00 Äq.) Maleinsäureanhydrid in 75 ml abs. DMF gegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich stark und färbt sich gelb. Es wird für 30 Minuten bei 90 °C gerührt. Danach werden 47.26 ml (500.00 mmol, 4.00 Äq.) Essigsäureanhydrid, 6.85 ml (49.41 mmol, 0.40 Äq.) frisch destilliertes Triethylamin und 0.25 g (1.00 mmol, 0.8 mol-%) Ni(ac)₂ · 4 H₂O hinzugefügt. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelbraun und wird für weitere 30 Minuten bei 90 °C gerührt. Danach wird die Reaktion auf 1 l Eis-Wasser-Gemisch gegeben und für 10 Minuten gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit 0.5 l dest. Wasser gewaschen. Danach wird der Niederschlag in 1 l dest. Wasser suspendiert und 1 h gerührt. Der Niederschlag wird wieder abfiltriert und zweimal mit 0.5 l dest. Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird getrocknet und aus EE umkristallisiert. Das Produkt wird als beige Kristalle erhalten.

Ausbeute: 16.28 g (58.92 mmol, 47.1 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 6.66 (s, 4 H, 1-H), 3.47 (t, 4 H, 3-H₂), 1.58-1.52 (m, 4 H, 4-H₂), 1.33-1.23 (m, 4 H, 5-H₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 170.9 (2-C), 134,2 (1-C), 37.8 (3-C), 28.4 (4-C), 26,3 (5-C).

6.3.7.7. Darstellung von 1-(Hex-5-en-1-yl)-1H-pyrrol-2,5-dion 282



Exp.-Nr.: CHS-DB-10

Durchführung nach AAV 8:

Einwaagen:

5-Hexen-1-ol: 9.43 ml (78.53 mmol, 1.10 Äq.)

Maleimid: 7.00 g (71.39 mmol, 1.00 Äq.)

Neopentylalkohol: 3.15 g (35.70 mmol, 0.50 Äq.)

Triphenylphosphan: 19.30 g (71.39 mmol, 1.00 Äq.)

Azodicarbonyldiisopropylester: 14.91 ml (71.39 mmol, 1.00 Äq.)

abs. THF: 300 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 15:1

Ausbeute: 8.79 g (49.02 mmol, 68.7 %)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 6.83 (s, 2 H, 1-H), 5.77 (m, 1 H, 7-H), 4.98 (dd, 1 H, 8-H_{trans}), 4.90 (dd, 1 H, 8-H_{cis}), 3.46 (t, 2 H, 3-H), 1.56 (m, 2 H, 6-H), 1.36 (m, 2 H, 5-H).

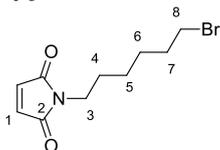
³J_{7,8-trans} = 17.1 Hz ³J_{7,8-cis} = 10.1 Hz ²J₈ = 2.0 Hz

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ [ppm] = 206.0 (C-2), 139.3 (C-7), 135.1 (C-1), 115.1 (C-8), 38.0 (C-3), 33.9 (C-6), 28.7 (C-4), 26.8 (C-5).

EI-MS: m/z [%] = 179 (15, [M]⁺), 110 (100, [C₅H₄NO₂]⁺), 98 (15, [C₆H₁₂N]⁺), 83 (12, [C₆H₁₁]⁺), 55 (11, [C₄H₇]⁺), 41 (21, [C₃H₅]⁺).

EI-HR-MS: m/z = ber.: 179.0941 (C₁₀H₁₃NO₂)
gef.: 179.0940

6.3.7.8. Darstellung von 1-(6-bromohexyl)-1H-pyrrol-2,5-dion 362



Exp.-Nr.: CHS-DB-11

Durchführung nach AAV 8:

Einwaagen:

6-Bromhexan-1-ol: 14.22 g (78.53 mmol, 1.10 Äq.)

Maleimid: 7.00 g (71.39 mmol, 1.00 Äq.)

Neopentylalkohol: 3.15 g (35.70 mmol, 0.50 Äq.)

Triphenylphosphan: 19.30 g (71.39 mmol, 1.00 Äq.)

Azodicabonsäurediisopropylester: 14.91 ml (71.39 mmol, 1.00 Äq.)

abs. THF: 300 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 15:1

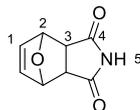
Ausbeute: 9.30 g (35.75 mmol, 50.1 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 6.84 (s, 2 H, 1-H), 3.47 (m, 4 H, 3-H, 8-H), 1.56 (m, 2 H, 4-H), 1.33 (m, 2 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 206.0 (C-2), 135.1 (C-1), 38.0 (C-3), 34.6 (C-8), 33.5 (C-7), 29.0 (C-4), 28.3 (C-5), 26.5 (C-6).

EI-MS: m/z [%] = 259 (43, $[\text{M}]^+$), 180 (20, $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_2]^+$), 110 (100, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_2]^+$), 98 (15, $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}]^+$).

6.3.7.9. Darstellung eines Furan-geschützten Maleimids 351



Exp.-Nr.: CHS-329, CHS-JH-05

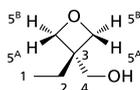
Nach einer Literaturvorschrift^[180] werden 10.00 g (103.02 mmol, 1.00 Äq.) Maleimid und 14.03 g (206.03 mmol, 2.00 Äq.) Furan in 250 ml Toluol gelöst. Der Kolben wird mit einem Glasstopfen und einer Gabelklemme fest verschlossen. Die Reaktionsmischung wird für 20 h bei 90 °C gerührt. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und dreimal mit 25 ml Toluol gewaschen. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 14.06 g (85.12 mmol, 82.6 %)

R_f (PE/EE = 1:3): 0.31

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 11.12 (bs, 1 H, 5-NH), 6.53 (s, 2 H, 1-H), 5.11 (s, 2 H, 2-H), 2.85 (s, 2 H, 3-H).

6.3.7.10. Darstellung von (3-Ethylloxetan-3-yl)methanol 241



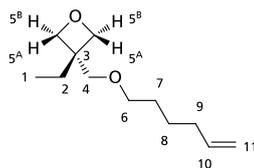
Exp.-Nr.: CHS-051

Nach einer Literaturvorschrift^[208] werden 107.20 g (0.78 mol, 1.00 Äq.) 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-propan, 97.73 ml (0.78 mol, 1.00 Äq.) Diethylcarbonat, 0.20 g (3.56 mmol) Kaliumhydroxid sowie 8.00 ml abs. Ethanol für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird mittels Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit erhalten (Sdp. (1 mbar): 90 °C).

Ausbeute: 53.55 g (0.46 mol, 58.9 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 4.40 (d, 2 H, 5^A- oder 5^B-H), 4.33 (d, 2 H, 5^A- oder 5^B-H), 3.64 (m, 2 H, 4-H₂), 3.42 (bs, 1 H, -OH), 1.66 (q, 2 H, 2-H₂), 0.83 (t, 3 H, 1-H₃).

6.3.7.11. Darstellung von 3-(Hex-5-en-1-yloxymethyl)-3-ethyloxetan 238



Exp.-Nr.: CHS-068, CHS-069

Durchführung nach AAV 9

Einwaagen:

(3-Ethyloxetan-3-yl)methanol: 15.00 g (129.13 mmol, 1.00 Äq.)

1-Bromhex-5-en: 25.27 g (154.96 mmol, 1.20 Äq.)

KOH: 130.42 g (2.32 mol, 18.00 Äq.)

Tetrabutylammoniumbromid: 0.83 g (2.58 mmol, 0.02 Äq.)

n-Hexan: 100 ml

Sdp.(1 mbar): 76 °C

Ausbeute: 22.04 g (111,14 mmol, 86.0 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.82-5.73 (m, 1 H, 10-H), 5.00-4.95 (dd, 1 H, 11-H_{trans}), 4.93-4.89 (dd, 1 H, 11-H_{cis}), 4.42 (d, 2 H, 5^A- oder 5^B-H), 4.34 (d, 2 H, 5^A- oder 5^B-H), 3.50 (s, 2 H, 4-H₂), 3.43 (t, 2 H, 6-H₂), 2.05 (q, 2 H, 9-H₂), 1.72 (q, 2 H, 2-H₂), 1.60-1.53 (m, 2 H, 7-H₂), 0.86 (t, 3 H, 1-H₃).

³J_{10,11-trans} = 17.2 Hz ³J_{10,11-cis} = 10.3 Hz

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 138.7 (10-C), 114.5 (11-C), 78.6 (5-C), 73.4 (4-C), 71.4 (6-C), 43.4 (3-C), 33.5 (9-C), 29.0 (7-C), 26.8 (2-C), 25.5 (8-C), 8.2 (1-C).

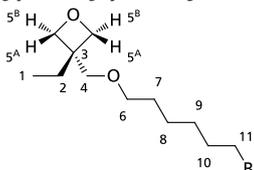
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2932 (C-H, st, Alkane), 2861 (CH₂-O, st, Ether), 1592(C=C, st, Alkene), 980 (C-O-C, st as, Oxetane), 909, 828 (=CH, δ oop, Alkene).

EI-MS: *m/z* [%] = 198 (3, [M]⁺), 83 (45, [C₆H₁₁]⁺), 69 (40, [C₅H₉]⁺) 55 (100, [C₃H₃O]⁺), 41 (85, [C₃H₅]⁺).

EA: ber.: C: 72.68 H: 11.18 N: 0

gef.: C: 63.26 H: 10.14 N: 0

6.3.7.12. Darstellung von 3-((6-Bromhexyloxy)methyl)-3-ethyloxetan 324



Exp.-Nr.: CHS-DB-21

Durchführung nach AAV 9

Einwaagen:

(3-Ethyloxetan-3-yl)methanol: 30.00 g (258.27 mmol, 1.00 Äq.)

1,6-Dibromhexan: 195.33 g (800.63 mmol, 3.10 Äq.)

KOH: 306.85 g (4.65 mol, 18.00 Äq.)

Tetrabutylammoniumbromid: 1.67 g (5.17 mmol, 0.02 Äq.)

n-Hexan: 300 ml

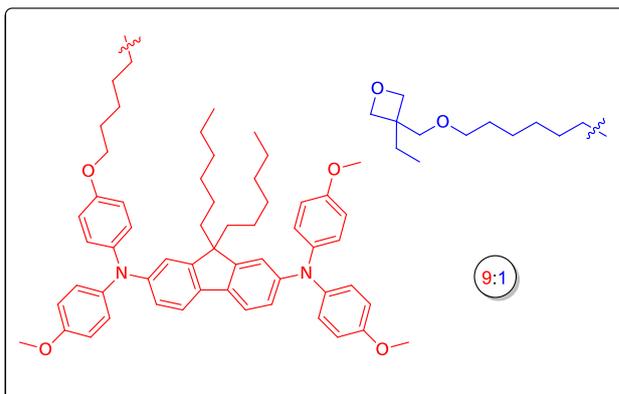
Sdp.(1 mbar): 130 °C

Ausbeute: 58.21 g (208.48 mmol, 80.7 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.45 (d, 2 H, 5^A- oder 5^B-H), 4.38 (d, 2 H, 5^A- oder 5^B-H), 3.53 (s, 2 H, 4-H₂), 3.46 (t, 2 H, 11-H₂), 3.41 (t, 2 H, 6-H₂), 1.87 (q, 2 H, 10-H₂), 1.74 (q, 2 H, 2-H₂), 1.60 (q, 2 H, 7-H₂), 1.60 (q, 2 H, 7-H₂), 1.51-1.36 (m, 4 H, 8-H₂m 9-H₂), 0.86 (t, 3 H, 1-H₃).

6.3.8. Funktionalisierte Polymethylhydrosiloxane

6.3.8.1. Darstellung *poly-201-co-238*



Exp.-Nr.: CHS-198

Durchführung nach AAV 10:

Einwaagen:

Polymethylhydrosiloxan: 200 mg (3.32 mmol (Si-H), 1.00 Äq.)

Vinyl funkt. Fluoren **201**: 2.24 g (2.66 mmol, 0.8 Äq.)

Vinyl funkt. Oxetan **238**: 131 mg (0.66 mmol, 0.2 Äq.)

Karstedt-Katalysator (0.1 M in Xylol): 133 μl (13.3 μmol , 0.4 mol-%)

Natriumacetat: 50 mg (0.61 mmol)

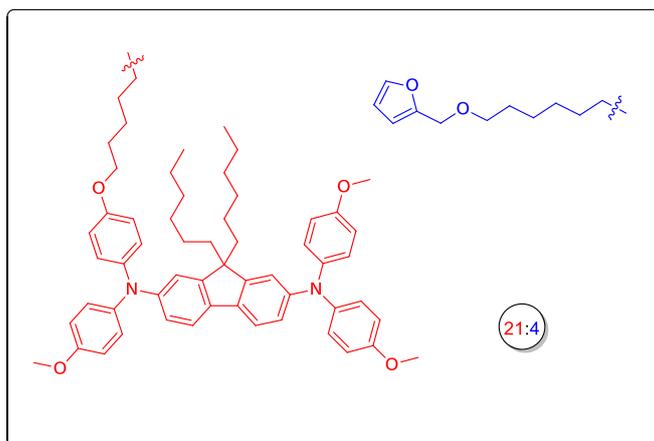
Butylhydroxytoluol: 50 mg (0.23 mmol)

abs. Toluol: 25 ml

Ausbeute: 2.14 g (83 %)

Endgruppenanalyse ($^1\text{H-NMR}$): $n+m = \text{ca. } 10$ $M_n = 8553 \text{ g/mol}$

6.3.8.2. Darstellung *poly-201-co-242*



Exp.-Nr.: CHS-158

Durchführung nach AAV 10:

Einwaagen:

Polymethylhydrosiloxan: 200 mg (3.32 mmol (Si-H), 1.00 Äq.)

Vinyl funkt. Fluoren **201**: 2.25 g (2.66 mmol, 0.8 Äq.)

Vinyl funkt. Furfuryl **242**: 121 mg (0.67 mmol, 0.2 Äq.)

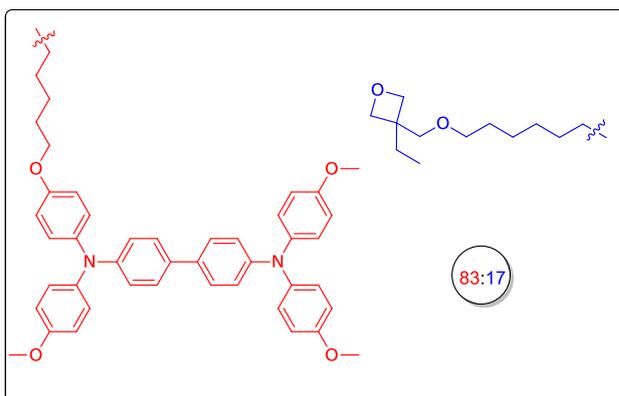
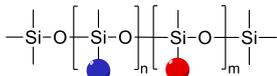
Karstedt-Katalysator (0.1 M in Xylol): 145 μ l (14.6 μ mol, 0.4 mol-%)

abs. Toluol: 25 ml

Ausbeute: 2.14 g (83 %)

Endgruppenanalyse ($^1\text{H-NMR}$): $n+m = \text{ca. } 19-20$ $M_n = 15708 \text{ g/mol}$

6.3.8.3. Darstellung *poly-202-co-238*



Exp.-Nr.: CHS-200

Durchführung nach AAV 10:

Einwaagen:

Polymethylhydrosiloxan: 200 mg (3.32 mmol (Si-H), 1.00 Äq.)

Vinyl funkt. TPD **202**: 1.76 g (2.66 mmol, 0.8 Äq.)

Vinyl funkt. Oxetan **238**: 132 mg (0.67 mmol, 0.2 Äq.)

Karstedt-Katalysator (0.1 M in Xylol): 133 μ l (13.3 μ mol, 0.4 mol-%)

Natriumacetat: 50 mg (0.61 mmol)

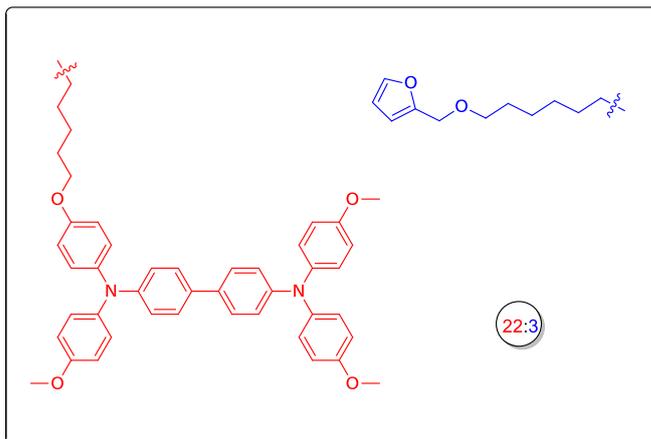
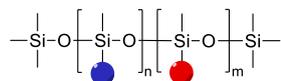
Butylhydroxytoluol: 50 mg (0.23 mmol)

abs. Toluol: 25 ml

Ausbeute: 1.62 g (77 %)

Endgruppenanalyse ($^1\text{H-NMR}$): $n+m = \text{ca. } 15$ $M_n = 9822 \text{ g/mol}$

6.3.8.4. Darstellung *poly-202-co-242*



Exp.-Nr.: CHS-148

Durchführung nach AAV 10:

Einwaagen:

Polymethylhydrosiloxan: 297 mg (4.94 mmol (Si-H), 1.00 Äq.)

Vinyl funkt. TPD **202**: 2.81 g (2.66 mmol, 0.8 Äq.)

Vinyl funkt. Furfuryl **242**: 135 mg (0.67 mmol, 0.2 Äq.)

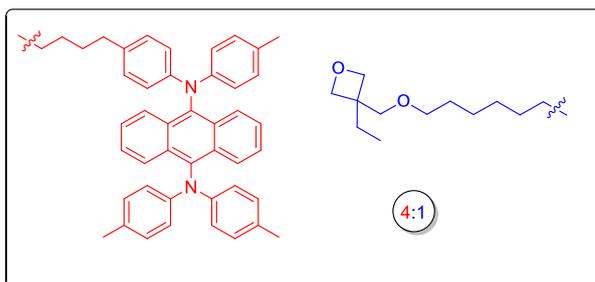
Karstedt-Katalysator (0.1 M in Xylol): 195 μl (19.5 μmol , 0.4 mol-%)

abs. Toluol: 25 ml

Ausbeute: 2.66 g (82 %)

Endgruppenanalyse ($^1\text{H-NMR}$): $n+m = \text{ca. } 16$ $M_n = 10803 \text{ g/mol}$

6.3.8.5. Darstellung *poly-217-co-238*



Exp.-Nr.: CHS-290

Durchführung nach AAV 10:

Einwaagen:

Polymethylhydrosiloxan: 200 mg (3.32 mmol (Si-H), 1.00 Äq.)

Vinyl funkt. Anthracen **217**: 1.59g (2.62 mmol, 0.79 Äq.)

Vinyl funkt. Oxetan **238**: 190 mg (0.67 mmol, 0.29 Äq.)

Karstedt-Katalysator (0.1 M in Xylol): 133 μl (13.3 μmol , 0.4 mol-%)

Natriumacetat: 50 mg (0.61 mmol)

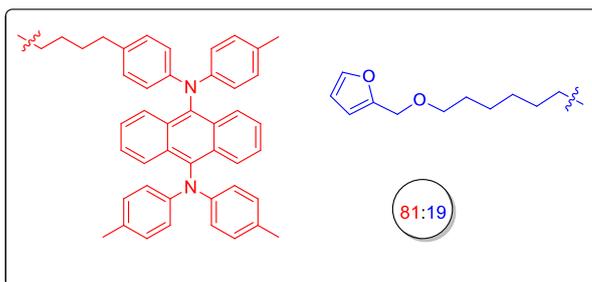
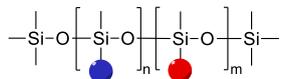
Butylhydroxytoluol: 50 mg (0.23 mmol)

abs. Toluol: 25 ml

Ausbeute: 1.21 g (67 %)

Endgruppenanalyse ($^1\text{H-NMR}$): $n+m = \text{ca. } 7$ $M_n = 5444 \text{ g/mol}$

6.3.8.6. Darstellung *poly-217-co-242*



Exp.-Nr.: CHS-289

Durchführung nach AAV 10:

Einwaagen:

Polymethylhydrosiloxan: 200 mg (3.33 mmol (Si-H), 1.00 Äq.)

Vinyl funkt. Anthracen **217**: 1.59 g (2.66 mmol, 0.79 Äq.)

Vinyl funkt. Furfuryl **242**: 135 mg (0.67 mmol, 0.26 Äq.)

Karstedt-Katalysator (0.1 M in Xylol): 133 μl (13.3 μmol , 0.4 mol-%)

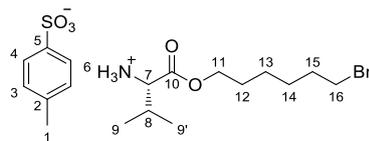
abs. Toluol: 25 ml

Ausbeute: 1.50 g (77 %)

Endgruppenanalyse ($^1\text{H-NMR}$): $n+m = \text{ca. } 9$ $M_n = 5450 \text{ g/mol}$

6.3.9. Isonitrilmonomere

6.3.9.1. Darstellung von L-Valin-(6-bromhexyl)ester-Hydrotosylat 343



Exp.-Nr.: CHS-JH-04

Es werden 15.00 g (128.04 mmol, 1.00 Äq.) L-Valin, 22.03 g (121.64 mmol, 0.95 Äq.) 6-Bromhexan-1-ol und 26.79 g (140.85 mmol, 1.10 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 600 ml Toluol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für 96 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung über Nacht im Gefrierschrank aufbewahrt. Dabei fällt ein gelbbrauner Feststoff aus. Das Rohprodukt wird aus Petrolether und Essigester umkristallisiert (PE/EE = 1:2). Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 46.25 g (102.23 mmol, 79.8 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.19 (bs, 3 H, 5-NH₃⁺), 7.75 (d, 2 H, 4-H₂), 7.15 (d, 2 H, 3-H₂), 4.09 (t, 2 H, 11-H₂), 3.86 (d, 1 H, 7-H), 3.36 (t, 2 H, 16-H₂), 2.36 (s, 3 H, 1-H₃), 2.24 (m, 1 H, 8-H), 1.80 (m, 2 H, 12-H₂), 1.59 (m, 2 H, 15-H₂), 1.35 (m, 4 H, 13-H₂, 14-H₂), 0.99 (d, 3 H, 9-H₃ oder 9'-H₃), 0.96 (d, 3 H, 9-H₃ oder 9'-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 168.6 (10-C), 141.5 (5-C), 140.2 (2-C), 128.7 (3-C), 126.0 (4-C), 65.9 (11-C), 58.3 (7-C), 33.5 (16-C), 32.4 (12-C), 29.6 (7-C), 28.0 (15-C), 27.6 (13-C), 24.9 (14-C), 21.2 (1-C), 18.2, 17.5 (9-C, 9'-C).

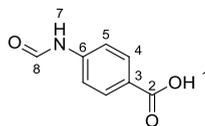
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2938 (C-H, st, Alkane), 1744 (C=O, st, Ester), 1225 (C-O, st, Ester), 1123 (-SO₃H, Sulfonsäure), 683 (C-Br, st).

ESI-MS: m/z [%] = 280 ([C₁₁H₂₃BrNO₂], 171 ([C₇H₇O₃S]).

EA: ber.: C: 47.79 H: 6.68 N: 3.10
gef.: C: 47.92 H: 6.71 N: 3.03

ORD (c = 1.0, CHCl₃, 20 °C): $[\alpha]_{589} = -1.5^\circ$ $[\alpha]_{579} = +17.0^\circ$ $[\alpha]_{546} = +27.0^\circ$
 $[\alpha]_{436} = +48.5^\circ$ $[\alpha]_{405} = +36.0^\circ$ $[\alpha]_{365} = +62.0^\circ$

6.3.9.2. Darstellung von 4-Formamidobenzoesäure 334



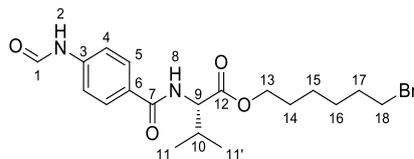
Exp.-Nr.: CHS-JH-01

Es werden 30.00 g (218.76 mmol, 1.00 Äq.) 4-Aminobenzoesäure zusammen mit 158.98 g (3.28 mol, 15.00 Äq.) Ameisensäure in einen Kolben gegeben und mit einer Gabelklemme sowie Glasstopfen fest verschlossen. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren für 66 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Reaktionsansatz für 1 h im Gefrierschrank aufbewahrt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit dest. Wasser und DCM gewaschen. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 34.74 g (210.36 mmol, 96.2 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 12.76 (bs, 1 H, 1-CO₂H), 10.50 (s, 0.74 H, 7-N-H_{cis}), 10.43 (d, 0.26 H, 7-N-H_{trans}), 8.95 (d, 0.25 H, 8-H_{trans}), 8.34 (s, 0.75 H, 8-H_{cis}), 7.91 (d, 2 H, 4-H₂), 7.69 (d, 1.48 H, 5-H_{cis}), 7.29 (d, 0.52 H, 5-H_{trans}).

6.3.9.3. Darstellung von *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Valin-(6-bromhexyl)ester 344



Exp.-Nr.: CHS-JH-09

Es werden 8.00 g (48.44 mmol, 1.00 Äq.) 4-Formamidobenzoesäure unter Inertbedingungen in einem Schlenkcolben in 320 ml abs. DCM gelöst. Diese Reaktionslösung wird auf 0 °C abgekühlt und es werden 0.59 g (4.84 mmol, 0.1 Äq.) 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) und 11.14 g (58.13 mmol, 1.20 Äq.) 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) zugegeben. Die Reaktion wird für 30 Minuten bei 0 °C gerührt und im Anschluss werden 9.80 g (96.88 mmol, 2.00 Äq.) 4-Methylmorpholin (NMM) und 21.91 g (48.44 mmol, 1.00 Äq.) L-Valin-(6-Bromhexyl)ester-Hydrotosylat zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC) wird mit DCM verdünnt und die organische Phase mit dest. Wasser, 1 M HCl und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt wird aus Petrolether und Dichlormethan umkristallisiert (PE/DCM = 1:1).

Ausbeute: 17.52 g (41.00 mmol, 84.6 %)

R_f (PE/EE = 1:5): 0.37

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.80 (d, 0.36 H, 1-H_{trans}), 8.40 (s, 0.64 H, 1-H_{cis}), 8.16 (d, 0.36 H, 2-N-H_{trans}), 7.80 (m, 2.64 H, 2-N-H_{cis}, 5-H), 7.64 (d, 1.30 H, 4-H_{cis}), 7.14 (d, 0.70 H, 4-H_{trans}), 6.64 (d, 1 H, 8-N-H), 4.74 (m, 1 H, 9-H), 4.17 (m, 2 H, 13-H₂), 3.39 (t, 2 H, 18-H₂), 2.26-2.30 (m, 1 H, 10-H), 1.85 (m, 2 H, 14-H₂), 1.70 (m, 2 H, 17-H₂), 1.35-1.50 (m, 4 H, 15-H₂, 16-H₂), 1.01 (d, 3 H, 11-H₃ oder 11'-H₃), 0.99 (d, 3 H, 11-H₃ oder 11'-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172.4 (C-12), 166.8 (7-C_{cis}), 166.4 (7-C_{trans}), 161.8 (1-C_{trans}), 159.2 (1-C_{cis}), 140.3 (3-C_{cis}), 140.1 (3-C_{trans}), 130.7 (6-C_{trans}), 130.2 (6-C_{cis}), 129.1 (5-C_{trans}), 128.4 (5-C_{cis}), 119.6 (4-C_{cis}), 117.9 (4-C_{trans}), 65.5 (13-C), 57.7 (9-C), 33.7 (18-C), 32.7 (14-C), 31.8 (10-C), 28.6 (17-C), 27.8, 25.3 (15-C, 16-C), 19.2, 18.2 (11-C, 11'-C).

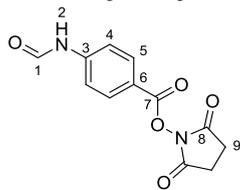
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3349 (N-H, st, Amide), 2935 (C-H, st, Alkane), 1726 (C=O, st, Amide), 1630 (N-H, δ , Amide), 1501 (N-C=O, st sy, Amide), 1242 (C-O, st, Ester), 851 (*p*-subst. Aromat), 625 (C-Br, st).

EL-MS: *m/z* [%] = 428 (1, [M]⁺), 384 (2, [C₁₈H₂₆BrNO₃]⁺), 219 (31, [C₁₂H₁₂N₂O₂]⁺), 164 (33, [C₈H₈N₂O₂]⁺), 148 (100, C₈H₆NO₂]⁺).

EA: ber.: C: 53.40 H: 6.37 N: 6.56
gef.: C: 53.61 H: 6.34 N: 6.49

ORD (c = 1.0, CHCl₃, 20 °C):
[α]₅₈₉ = +32.5° [α]₅₇₉ = +53.0° [α]₅₄₆ = +67.5°
[α]₄₃₆ = +122.5° [α]₄₀₅ = +131.5° [α]₃₆₅ = +164.5°

6.3.9.4. Darstellung des 4-Formamidobenzoensäure-Hydroxysuccinimidaktivesters 356



Exp.-Nr.: CHS-373

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[209] werden 35.22 g (0.21 mol, 1.00 Äq.) 4-Formamidobenzoensäure und 24.54 g (0.21 mol, 1.00 Äq.) *N*-Hydroxysuccinimid in 164 ml DMF gelöst. Dazu werden 40.91 g (0.26 mol, 1.20 Äq.) EDC · HCl gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 68 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion beendet ist (DC), wird die Reaktionsmischung in 850 ml dest. Wasser gegeben. Dabei fällt das Produkt als weißer Feststoff aus und wird abfiltriert sowie getrocknet im Vakuum.

Ausbeute: 44.38 g (169.24 mmol, 79.4 %)

Smp.: 181.0 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 10.76 (s, 0.7 H, 1-H_{cis}); 10.64 (d, 0.3 H, 1-H_{trans}), 9.07 (d, 0.3 H, 2-H_{trans}); 8.40 (s, 0.7 H, 2-H_{cis}). 8.08 (m, 2 H, 5-H); 7.84 (d, 1.4 H, 4-H_{cis}); 7.145 (d, 0.5 H, 4-H_{trans}); 2.90 (s, 4 H, 9-H).

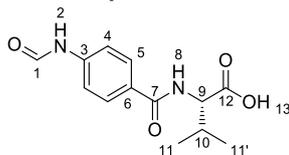
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 170.3 (C-8), 162.6 (C-1_{trans}), 161.1 (C-1_{cis}), 160.4 (C-7), 144.9 (C-3_{trans}), 144.2 (C-3_{cis}), 131.8 (C-5_{trans}), 131.5 (C-5_{cis}), 119.0 (C-4_{cis}), 118.7 (C-4_{trans}), 116.7 (C-6), 25.4 (C-9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1725 (C=O, st, Amide/Ester), 1207 (ar C-H, δ ip).

EI-MS: m/z [%] = 262 (2, [M]⁺), 165 (2, [C₈H₇NO₃]⁺), 148 (100, [C₉H₈O₂]⁺).

EA: ber.: C: 54.97 H: 3.84 N: 10.68
gef.: C: 55.33 H: 3.89 N: 10.63

6.3.9.5. Darstellung von *N*-(4-Formamidobenzamid)-L-Valin 357



Exp.-Nr.: CHS-JH-03

Es werden 16.00 g (61.02 mmol, 1.00 Äq.) des 4-Formamidobenzoesäure-Hydroxysuccinimidaktivesters und 7.15 g (61.02 mmol, 1.00 Äq.) L-Valin in 130.30 ml eines Lösemittelgemisches aus Ethanol, Dichlormethan und dest. Wasser (EtOH/DCM/H₂O = 5:3:1) vorgelegt. Dazu werden bei Raumtemperatur 7.10 g (70.17 mmol, 1.15 Äq.) Triethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC) wird die Reaktionslösung abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in dest. Wasser aufgenommen und mit 1 M HCl angesäuert bis ein pH-Wert von 2 erreicht ist. Der ausgefallene Fest wird abfiltriert und mit dest. Wasser und DCM gewaschen. Durch Codestillation mit Toluol wird das Wasser entfernt und es bleibt ein weißes Pulver zurück.

Ausbeute: 13.05 g (49.00 mmol, 87.0 %)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 12.59 (bs, 1 H, 13-CO₂H), 10.39 (bs, 0.75 H, 2-N-H_{cis}), 10.31 (d, 0.25 H, 2-N-H_{trans}), .8.93 (d, 0.25 H, 1-H_{trans}), 8.32 (s, 0.75 H, 1-H_{cis}), 8.24 (d, 1 H, 8-N-H), 7.86 (d, 2 H, 5-H), 7.66 (d, 1.50 H, 4-H_{cis}), 7.26 (d, 0.50 H, 4-H_{trans}), 4.28 (t, 1 H, 9-H), 2.17 (m, 1 H, 10-H), 0.98 (t, 6 H, 11-H₃, 11'-H₃).

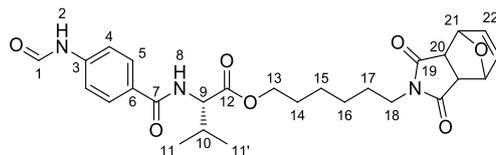
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 173.1 (12-C), 166.2 (7-C), 162.5 (1-C_{trans}), 159.9 (1-C_{cis}), 141.1 (3-C_{trans}), 140.8 (3-C_{cis}), 129.1 (5-C_{trans}), 129.0 (6-C), 128.6 (5-C_{cis}), 118.3 (4-C_{cis}), 116.3 (4-C_{trans}), 58.3 (9-C), 29.5 (10-C), 19.3, 18.8 (11-C, 11'-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3500 (N-H, st, Amide), 2972 (C-H, st, Alkane), 1713 (C=O, st, Amide/Carbonsäuren), 1647 (N-H, δ , Amide), 1598 (ar C-C, Aromaten), 1535 (N-C=O, st sy, Amide), 853 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: *m/z* [%] = 264 (3, [M]⁺), 246 (4, [C₁₃H₁₄N₂O₃]⁺), 204 (15, [C₁₁H₁₂N₂O₂]⁺), 164 (37, [C₈H₈N₂O₂]⁺), 148 (100, C₈H₆NO₂]⁺), 105 (23, [C₇H₅O]⁺), 65 (23, [C₅H₅]⁺).

EA: ber.: C: 59.08 H: 6.10 N: 10.60
gef.: C: 55.71 H: 6.05 N: 9.93

6.3.9.6. Darstellung des geschützten Maleimid-L-Valin-Formamids 352



Exp.-Nr.: CHS-334, CHS-333, CHS-JH-13

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[180] werden 12.50 g (29.25 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Valin-(6-bromhexyl)ester, 5.80 g (35.10 mmol, 1.20 Äq.) furan-geschütztes Maleimid **351** und 8.09 g (58.50 mmol, 2.00 Äq.) Kaliumcarbonat in 144.40 ml DMF suspendiert. Die Reaktionsmischung wird auf 50 °C erwärmt und für 18 h gerührt. Das überschüssige Kaliumcarbonat wird nach beendeter Reaktion (DC) abfiltriert und der Filterkuchen wird mit Ethylacetat nachgewaschen. Das Filtrat wird dreimal mit dest. Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung weiter eingesetzt.

Ausbeute: 14.96 g (29.25 mmol, 100 %)

R_f (PE/EE = 1:6): 0.15

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.80 (d, 0.35 H, 1-H_{trans}), 8.40 (s, 0.65 H, 1-H_{cis}), 8.00 (d, 0.35 H, 2-N-H_{trans}), 7.80 (m, 2.65 H, 2-N-H_{cis}, 5-H₂), 7.63 (d, 1.30 H, 4-H_{cis}), 7.14 (d, 0.70 H, 4-H_{trans}), 6.65 (d, 1 H, 8-N-H), 6.49 (s, 2 H, 22-H), 5.25 (s, 2 H, 21-H), 4.72 (m, 1 H, 9-H), 4.17 (m, 2 H, 13-H₂), 3.45 (t, 2 H, 18-H₂), 2.82 (s, 2 H, 20-H), 2.26-2.30 (m, 1 H, 10-H), 1.85 (m, 2 H, 14-H₂), 1.70 (m, 2 H, 17-H₂), 1.35-1.50 (m, 4 H, 15-H₂, 16-H₂), 1.01 (d, 3 H, 11-H₃ oder 11'-H₃), 0.99 (d, 3 H, 11-H₃ oder 11'-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 176.4 (19-C), 172.3 (12-C), 166.7 (7-C_{cis}), 166.3 (7-C_{trans}), 161.7 (1-C_{trans}), 159.1 (1-C_{cis}), 140.2 (3-C_{cis}), 140.0 (3-C_{trans}), 136.7 (22-C), 130.8 (6-C_{trans}), 130.3 (6-C_{cis}), 129.1 (5-C_{trans}), 128.4 (5-C_{cis}), 119.6 (4-C_{cis}), 117.8 (4-C_{trans}), 81.1 (21-C), 65.4 (13-C), 57.7 (9-C), 47.5 (20-C), 38.8 (18-C), 31.8 (10-C), 28.6 (17-C), 27.5 (14-C), 26.3, 25.5 (15-C, 16-C), 19.2, 18.1 (11-C, 11'-C).

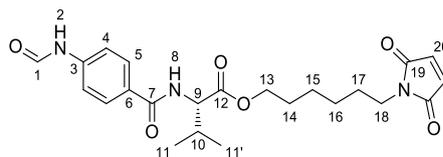
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3349 (N-H, st, Amide), 2938 (C-H, st, Alkane), 1732, 1694 (C=O, st, Amide), 1635 (N-H, δ , Amide), 1513 (N-C=O, st, Amide), 1196 (C-O, st, Ester), 1181 (C-O-C, st as, CH-O-CH), 851 (*p*-subst. Aromat).

ESI-MS: m/z [%] = 512 (100, [M+H]⁺).

EA: ber.: C: 63.39 H: 6.50 N: 8.21
gef.: C: 63.08 H: 6.69 N: 8.19

ORD (c = 1.0, CHCl₃, 20 °C): $[\alpha]_{589} = +1.5^\circ$ $[\alpha]_{579} = +21.5^\circ$ $[\alpha]_{546} = +32.0^\circ$
 $[\alpha]_{436} = +58.5^\circ$ $[\alpha]_{405} = +50.5^\circ$ $[\alpha]_{365} = +83.5^\circ$

6.3.9.7. Darstellung des entschützten Maleimid-L-Valin-Formamids 353



Exp.-Nr.: CHS-JH-15

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[180] werden 14.50 g (28.34 mmol, 1.00 Äq.) des geschützten Maleimid-L-Valin-Formamids 352 in 100 ml DMF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf 100 °C unter einem Argonstrom für 17 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit dest. Wasser gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (PE/EE = 1:3). Das Produkt wird als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.67 g (21.80 mmol, 76.9 %)

R_f (PE/EE = 1:6): 0.25

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.80 (d, 0.40 H, 1-H_{trans}), 8.41 (s, 0.60 H, 1-H_{cis}), 7.92 (d, 0.40 H, 2-N-H_{trans}), 7.80 (m, 2.60 H, 2-N-H_{cis}, 5-H₂), 7.64 (d, 1.20 H, 4-H_{cis}), 7.14 (d, 0.80 H, 4-H_{trans}), 6.69 (s, 2 H, 20 H), 6.63 (d, 1 H, 8-N-H), 4.74 (m, 1 H, 9-H), 4.11 (m, 2 H, 13-H₂), 3.50 (t, 2 H, 18-H₂), 2.24-2.31 (m, 1 H, 10-H), 1.55-1.70 (m, 4 H, 14-H₂, 17-H₂), 1.30-1.45 (m, 4 H, 15-H₂, 16-H₂), 1.00 (m, 6 H, 11-H₃, 11'-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172.3 (12-C), 170.9 (19-C), 166.8 (7-C_{cis}), 166.4 (7-C_{trans}), 161.8 (1-C_{trans}), 159.2 (1-C_{cis}), 140.3 (3-C_{cis}), 140.1 (3-C_{trans}), 134.2 (20-C), 130.7 (6-C_{trans}), 130.2 (6-C_{cis}), 129.1 (5-C_{trans}), 128.4 (5-C_{cis}), 119.6 (4-C_{cis}), 117.8 (4-C_{trans}), 65.4 (13-C), 57.8 (9-C), 37.8 (18-C), 31.7 (10-C), 28.6 (14-C, 17-C), 26.4, 25.6 (15-C, 16-C), 19.2, 18.1 (11-C, 11'-C).

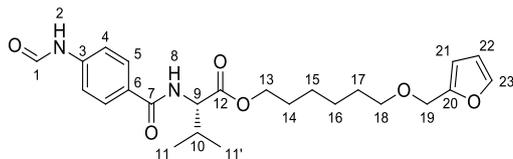
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3307 (N-H, st, Amide), 2935 (=C-H, st, Alkene), 2861 (C-H, st, Alkane), 1732 (C=O, st, Amide), 1678 (C=C, st, Alkene), 1635 (N-H, δ , Amide), 1513 (N-C=O, st sy, Amide), 1196 (C-O, st, Ester), 1179 (C-O-C, st as, CH-O-CH), 827 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: *m/z* [%] = 443 (3, [M]⁺), 219 (31, [C₁₂H₁₅N₂O₂]⁺), 164 (26, [C₈H₈N₂O₂]⁺), 148 (100, C₈H₆NO₂⁺).

EA: ber.: C: 62.29 H: 6.59 N: 9.47
gef.: C: 61.08 H: 6.89 N: 9.26

ORD (c = 1.0, CHCl₃, 20 °C): [α]₅₈₉ = +4.0° [α]₅₇₉ = +24.0° [α]₅₄₆ = +34.0°
[α]₄₃₆ = +60.0° [α]₄₀₅ = +52.5°

6.3.9.8. Darstellung des Furan substituierten Formamids 358



Exp.-Nr.: CHS-JH-12

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[210] werden 11.69 g (44.23 mmol, 1.10 Äq.) *N*-(4-Formamidobenzamid)-*L*-Valin und 19.65 g (60.31 mmol, 1.50 Äq.) Cäsiumcarbonat in 232 ml DMF suspendiert. Die Suspension wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gelöst und im Anschluss werden 10.50 g (40.21 mmol, 1.00 Äq.) 2-(6-Bromhexyloxy)-methylfuran gelöst in 38 ml DMF zu der Suspension dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC) wird die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und dreimal mit ges. NaHCO₃-Lösung und dreimal mit dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/EE = 2:3). Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.30 g (11.92 mmol, 29.7 %)

R_f (PE/EE = 1:5): 0.33

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.79 (d, 0.40 H, 1-H_{trans}), 8.38 (m, 1 H, 1-H_{cis}, 2-N-H_{trans}), 8.11 (s, 0.6 H, 2-N-H_{cis}), 7.80 (d, 0.8 H, 5-H_{trans}), 7.76 (d, 1.20 H, 5-H_{cis}), 7.62 (d, 1.20 H, 4-H_{cis}), 7.39 (d, 1 H, 23-H), 7.13 (d, 0.80 H, 4-H_{trans}), 6.69 (m, 1 H, 8-N-H), 6.34-6.29 (m, 2 H, 22-H, 21-H), 4.75 (m, 1 H, 9-H), 4.43 (s, 2 H, 19-H₂), 4.16 (m, 2 H, 13-H₂), 3.46 (t, 2 H, 18-H₂), 2.31-2.23 (m, 1 H, 10-H), 1.67-1.56 (m, 4 H, 14-H₂, 17-H₂), 1.30-1.45 (m, 4 H, 15-H₂, 16-H₂), 1.00 (m, 6 H, 11-H₃, 11'-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172.4 (12-C), 166.7 (7-C_{cis}), 166.3 (7-C_{trans}), 161.9 (1-C_{trans}), 159.3 (1-C_{cis}), 152.1 (20-C), 142.7 (23-C), 140.4 (3-C_{cis}), 140.1 (3-C_{trans}), 130.6 (6-C_{trans}), 130.0 (6-C_{cis}), 129.0 (5-C_{trans}), 128.3 (5-C_{cis}), 119.6 (4-C_{cis}), 117.7 (4-C_{trans}), 110.2 (22-C), 109.0 (21-C), 70.2 (18-C), 65.5 (13-C), 64.8 (19-C), 57.7 (9-C), 31.7 (10-C), 29.5 (17-C), 28.5 (14-C), 25.7 (15-C, 16-C), 19.1, 18.0 (11-C, 11'-C).

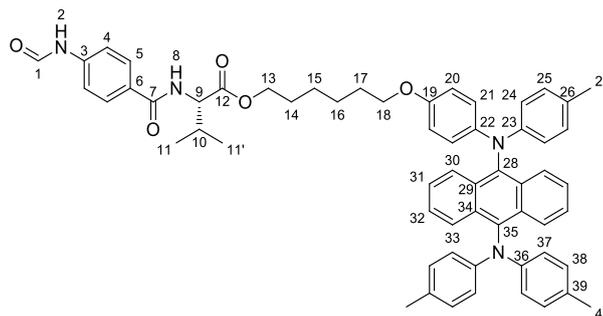
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3305 (N-H, st, Amide), 2943 (=C-H, st, Alkene), 2864 (C-H, st, Alkane), 1742 (C=O, st, Amide), 1678 (C=C, st, Alkene), 1633 (N-H, δ , Amide), 1513 (N-C=O, st sy, Amide), 1180 (C-O, st, Ester), 1141 (C-O-C, st as, CH-O-CH), 837 (*p*-subst. Aromat).

EI-MS: m/z [%] = 444. (2, [M]⁺), 265 (12, [C₁₃H₁₅N₂O₄]⁺), 164 (19, [C₈H₈N₂O₂]⁺), 148 (100, [C₈H₆NO₂]⁺), 81 (27, [C₅H₅O]⁺)

EA: ber.: C: 64.85 H: 7.26 N: 6.30
gef.: C: 64.44 H: 7.29 N: 6.15

ORD (c = 1.0, CHCl₃, 20 °C): [α]₅₈₉ = +31.0° [α]₅₇₉ = +46.5° [α]₅₄₆ = +61.0°
[α]₄₃₆ = +111.5° [α]₄₀₅ = +118.0° [α]₃₆₅ = +183.5°

6.3.9.9. Darstellung des Anthracen-L-Valin-Formamids 347



Exp.-Nr.: CHS-JH-24

Durchführung nach AAV 6:

Einwaagen:

4-((10-(Di-p-tolylamino)anthracen-9-yl)amino)phenol: 7.35 g (12.87 mmol, 1.10 Äq.)

N-(4-Formamidobenzoyl)-L-Valin-(6-bromohexyl)ester: 5.00g (11.70 mmol, 1.00 Äq.)

Kaliumcarbonat: 3.23 g (58.50 mmol, 2.00 Äq.)

DMF: 60 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 3:2

Ausbeute: 5.65 g (6.16 mmol, 52.7 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 8.80 (d, 0.38 H, 1- H_{trans}), 8.37 (s, 0.62 H, 1- H_{cis}), 8.21-8.15 (m, 4 H, 30-H, 33-H), 7.97 (d, 0.38 H, 2- $\text{N-H}_{\text{trans}}$), 7.83-7.76 (m, 2.62 H, 2- N-H_{cis} , 5-H), 7.64 (d, 1.24 H, 4- H_{cis}), 7.39-7.33 (m, 4 H, 31-H, 32-H), 7.14 (d, 0.76 H, 4- H_{trans}), 7.08 (d, 2 H, 20-H), 7.04-6.95 (m, 10 H, 25-H, 37-H, 38-H), 6.88 (d, 2 H, 24-H), 6.76 (d, 2 H, 21-H), 6.63 (d, 1 H, 8-N-H), 4.69 (m, 1 H, 9-H), 4.23-4.10 (m, 2 H, 13- H_2), 3.88 (t, 2 H, 18- H_2), 2.30-2.20 (m, 10 H, 10-H, 27- H_3 , 40- H_3), 1.80-1.62 (m, 4 H, 14- H_2 , 17- H_2), 1.53-1.38 (m, 4 H, 15- H_2 , 16- H_2), 1.04-0.96 (m, 6 H, 11- H_3 , 11'- H_3).

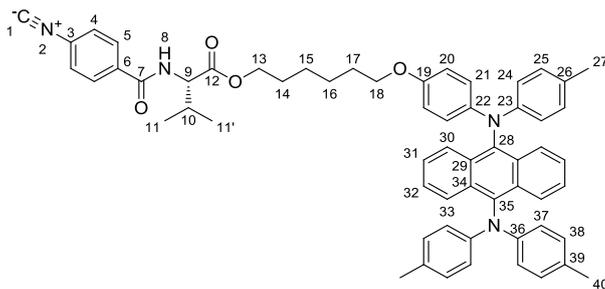
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 172.7 (12-C), 166.9 (7- C_{cis}), 166.6 (7- C_{trans}), 162.0 (1- C_{trans}), 159.6 (1- C_{cis}), 154.7 (19-C), 146.8 (23-C), 146.1 (36-C), 141.6 (3- C_{cis}), 140.8 (3- C_{trans}), 138.3, 138.1 (28-C, 35-C), 132.5, 132.4, 131.1 ($\text{C}_{\text{quartär}}$), 130.6 (6- C_{trans}), 130.3 (6- C_{cis} , 25-C, 38-C), 129.4 (5- C_{trans}), 128.8 (5- C_{cis}), 127.0, 126.9 (30-C, 33-C), 125.8, 125.7 (31-C, 32-C), 123.0 (21-C), 120.6 (37-C), 119.8 (24-C), 119.4 (4- C_{cis}), 118.1 (4- C_{trans}), 115.7 (20-C), 68.9 (18-C), 65.9 (13-C), 58.2 (9-C), 32.1 (14-C), 29.8, 29.1 (10-C, 17-C), 26.3, 26.2 (15-C, 16-C), 20.9 (40-C), 20.8 (27-C), 19.4, 18.4 (11-C, 11'-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2943 (=C-H, st, Aromat), 1646 (C=O, st, Amide), 1607 (N-H, δ , Amide), 1502 (N-C=O, st sy, Amide), 1141 (C-O-C, st as, CH-O-CH), 837 (p-subst. Aromat).

EI-MS: m/z [%] = 917 (9, $[\text{M}]^+$), 670 (100, $[\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2]^+$), 569 (21, $[\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}]^+$), 148 (31, $[\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2]^+$).

EA: ber.: C: 77.99 H: 6.77 N: 6.27
gef.: C: 74.10 H: 6.65 N: 6.01

6.3.9.10. Darstellung des Anthracen-l-Valin-Isonitrils 332



Exp.-Nr.: CHS-357

Durchführung nach AAV 7

Einwaagen:

Formamid 347: 4.98 g (5.43 mmol, 1.00 Äq.)

POCl₃: 2.22 g (14.50 mmol, 2.67 Äq.)

Et₃N: 4.38 g (43.33 mmol, 7.98 Äq.)

abs. DCM: 55 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 3:1

Ausbeute: 4.73 g (5.26 mmol, 96.9 %)

R_f (PE/EE = 3:1): 0.2

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.20-8.15 (m, 4 H, 30-H, 33-H), 7.85 (d, 2 H, 5-H), 7.46 (d, 2 H, 4-H), 7.36-7.29 (m, 4 H, 31-H, 32-H), 7.08 (d, 2 H, 20-H), 7.04-6.95 (m, 10 H, 25-H, 37-H, 38-H), 6.89 (d, 2 H, 24-H), 6.74 (d, 2 H, 21-H), 6.63 (d, 1 H, 8-N-H), 4.75 (m, 1 H, 9-H), 4.23-4.10 (m, 2 H, 13-H₂), 3.88 (t, 2 H, 18-H₂) 2.32-2.21 (m, 10 H, 10-H, 27-H₃, 40-H₃), 1.80-1.66 (m, 4 H, 14-H₂, 17-H₂), 1.54-1.39 (m, 4 H, 15-H₂, 16-H₂), 1.04-0.95 (m, 6 H, 11-H₃, 11'-H₃).

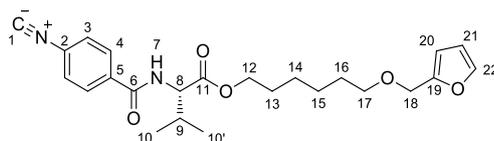
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172.2 (12-C), 166.9 (1-C), 165.7 (7-C), 154.0 (19-C), 146.4 (23-C), 145.7 (36-C), 141.3 (22-C), 137.7, 137.5 (26-C, 39-C), 135.1 (3-C), 132.1, 132.0 (29-C, 34-C), 130.5, 130.4 (28-C, 35-C), 129.9 (25-C, 38-C), 129.7 (6-C), 128.5 (5-C), 126.9 (30-C, 33-C), 126.7, 126.6 (31-C, 32-C), 122.5 (21-C), 120.2 (24-C, 37-C), 119.1 (4-C), 115.3 (20-C), 68.1 (18-C), 65.7 (13-C), 57.7 (9-C), 31.8 (14-C), 29.4, 28.6 (10-C, 17-C), 25.9, 25.8 (15-C, 16-C), 20.8 (40-C), 20.7 (27-C), 18.1, 17.6 (11-C, 11'-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3320 (-N-H, st, Amide), 2931 (=C-H, st, Aromat), 2121 (-N⁺≡C, Isonitrile), 1502 (N-C=O, st sy, Amide), 811 (p-subst. Aromat).

EI-MS: *m/z* [%] = 898 (45, [M]⁺), 670 (100, [C₄₇H₄₅N₂O₂]⁺), 569 (28, [C₄₁H₃₃N₂O]⁺).

EA: ber.: C: 80.15 H: 6.50 N: 6.23
gef.: C: 77.38 H: 6.83 N: 5.70

6.3.9.11. Darstellung des Furan subst. Isonitrils 330



Exp.-Nr.: CHS-JH-21

Durchführung nach AAV 7

Einwaagen:

Formamid **358**: 11.11 g (25.00 mmol, 1.00 Äq.)

POCl₃: 10.23 g (66.75 mmol, 2.67 Äq.)

Et₃N: 20.19 g (199.50 mmol, 7.98 Äq.)

abs. DCM: 250 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 3:2

Ausbeute: 9.34 g (21.90 mmol, 87.6 %)

R_f (PE/EE = 1:6): 0.80

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.83 (d, 2 H, 4-H), 7.43 (d, 2 H, 3-H), 7.38 (m, 1 H, 22-H), 6.69 (d, 1 H, 7-N-H), 6.32 (m, 1 H, 21-H), 6.28 (d, 1 H, 20-H), 4.72 (dd, 1 H, 8-H), 4.41 (s, 2 H, 18-H₂), 4.15 (m, 2 H, 12 H₂), 3.44 (t, 2 H, 17-H₂), 2.26 (m, 1 H, 9-H), 1.65 (m, 2 H, 13-H₂), 1.58 (m, 2 H, 16-H₂), 1.36 (m, 4 H, 14-H₂, 15-H₂), 0.98 (dd, 6 H, 10-H, 10'-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172.1 (11-C), 166.8 (6-C), 165.7 (1-C), 152.1 (19-C), 142.7 (22-C), 135.0 (5-C), 129.0 (2-C), 128.3 (3-C), 126.8 (4-C), 110.2 (21-C), 109.1 (20-C), 70.1 (17-C), 65.7 (12-C), 64.9 (18-C), 57.8 (8-C), 31.6 (9-C), 29.5 (16-C), 28.5 (13-C), 25.7 (14-C, 15-C), 19.1, 18.1 (10-C, 10'-C)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3320 (N-H, st, Amide), 2942 (=C-H, st, Alkene), 2863 (C-H, st, Alkane), 2120 (C≡N, st, Isonitrile), 1732 (C=O, st, Amide), 1678 (C=C, st, Alkene), 1633 (N-H, δ, Amide), 1513 (N-C=O, st sy, Amide).

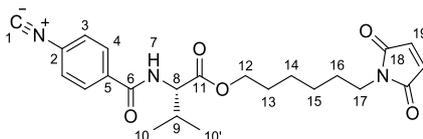
EI-MS: *m/z* [%] = 426 (7, [M]⁺), 201 (, [C₁₂H₁₃N₂O]⁺), 130 (100, [C₈H₄NO]⁺), 102 (43, [C₇H₄N]⁺), 81 (77, [C₅H₅O]⁺).

EI-HR-MS: *m/z* = ber.: 426.2149 (C₂₄H₃₀N₂O₅)
gef.: 426.2143

EA: ber.: C: 67.59 H: 7.09 N: 6.57
gef.: C: 70.83 H: 9.08 N: 7.20

ORD (c = 1.0, CHCl₃, 20 °C): [α]₅₈₉ = +24.6° [α]₅₇₉ = +26.9° [α]₅₄₆ = +31.8°

6.3.9.12. Darstellung des Maleimid subst. Isonitrils 331



Exp.-Nr.: CHS-337

Durchführung nach AAV 7

Einwaagen:

Formamid **353**: 0.53 g (1.20 mmol, 1.00 Äq.)

POCl₃: 0.49 g (3.20 mmol, 2.67 Äq.)

Et₃N: 0.97 g (9.54 mmol, 7.98 Äq.)

abs. DCM: 20 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 3:2

Ausbeute: 0.23 g (0.54 mmol, 45.2 %)

R_f (PE/EE = 3:2): 0.37

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.83 (d, 2 H, 4-H), 7.42 (d, 2 H, 3-H), 6.71 (d, 1 H, 8-H), 6.68 (s, 2 H, 19-H), 4.73 (dd, 1 H, 8-H), 4.15 (m, 2 H, 12-H₂), 3.50 (t, 2 H, 17-H₂), 2.25 (m, 1 H, 9-H), 1.64 (m, 2 H, 13-H₂), 1.58 (m, 2 H, 16-H₂), 1.36 (m, 2 H, 14-H₂), 1.30 (m, 2 H, 15-H₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172.0 (11-C), 170.8 (18-C), 166.6 (6-C), 165.6 (1-C), 135.0 (5-C), 134.1 (19-C), 129.0 (2-C), 128.4 (4-C), 126.6 (3-C), 65.4 (12-C), 57.8 (8-C), 37.8 (17-C), 31.7 (9-C), 28.6, 28.5 (13-C, 16-C), 26.4 (14-C), 25.6 (15-C), 19.2, 18.9-10-C, 10'-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3281 (N-H, st, Amide), 2937 (=C-H, st, Alkene), 2864 (C-H, st, Alkane), 2132 (C≡N, st, Isonitrile), 1532 (C=C, st, Alkene), 837 (p-subst. Aromat).

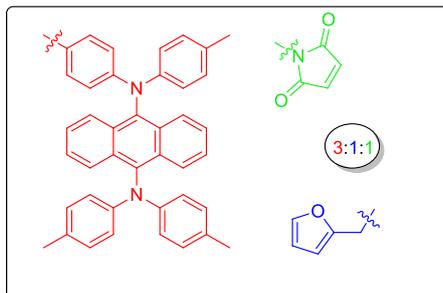
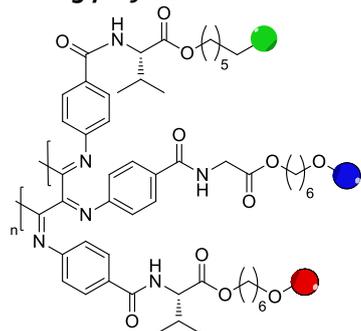
ESI HR-MS: *m/z* [%] = 426.2024. ([M]⁺+H)

EA: ber.: C: 64.93 H: 6.40 N: 9.88

gef.: C: 63.98 H: 6.68 N: 9.07

ORD (c = 1.0, CHCl₃, 20 °C): [α]₅₈₉ = +32.8° [α]₅₇₉ = +36.4° [α]₅₄₆ = +42.7°

6.3.10.2. Darstellung *poly-332-co-330-co-331*



Exp.-Nr.: CHS-376

Durchführung nach AAV 10:

Einwaagen:

Anthracen Monomer **332**: 698 mg (0.78 mmol, 0.6 Äq.)

Maleimid Monomer **331**: 111 mg (0.26 mmol, 0.2 Äq.)

Furfuryl Monomer **330**: 110 mg (0.26 mmol, 0.2 Äq.)

NiCl₂ · 6 H₂O (0.1 M in EtOH): 128 µl (12.8 µmol, 1 mol-%)

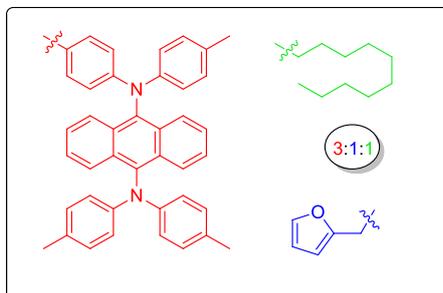
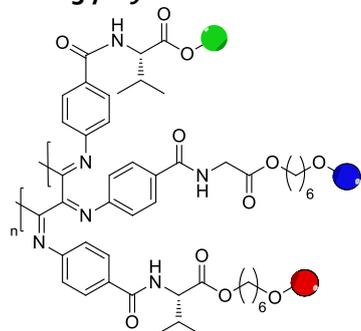
THF: 13.0 ml

Ausbeute: 658 mg (71.6 %) als gelber Feststoff

Kein Annealing und Kein CD wegen schlechter Löslichkeit

GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB): Löslichkeit zu gering für Messung

6.3.10.3. Darstellung *poly-332-co-330-co-359*



Exp.-Nr.: CHS-379

Durchführung nach AAV 10:

Einwaagen:

Anthracen Monomer **332**: 698 mg (0.78 mmol, 0.6 Äq.)

L-Valdeacyl Monomer **359**: 100 mg (0.26 mmol, 0.2 Äq.)

Furfuryl Monomer **330**: 110 mg (0.26 mmol, 0.2 Äq.)

NiCl₂ · 6 H₂O (0.1 M in EtOH): 128 µl (12.8 µmol, 1 mol-%)

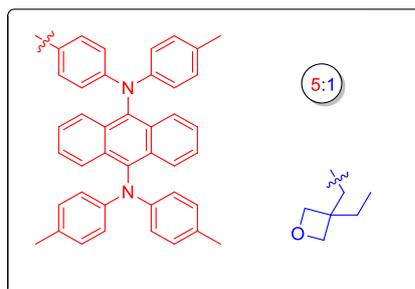
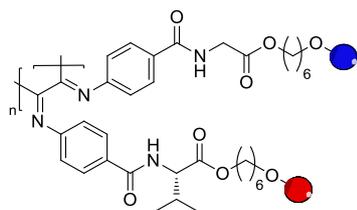
THF: 13.0 ml

Ausbeute: 734 mg (80.8 %) als gelber Feststoff

Kein Annealing und Kein CD wegen schlechter Löslichkeit

GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB): Löslichkeit zu gering für Messung

6.3.10.4. Darstellung *poly-332-co-360*



Exp.-Nr.: CHS-380

Durchführung nach AAV 10:

Einwaagen:

Anthracen-Monomer **332**: 750 mg (0.83 mmol, 0.80 Äq.)

Oxetan Monomer **360**: 93 mg (0.21 mmol, 0.20 Äq.)

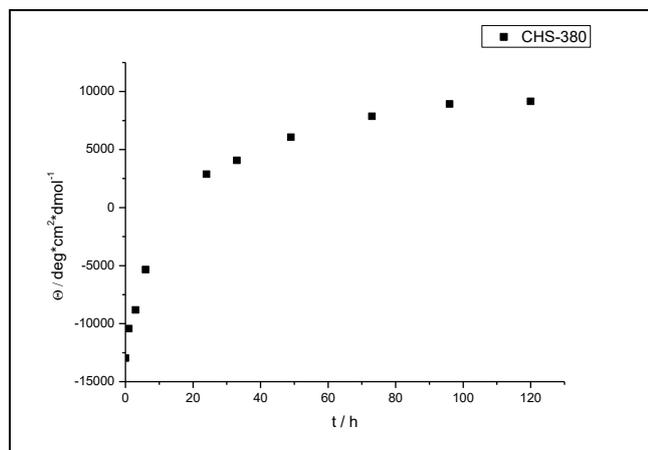
NiCl₂ · 6 H₂O (0.1 M in EtOH): 104 µl (10.4 µmol, 1 mol-%)

THF: 13 ml

Annealingdauer bis zum Erreichen einer konstanten Elliptizität θ :

192 h (100 °C, Toluol)

Ausbeute: 674 mg (80.0 %) als gelber Feststoff



GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB):

$M_n = 2.54 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$

$M_w = 1.21 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$

PDI = 4.77

Literaturverzeichnis

- [1] A. Bernanose, M. Comte and P. Vouaux, *J. Chim. Phys* **1953**, *50*, 64-68.
- [2] M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 2042-2043.
- [3] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913-915.
- [4] R. M. T. Wakimoto, K. Nagayama, Y. Okuda, H. Nakada, T. Tohma, *SID 96 Digest* **1996**, 849.
- [5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [6] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151-154.
- [7] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato and C. Adachi, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4802-4806.
- [8] <https://www.sony.jp/CorporateCruise/Press/200710/07-1001/>, aufgerufen am 11.11.2019.
- [9] <https://www.heise.de/newsticker/meldung/Aufrollbares-OLED-TV-von-LG-noch-in-diesem-Jahr-erhaeltlich-4267588.html>, Aufgerufen am 11.11.2019.
- [10] M. Kodan, *OLED Displays and Lighting*, Wiley, **2016**, p.
- [11] <https://www.zeit.de/digital/mobil/2018-01/flexible-displays-ces-2018-las-vegas-fernseher-smartphone>, aufgerufen am 11.11.2019.
- [12] a) C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano and S. Doi, *Science and technology of advanced materials* **2014**, *15*, 034203-034203; b) S. H. Ho, S. Y. Liu, Y. Chen and F. So, *Journal of Photonics for Energy* **2015**, *5*.
- [13] a) in *Organic and printed electronics : fundamentals and applications*, Vol. Eds.: G. Nisato, D. Lupo and S. Ganz), Singapore, **2016**; b) G. Paasch, W. Rieß, S. Karg, M. Meier and M. Schwoerer, *Synthetic Metals* **1994**, *67*, 177-180.
- [14] a) Y. N. Gartstein and E. M. Conwell, *Chemical Physics Letters* **1995**, *245*, 351-358; b) R. M. Metzger, *Unimolecular and Supramolecular Electronics I: Chemistry and Physics Meet at Metal-Molecule Interfaces*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**, p; c) M. Schwoerer and H. C. Wolf in *Organische molekulare Festkörper : Einführung in die Physik von π -Systemen*, Vol. Weinheim, **2005**.
- [15] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik* **1929**, *52*, 555-600.
- [16] a) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Physical Review B* **1999**, *60*, 14422-14428; b) W. Helfrich and W. G. Schneider, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 2902-2909.
- [17] H. Yersin in *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*, (Ed. H. Yersin), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 1-26.
- [18] H. Yersin, *Transition Metal and Rare Earth Compounds*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **2001**, p.
- [19] N. Tian, D. Lenkeit, S. Pelz, D. Kourkoulos, D. Hertel, K. Meerholz and E. Holder, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 11629-11635.
- [20] a) Y. J. Luo, Z. Y. Lu and Y. Huang, *Chinese Chemical Letters* **2016**, *27*, 1223-1230; b) D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar and J. P. Spindler, *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*.
- [21] H. Sternlicht, G. W. Robinson and G. C. Nieman, *Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 1326-&.
- [22] a) D. L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836-850; b) W. S. Jeon, T. J. Park, S. Y. Kim, R. Pode, J. Jang and J. H. Kwon, *Organic Electronics* **2009**, *10*, 240-246.
- [23] T. Förster, *Discussions of the Faraday Society* **1959**, *27*, 7-17.
- [24] A. P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing*, Springer Netherlands, **2008**, p.
- [25] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck and T. Fischer, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 2622-2652.
- [26] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234-+.
- [27] O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher and K. Meerholz, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2006**, *137*, 811-824.
- [28] U. Mitschke and P. Bäuerle, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1471-1507.

- [29] E. Bacher, M. Bayerl, P. Rudati, N. Reckefuss, C. D. Muller, K. Meerholz and O. Nuyken, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1640-1647.
- [30] O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher and K. Meerholz, *Monatshefte Fur Chemie* **2006**, *137*, 811-824.
- [31] Z. Li, Z. R. Li and H. Meng, *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, Taylor & Francis, **2006**, p.
- [32] B. Geffroy, P. le Roy and C. Prat, *Polymer International* **2006**, *55*, 572-582.
- [33] T. Nagatomo, Y. Maruta and O. Omoto, *Thin Solid Films* **1990**, *192*, 17-25.
- [34] a) J. B. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. N. Bao, Z. F. Liu, Y. S. Chen and P. Peumans, *Acs Nano* **2010**, *4*, 43-48; b) N. Li, S. Oida, G. S. Tulevski, S. J. Han, J. B. Hannon, D. K. Sadana and T. C. Chen, *Nature Communications* **2013**, *4*.
- [35] I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz and A. Kahn, *Applied Surface Science* **2000**, *166*, 354-362.
- [36] C. W. Tang, S. A. Vanslyke and C. H. Chen, *Journal of Applied Physics* **1989**, *65*, 3610-3616.
- [37] L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, *Applied Physics Letters* **1997**, *70*, 152-154.
- [38] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon and A. J. Heeger, *Synthetic Metals* **1997**, *87*, 171-174.
- [39] M. Gross, D. C. Muller, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Brauchle and K. Meerholz, *Nature* **2000**, *405*, 661-665.
- [40] Y. Yang and A. J. Heeger, *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 1245-1247.
- [41] Z. Lü, Z. Deng, J. Zheng, D. Xu, Z. Chen, E. Zhou and Y. Wang, *Vacuum* **2010**, *84*, 1287-1290.
- [42] H. W. Lin, W. C. Lin, J. H. Chang and C. I. Wu, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 1204-1210.
- [43] R. Grover, R. Srivastava, M. N. Kamalasanan and D. S. Mehta, *Journal of Luminescence* **2014**, *146*, 53-56.
- [44] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz and B. R. Hsieh, *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 2030-2032.
- [45] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4556-4573.
- [46] S. Kumar and S. Patil, *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 6351-6357.
- [47] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Applied Physics Letters* **1989**, *55*, 1489-1491.
- [48] S. Hoshino, K. Ebata and K. Furukawa, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 1968-1973.
- [49] M. Greczmiel, P. Stroehriegl, M. Meier and W. Brütting, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6042-6046.
- [50] a) K. A. Higginson, X.-M. Zhang and F. Papadimitrakopoulos, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 1017-1020; b) J. D. Anderson, E. M. McDonald, P. A. Lee, M. L. Anderson, E. L. Ritchie, H. K. Hall, T. Hopkins, E. A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder, G. E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R. M. Wightman and N. R. Armstrong, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 9646-9655.
- [51] J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama and K. Nagai, *Japanese Journal of Applied Physics* **1993**, *32*, L917-L920.
- [52] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama and K. Nagai, *Applied Physics Letters* **1993**, *63*, 2627-2629.
- [53] R. Fink, C. Frenz, M. Thelakktat and H.-W. Schmidt, *Macromolecular Symposia* **1998**, *125*, 151-155.
- [54] R. Fink, Y. Heischkel, M. Thelakktat, H.-W. Schmidt, C. Jonda and M. Hüppauff, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3620-3625.
- [55] M. M. Alam and S. A. Jenekhe, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 4775-4780.
- [56] a) M.-Y. Hwang, M.-Y. Hua and S.-A. Chen, *Polymer* **1999**, *40*, 3233-3235; b) S. Dailey, M. Halim, E. Rebourt, L. E. Horsburgh, I. D. W. Samuel and A. P. Monkman, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, *10*, 5171-5178.
- [57] a) H. T. Shih, C. H. Lin, H. H. Shih and C. H. Cheng, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1409-1412; b) Z. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R.-M. Chen, T.-Y. Luh, J. Shi and C. W. Tang, *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 865-867.
- [58] C. Wu, Z.-M. Zhong, X.-G. Li, Y. Xiao, F. Peng, X. Wang, Z.-Q. Huang, S.-R. Wang and L. Ying, *Dyes and Pigments* **2018**, *158*, 20-27.
- [59] a) X. Zhao and X. Zhan, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3728-3743; b) G. Hughes and M. R. Bryce, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 94-107.

- [60] Shahnawaz, S. Sudheendran Swayamprabha, M. R. Nagar, R. A. K. Yadav, S. Gull, D. K. Dubey and J.-H. Jou, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 7144-7158.
- [61] M. Malagoli and J. L. Brédas, *Chemical Physics Letters* **2000**, *327*, 13-17.
- [62] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, R. Richert and H. Bässler, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 8276-8281.
- [63] B. Wang, G. Mu, X. Lv, L. Ma, S. Zhuang and L. Wang, *Organic Electronics* **2016**, *34*, 179-187.
- [64] H. Chen, C.-H. Gao, Z.-Q. Jiang, L. Zhang, L.-S. Cui, S.-J. Ji and L.-S. Liao, *Dyes and Pigments* **2014**, *107*, 15-20.
- [65] J. S. Martins, A. A. Bartolomeu, W. H. dos Santos, L. C. da Silva Filho, E. F. de Oliveira, F. C. Lavarda, A. Cuin, C. Legnani, I. O. Maciel, B. Fagneaud and W. G. Quirino, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 12999-13007.
- [66] Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma and Y. Shirota, *Advanced Materials* **1994**, *6*, 677-679.
- [67] K. F. Shao, Y. F. Li, L. M. Yang, X. J. Xu, G. Yu and Y. Q. Liu, *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 1604-1605.
- [68] M. S. Liu, Y.-H. Niu, J.-W. Ka, H.-L. Yip, F. Huang, J. Luo, T.-D. Kim and A. K. Y. Jen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9570-9580.
- [69] a) J. H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T. H. Li and S. Sahoo, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 2974-3002; b) Y. Shirota and H. Kageyama, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 953-1010.
- [70] A. S. Paraskar, A. R. Reddy, A. Patra, Y. H. Wijsboom, O. Gidron, L. J. W. Shimon, G. Leitus and M. Bendikov, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 10639-10647.
- [71] W. A. E. Omar, H. Haverinen and O. E. O. Hormi, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9707-9712.
- [72] a) K. T. Kamtekar, A. P. Monkman and M. R. Bryce, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 572-582; b) H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt and H. Schoo, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1340-1343.
- [73] a) D. Neher, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 1365-1385; b) U. Scherf and D. Neher, *Polyfluorenes*, Springer Berlin Heidelberg, **2008**, p.
- [74] P.-T. Chou and Y. Chi, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 380-395.
- [75] P.-T. Chou, Y. Chi, M.-W. Chung and C.-C. Lin, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 2653-2665.
- [76] C.-C. Hsu, C.-C. Lin, P.-T. Chou, C.-H. Lai, C.-W. Hsu, C.-H. Lin and Y. Chi, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 7715-7724.
- [77] D. Di, A. S. Romanov, L. Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. Abdi Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann and D. Credgington, *Science* **2017**, *356*, 159.
- [78] D. Shi, Y. Wang, Y. Liu, Z. Zhang, J. Luo, J. He, Q. Chen, G. Lei and W. Zhu, *Chemistry – An Asian Journal* **2012**, *7*, 2096-2101.
- [79] Y. Kawamura, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe and C. Adachi, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 017404.
- [80] a) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 4-6; b) D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 442-444.
- [81] H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B.-K. Choi and P.-S. Ahn, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 093512.
- [82] S. Hirata, Y. Sakai, K. Masui, H. Tanaka, S. Y. Lee, H. Nomura, N. Nakamura, M. Yasumatsu, H. Nakanotani, Q. Zhang, K. Shizu, H. Miyazaki and C. Adachi, *Nature Materials* **2015**, *14*, 330-336.
- [83] a) P. Ganesan, R. Ranganathan, Y. Chi, X.-K. Liu, C.-S. Lee, S.-H. Liu, G.-H. Lee, T.-C. Lin, Y.-T. Chen and P.-T. Chou, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 2858-2866; b) I. S. Park, J. Lee and T. Yasuda, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 7911-7916; c) K. Nakao, H. Sasabe, R. Komatsu, Y. Hayasaka, T. Ohsawa and J. Kido, *Advanced Optical Materials* **2017**, *5*, 1600843.
- [84] a) Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka and C. Adachi, *Nature Photonics* **2014**, *8*, 326-332; b) P. L. dos Santos, J. S. Ward, M. R. Bryce and A. P. Monkman, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 3341-3346.
- [85] a) M. Numata, T. Yasuda and C. Adachi, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 9443-9446; b) K. Suzuki, S. Kubo, K. Shizu, T. Fukushima, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi and H. Kaji, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 15231-15235.

- [86] S. Y. Lee, C. Adachi and T. Yasuda, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 4626-4631.
- [87] a) C. Duan, J. Li, C. Han, D. Ding, H. Yang, Y. Wei and H. Xu, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 5667-5679; b) G. Malleshham, C. Swetha, S. Niveditha, M. E. Mohanty, N. J. Babu, A. Kumar, K. Bhanuprakash and V. J. Rao, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 1208-1224.
- [88] J. Lee, K. Shizu, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda and C. Adachi, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 4599-4604.
- [89] G. Méhes, H. Nomura, Q. Zhang, T. Nakagawa and C. Adachi, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 11311-11315.
- [90] J. W. Sun, J. Y. Baek, K.-H. Kim, J.-S. Huh, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim and J.-J. Kim, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 1027-1032.
- [91] T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong and C. Adachi, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 9580-9582.
- [92] H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki and C. Adachi, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 11392-11394.
- [93] H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani and C. Adachi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 15985-15994.
- [94] T. Nishimoto, T. Yasuda, S. Y. Lee, R. Kondo and C. Adachi, *Materials Horizons* **2014**, *1*, 264-269.
- [95] a) Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi and M. P. Aldred, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 915-1016; b) T.-T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gignes and F. Dumur, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2018**, *14*, 282-308.
- [96] H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata and C. Adachi, *Nature Communications* **2015**, *6*, 8476.
- [97] R. Komatsu, H. Sasabe, Y. Seino, K. Nakao and J. Kido, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2274-2278.
- [98] J. L. Segura, *Acta Polymerica* **1998**, *49*, 319-344.
- [99] A. Kraft, A. C. Grimsdale and A. B. Holmes, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 402-428.
- [100] H. K. Kim, M.-K. Ryu and S.-M. Lee, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1236-1239.
- [101] Z. Ren and S. Yan, *Progress in Materials Science* **2016**, *83*, 383-416.
- [102] M. J. Owen in *Elastomers: Siloxane*, Eds.: K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan and P. Veyssi re), Elsevier, Oxford, **2001**, pp. 2480-2482.
- [103] B. A. Kamino and T. P. Bender, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 5119-5130.
- [104] T. Gunji, T. Tozune, H. Kaburaki, K. Arimitsu and Y. Abe, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 4732-4741.
- [105] B. Marceniec, J. Gulinski, W. Urbaniak and Z. Kornetka in *Comprehensive handbook on hydrosilylation chemistry*, Vol. Pergamon, Oxford, **1992**.
- [106] M. Janeta,  . John, J. Ejfler and S. Szafert, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 15966-15974.
- [107] a) L. Sun, Z. Liang and J. Yu, *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 917-924; b) R. F. Heck and J. P. Nolley, *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [108] S. Rubinsztajn and J. A. Cella, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1061-1063.
- [109] T. Stra ak, J. S ykor , M. Lama , J. Kubi ta, M. Hor a ek, R. Gyepes and J. Pinkas, *Organometallics* **2013**, *32*, 4122-4129.
- [110] J. B. Grande, D. B. Thompson, F. Gonzaga and M. A. Brook, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4988-4990.
- [111] N. Nemoto, T. Yamaguchi, Y. Ozawa, M. Nigorikawa, Y. Yanai and Y. Nagase, *Polymer Bulletin* **2008**, *61*, 165-175.
- [112] K. J. Shea and D. A. Loy, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3306-3319.
- [113] a) L. Xue, Y. Zhang, Y. Zuo, S. Diao, J. Zhang and S. Feng, *Materials Letters* **2013**, *106*, 425-427; b) S. Watase, D. Fujisaki, M. Watanabe, K. Mitamura, N. Nishioka and K. Matsukawa, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 12773-12776.
- [114] M. Gonz lez-Pluma, L. E. Elizalde, L. Guillen-Cisneros, J. F. Espinoza, G. De Los Santos, G. T. Padilla and A. El as, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2013**, *50*, 1042-1047.

- [115] P. Boehm, M. Mondeshki and H. Frey, *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 1861-1867.
- [116] W. T. Grubb and R. C. Osthoff, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 1405-1411.
- [117] a) S. Boileau, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1993**, *73*, 177-181; b) Q. Wang, H. Zhang, G. K. S. Prakash, T. E. Hogen-Esch and G. A. Olah, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6691-6694.
- [118] L. Wilczek and J. P. Kennedy, *Polymer Journal* **1987**, *19*, 531-538.
- [119] a) M. Singh, H. S. Chae, J. D. Froehlich, T. Kondou, S. Li, A. Mochizuki and G. E. Jabbour, *Soft Matter* **2009**, *5*, 3002-3005; b) D. M. Sun, X. K. Zhou, J. T. Liu, X. L. Sun, H. H. Li, Z. J. Ren, D. G. Ma, M. R. Bryce and S. K. Yan, *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 27989-27998.
- [120] R. J. M. Nolte, *Chemical Society Reviews* **1994**, *23*, 11-19.
- [121] J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte and N. A. J. M. Sommerdijk, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 4039-4070.
- [122] F. Takei, K. Onitsuka and S. Takahashi, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1513-1516.
- [123] K. Onitsuka, T. Mori, M. Yamamoto, F. Takei and S. Takahashi, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7224-7231.
- [124] a) S. Wesp, K. Wolf, S. Immel and M. Reggelin, *ChemPlusChem* **2022**, *87*, e202100507; b) M. Dama and S. Berger, *Organic Letters* **2012**, *14*, 241-243; c) M. Reller, S. Wesp, M. R. M. Koos, M. Reggelin and B. Luy, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 13351-13359.
- [125] E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai and K. Maeda, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 13752-13990.
- [126] Y.-G. He, S.-Y. Shi, N. Liu, Y.-S. Ding, J. Yin and Z.-Q. Wu, *Macromolecules* **2016**, *49*, 48-58.
- [127] D.-W. Zhang, M. Li and C.-F. Chen, *Chemical Society Reviews* **2020**.
- [128] a) S. M. Jeong, Y. Ohtsuka, N. Y. Ha, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, S. Nishimura and G. Suzuki, *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 211106; b) M. Oda, H. G. Nothofer, G. Lieser, U. Scherf, S. C. J. Meskers and D. Neher, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 362-365.
- [129] E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers and E. W. Meijer, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 9909-9910.
- [130] a) H. Tanaka, Y. Inoue and T. Mori, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 386-402; b) B. Zhao, K. Pan and J. Deng, *Macromolecules* **2018**, *51*, 7104-7111; c) B. Zhao, K. Pan and J. Deng, *Macromolecules* **2019**, *52*, 376-384.
- [131] a) J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell and M. J. Fuchter, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 9743-9746; b) D.-M. Lee, J.-W. Song, Y.-J. Lee, C.-J. Yu and J.-H. Kim, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1700907; c) Z.-G. Wu, H.-B. Han, Z.-P. Yan, X.-F. Luo, Y. Wang, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo and Y. Pan, *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1900524.
- [132] a) J. Kumar, T. Nakashima and T. Kawai, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 3445-3452; b) J. Roose, B. Z. Tang and K. S. Wong, *Small* **2016**, *12*, 6495-6512.
- [133] S. Biswas, O. Shalev and M. Shtein, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2013**, *4*, 289-317.
- [134] K. Müllen and U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley, **2006**, p.
- [135] R. Karlicek, C. C. Sun, G. Zissis and R. Ma, *Handbook of Advanced Lighting Technology*, Springer International Publishing, **2016**, p.
- [136] M. Shtein, P. Peumans, J. B. Benziger and S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 4005-4016.
- [137] M. Shtein, P. Peumans, J. B. Benziger and S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **2004**, *96*, 4500-4507.
- [138] C. A. Zuniga, S. Barlow and S. R. Marder, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 658-681.
- [139] F. Huang, H. Wu, D. Wang, W. Yang and Y. Cao, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 708-716.
- [140] B. Chen, L. Zhao, J. Ding, L. Wang, X. Jing and F. Wang, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 12052-12055.
- [141] K. Zhang, C. Zhong, S. Liu, A.-h. Liang, S. Dong and F. Huang, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 3270-3277.

- [142] F. Huang, H. Wu and Y. Cao, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 2500-2521.
- [143] K. M. Schelkle, S. Becht, S. Faraji, M. Petzoldt, K. Müllen, T. Buckup, A. Dreuw, M. Motzkus and M. Hamburger, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, *36*, 31-37.
- [144] F.-F. Hartmann in *Neuartige organische Funktionsmaterialien für den Einsatz in flüssigphasenprozessierten OLEDs*, Vol. Technische Universität, Darmstadt, **2019**.
- [145] S. Sahoo, N. Kumar, C. Bhattacharya, S. S. Sagiri, K. Jain, K. Pal, S. S. Ray and B. Nayak, *Designed Monomers and Polymers* **2011**, *14*, 95-108.
- [146] a) A. Vidyasagar, K. Handore and K. M. Sureshan, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 8021-8024; b) G. John, S. R. Jadhav, V. M. Menon and V. T. John, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 1760-1762.
- [147] a) P. Duan, Y. Li, J. Jiang, T. Wang and M. Liu, *Science China Chemistry* **2011**, *54*, 1051-1063; b) Y. Li, T. Wang and M. Liu, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1312-1317.
- [148] Y.-H. Niu, M. S. Liu, J.-W. Ka and A. K. Y. Jen, *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 093505.
- [149] X.-C. Li, T.-M. Yong, J. Grüner, A. B. Holmes, S. C. Moratti, F. Cacialli and R. H. Friend, *Synthetic Metals* **1997**, *84*, 437-438.
- [150] H. K. Shih, Y. H. Chen, Y. L. Chu, C. C. Cheng, F. C. Chang, C. Y. Zhu and S. W. Kuo, *Polymers* **2015**, *7*, 804-818.
- [151] D. G. Patel, K. R. Graham and J. R. Reynolds, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 3004-3014.
- [152] L. Ahrens, S. Schliske, K.-P. Strunk, F. Hinkel, C. Melzer, U. H. F. Bunz, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, D. Jänsch, J. Freudenberg and K. Müllen, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 4157-4167.
- [153] A. R. Davis and K. R. Carter, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1711-1722.
- [154] H. Yan, B. J. Scott, Q. Huang and T. J. Marks, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1948-1953.
- [155] Y. H. Niu, M. S. Liu, J. W. Ka, J. Bardeker, M. T. Zin, R. Schofield, Y. Chi and A. K. Y. Jen, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 300-304.
- [156] N. Du, R. Tian, J. Peng, Q. Mei and M. Lu, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 412-417.
- [157] A. Köhnen, N. Riegel, J. H. W. M. Kremer, H. Lademann, D. C. Müller and K. Meerholz, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 879-884.
- [158] X. Yang, D. C. Müller, D. Neher and K. Meerholz, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 948-954.
- [159] E. Bacher, M. Bayerl, P. Rudati, N. Reckefuss, C. D. Müller, K. Meerholz and O. Nuyken, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1640-1647.
- [160] M. Reggelin, *Teilvorhabensbeschreibung - Das Potential der Gedruckten Organischen Elektronik: Optimierte Materialien, Fluide und Flüssigphasenprozesse (POESIE)* **2015**, BMBF-Projekt 13N13697, Darmstadt.
- [161] P. Zacharias, M. C. Gather, M. Rojahn, O. Nuyken and K. Meerholz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 4388-4392.
- [162] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda and C. Adachi, *Nature Communications* **2014**, *5*.
- [163] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi and M. P. Aldred, *Chemical Society Reviews* **2017**.
- [164] O. Nuyken, E. Bacher, T. Braig, R. Faber, F. Mielke, M. Rojahn, V. Wiederhirn, K. Meerholz and D. Moller, *Designed Monomers and Polymers* **2002**, *5*, 195-210.
- [165] A. Gandini, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1-29.
- [166] S. Feser and K. Meerholz, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 5001-5005.
- [167] G. Kossmehl, H. I. Nagel and A. Pahl, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1995**, *227*, 139-157.
- [168] C. Sambigiato, S. P. Marsden, A. J. Blacker and P. C. McGowan, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 3525-3550.
- [169] J. M. Chong, M. A. Heuft and P. Rabbat, *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 5837-5838.
- [170] B. P. Fors, P. Krattiger, E. Strieter and S. L. Buchwald, *Organic Letters* **2008**, *10*, 3505-3508.
- [171] X. Ribas and I. Güell, *Pure and Applied Chemistry* **2014**, *86*, 345.

- [172] B. Marciniak, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer Netherlands, **2010**, p.
- [173] Y. Nakajima and S. Shimada, *RSC Advances* **2015**, *5*, 20603-20616.
- [174] M. A. Walker, *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 5352-5355.
- [175] M. Jang and J. V. Crivello, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 3056-3073.
- [176] J. V. Crivello and M. Fan, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1991**, *29*, 1853-1863.
- [177] F. Zhan, X. E. Cheng and W. F. Shi, *Polymers for Advanced Technologies* **2012**, *23*, 645-651.
- [178] I. Buslov, S. C. Keller and X. Hu, *Organic Letters* **2016**, *18*, 1928-1931.
- [179] I. Kietlsch, G. G. Dubinina, C. Hamacher, A. Kaiser, J. Torres-Nieto, J. M. Hutchison, A. Klein, Y. Budnikova and D. A. Vicic, *Organometallics* **2010**, *29*, 1451-1456.
- [180] Z. M. Wang, Z. H. Huang, N. C. Zhou, X. H. Dong, X. L. Zhu and Z. B. Zhang, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 2346-2352.
- [181] S. Wesp in *Synthese helikal chiraler Polymere und ihre Anwendung als Orientierungsmedien in der NMR-Spektroskopie*, Vol. Technische Universität, Darmstadt, **2021**.
- [182] A. K. Sinha and D. Equbal, *Asian Journal of Organic Chemistry* **2019**, *8*, 32-47.
- [183] M. Wang, L.-X. Guo, B.-P. Lin, X.-Q. Zhang, Y. Sun and H. Yang, *Liquid Crystals* **2016**, *43*, 1626-1635.
- [184] D. Di Nuzzo, C. Kulkarni, B. Zhao, E. Smolinsky, F. Tassinari, S. C. J. Meskers, R. Naaman, E. W. Meijer and R. H. Friend, *ACS Nano* **2017**, *11*, 12713-12722.
- [185] M. Merelli in *Circularly polarized light emitting diodes*, Vol. Rijksuniversiteit Groningen, **2016**.
- [186] E. Vedejs, D. A. Engler and J. E. Telschow, *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 188-196.
- [187] R. Kadyrov, *Chemistry-a European Journal* **2013**, *19*, 1002-1012.
- [188] D. S. Surry and S. L. Buchwald, *Chemical Science* **2011**, *2*, 27-50.
- [189] R. K. Gujadhur, C. G. Bates and D. Venkataraman, *Organic Letters* **2001**, *3*, 4315-4317.
- [190] Y. Li, G. Manickam, A. Ghoshal and P. Subramaniam, *Synthetic Communications* **2006**, *36*, 925-928.
- [191] B. H. Lipshutz, S. Ghorai and W. W. Y. Leong, *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 2854-2857.
- [192] I. Ugi and R. Meyr, **1960**, *93*, 239-248.
- [193] S. Jungermann, N. Riegel, D. Muller, K. Meerholz and O. Nuyken, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8911-8919.
- [194] M. Sugimoto and Y. Ito, *Polymer Synthesis* **2004**, *171*, 77-136.
- [195] D. V. Allen and D. Venkataraman, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 4590-4593.
- [196] N. Moitra, S. Ichii, T. Kamei, K. Kanamori, Y. Zhu, K. Takeda, K. Nakanishi and T. Shimada, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 11570-11573.
- [197] M. D. Greenhalgh and S. P. Thomas, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 11230-11232.
- [198] Y. B. Huang, Y. Cui, L. F. Zeng, Y. Y. Shen, L. Z. Feng, X. F. Shi, L. Y. Ye, Y. W. Yin and S. Tu, *Journal of Fluorine Chemistry* **2015**, *178*, 195-201.
- [199] N. Lardies, I. Romeo, E. Cerrada, M. Laguna and P. J. Skabara, *Dalton Transactions* **2007**, 5329-5338.
- [200] J. J. Peterson, Y. C. Simon, E. B. Coughlin and K. R. Carter, *Chemical Communications* **2009**, 4950-4952.
- [201] M. Bagheri, N. Azizi and M. Saidi, *Canadian Journal of Chemistry* **2005**, *83*, 146-149.
- [202] H.-R. KANG, J.-E. YANG, T.-J. LEE, S.-M. PARK, K.-J. LEE, H.-J. KWON and B.-O. KIM in *Novel organic electroluminescent compounds and organic electroluminescent device using the same*, Vol. (Ed. D. A. D. MATERIALS), Korea, **2013**, p. 39.
- [203] S. N. Bagriantsev, K.-H. Ang, A. Gallardo-Godoy, K. A. Clark, M. R. Arkin, A. R. Renslo and D. L. Minor, *ACS Chemical Biology* **2013**, *8*, 1841-1851.
- [204] T. Ishiyama, M. Murata and N. Miyauchi, *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [205] J. Parra, J. V. Mercader, C. Agullo, A. Abad-Fuentes and A. Abad-Somovilla, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 624-635.

-
- [206] F. J. LaRonde, M. A. Brook and G. Hu, *Silicon Chemistry* **1**, 215-222.
- [207] B. Lyu, W. Cha, T. Mao, Y. Wu, H. Qian, Y. Zhou, X. Chen, S. Zhang, L. Liu, G. Yang, Z. Lu, Q. Zhu and H. Ma, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 6254-6259.
- [208] Q. H. Tan, L. Wang, L. Ma, H. J. Yu, Q. Q. Liu and A. G. Xiao, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4500-4510.
- [209] K. Renault, C. Guillou, P. Y. Renard and C. Sabot, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2019**, *17*, 388-396.
- [210] S. Sano, T. Matsumoto and M. Nakao, *Tetrahedron Letters* **2014**, *55*, 4480-4483.

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Christian Stadtmüller, M.Sc.