

Neuartige organische Funktionsmaterialien zum Einsatz in flüssigphasen- prozessierten OLEDs



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

Dissertation

von **Frank-Frederik Hartmann**
aus Rüsselsheim

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Reggelin
Zweitgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Darmstadt 2019

Hartmann, Frank-Frederik:
Neuartige organische Funktionsmaterialien zum Einsatz
in Flüssigphasen-prozessierten OLEDs
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-85203
Tag der Einreichung: 07.03.2019
Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 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 Mai 2014 angefertigt.

„Wir müssen Ausdauer und vor allem Vertrauen in uns selbst haben. Wir müssen glauben, dass wir begabt sind und dass wir etwas erreichen können.“

MARIE CURIE

Danksagung

Beginnen möchte ich mit meinem Doktorvater PROF. DR. MICHAEL REGGELIN, der es mir ermöglicht hat, ein sehr interessantes und abwechslungsreiches Thema während meiner Promotion zu bearbeiten. Er war jederzeit bei Fragen und Problemen mit Rat und Tat zur Stelle und hat mir sehr viel Freiraum für eigenständige Forschungen gelassen. Lieber MICHAEL, ich bedanke mich für das von Dir entgegengebrachte Vertrauen und dafür, dass Du immer ein offenes Ohr hattest. Auch in Dingen, die nicht direkt diese Arbeit betreffen. Vielen Dank!

PHILIPP CZECHOWSKI und ULRIKE ROSENTRÄGER danke ich für die Durchführung der GPC-Analysen und die Bestimmung der Schmelzpunkte.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der NMR-Abteilung unter der Leitung von PROF. DR. MEUSINGER für das Messen einer Vielzahl von Spektren. Den Damen SAHINALP und RUDOLPH danke ich für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren. Frau SPANHEIMER danke ich für die Messung meiner Elementaranalysen, sowie IR-Spektren. Darüber hinaus danke ich den Mitarbeitern von PROF. DR. MEERHOLZ des COPT Köln für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projekts „POESIE“.

Weiterhin möchte ich dem gesamten ARBEITSKREIS für eine wunderbare und erheiternde Zeit danken, in der ich mich persönlich weiterentwickelt habe und die mich sehr geprägt hat. Es herrschte eine großartige Arbeitsatmosphäre und ich werde auch weiterhin den einen oder anderen Besuch auf dem „Fluba“ abstatten.

Meinem ehemaligen Laborkollegen ALEXANDER und meinen jetzigen Laborkollegen JOCHEN und CHRISTIAN danke ich für eine tolle Laboratmosphäre, auch wenn euer Musikgeschmack manchmal grenzwertig war. Ich werde die Laborzeit vermissen! Insbesondere die anregenden (Fach-)Gespräche mit CHRISTIAN, das traditionelle BU4 und den einen oder anderen Grillabend zusammen mit SVENJA. Dir möchte ich auch für die netten Gespräche und für die Hilfe bei diversen Messungen danken. Die zahlreichen Fachgespräche mit PD DR. STEFAN IMMEL, vor allem über Schwarze Löcher, den Urknall usw. und im Besonderen die Zuckerwürfel-Wettkämpfe werden mir, lieber LEMMI, in sehr guter Erinnerung bleiben.

CHRISTIAN, JHIL und ALEXANDRA danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit. Ohne Eure Hilfe würden sich in dieser Arbeit wohl noch ein paar Fehler teufel mehr verstecken. Zudem möchte ich JHIL für die wirklich große Hilfsbereitschaft danken!

Ich danke Dir, ALEX, für Deine Hilfsbereitschaft und Deine Unterstützung. Einfach für alles!

SARAH, ich danke Dir für die Unterstützung über die Jahre, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Meinem Stiefvater HERMANN und im Besonderen meiner Mutter PETRA danke ich für die unendliche Unterstützung bei allem und das unendliche Vertrauen in mich! Liebe MAMA, ohne Dich wären mein Studium und besonders diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich danke Dir dafür und habe Dich sehr lieb!



Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	X
SCHEMATAVERZEICHNIS	XVI
TABELLENVERZEICHNIS	XXI
ABKÜRZUNGEN UND AKRONYME	XXII
1 EINLEITUNG	1
2 STAND DER FORSCHUNG	3
2.1 Grundlagen zum Aufbau einer OLED	3
2.1.1 Entwicklung der ersten OLEDs	3
2.1.2 Aufbau und Funktionsprinzip einer Organischen Leuchtdiode	4
2.1.3 Mehrschicht-OLEDs	6
2.1.4 <i>p</i> - und <i>n</i> -Dotierung der Ladungstransportschichten (PIN-OLED)	8
2.1.5 Top-emitting light emitting diode (TOLED)	10
2.1.6 Quantum Dot LED (QLED)	11
2.2 Physikalische Prozesse und wichtige Kenngrößen einer Organischen Leuchtdiode	13
2.2.1 Ladungsträgerinjektion und -transport	13
2.2.2 Effizienz einer Organischen Leuchtdiode und Einfluss der Substratbeschaffenheit	17
2.2.3 Fluoreszenz und Phosphoreszenz	19
2.2.4 Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA) und verzögerte Fluoreszenz	22
2.2.5 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)	23
2.2.6 Effizienzvermindernde Prozesse und Lebensdauer einer OLED	24
2.2.6.1 Exciton-Exciton-Auslöschprozesse	25
2.2.6.2 Exciton-Polaron-Auslöschprozesse	25
2.3 OLED-Funktionsmaterialien	27
2.3.1 Elektrodenmaterialien	27
2.3.1.1 Anodenmaterialien	27
2.3.1.2 Kathodenmaterialien	27
2.3.2 Elektronentransportschicht (ETL) und verwendete Materialien	29
2.3.3 Lochtransportschicht (HTL) und verwendete Materialien	32

2.3.3.1	Lochinjektionsschicht (HIL)	32
2.3.3.2	Anorganische Lochtransportmaterialien	33
2.3.3.3	Organische Halbleiter als Lochtransportmaterialien	34
2.3.3.4	Verwendung einer Lochblockierschicht (HBL) zwischen HIL und HTL	36
2.3.3.5	<i>p</i> -Dotierte Lochtransportschicht in PIN-OLEDs	36
2.3.3.6	Synthese von Triphenylamin-basierten Lochleitungsmaterialien	37
2.3.4	Emittermaterialien	40
2.3.4.1	Fluoreszenz-basierte Emitter	41
2.3.4.2	Phosphoreszenz-basierte Triplett-Emitter	43
2.3.4.3	TADF-Emitter	44
2.3.5	Polymer-basierte Funktionsmaterialien	47
2.3.5.1	Konjugierte Polymere	48
2.3.5.2	Polymere mit isolierten Chromophoren innerhalb des Rückgrats	50
2.3.5.3	Seitenketten-funktionalisierte und Multifunktions-Polymere	51
2.4	Polyisonitrile	53
2.4.1	Methoden zur Generierung der Isonitril-Funktionalität	54
2.4.2	Polymerisation von Isonitril-Monomeren	55
2.5	Prozessierung von organischen Funktionsmaterialien	59
2.5.1	Orthogonale Lösungsmittel-Strategie	61
2.5.2	Verwendung einer Zwischenschicht zur Verhinderung der Vermischung konsekutiver Funktionsschichten	62
2.5.3	Verringerung der Löslichkeit verarbeiteter Schichten durch das Abspalten löslichkeitsvermittelnder Gruppen	63
2.5.4	Verringerung der Löslichkeit prozessierter Funktionsschichten durch Quervernetzungsreaktionen	65
2.5.4.1	Siloxan-basierte Quervernetzung	65
2.5.4.2	Thiol-En-Quervernetzung	65
2.5.4.3	Dimer-bildende Cycloadditionen zur Quervernetzung	66
2.5.4.4	Diels-Alder-Reaktion zur Quervernetzung von nassprozessierten Funktionsschichten	68
2.5.4.5	Kettenwachstumsreaktionen zur Quervernetzung organischer Funktionsschichten	71
2.5.5	Organogelatoren zur Immobilisierung von Lösungsmittel- und/oder Funktionsmolekülen	74
2.5.5.1	D-Mannitol basierte Gelatoren (MBG)	76
2.5.5.2	L-Glutaminsäure basierter Gelator (LBG)	77

3	AUFGABENSTELLUNG	79
3.1	Teil A: Immobilisierung von Lösungsmittel- und Funktionsmolekülen durch Organogelatoren	79
3.2	Teil B: Anbringung von Funktionseinheiten an helikal-chirale Polyisocyanide	81
4	ERGEBNISSE	83
4.1	Synthese diverser Ausgangsverbindungen	83
4.1.1	Synthese eines Kupfer(I)-Katalysators zum Einsatz in ULLMANN-Kupplungen	83
4.1.2	Synthese von Arylbromiden als Bausteine zur DPA-Synthese	84
4.1.3	Synthese von Anilin-Derivaten als Bausteine zur DPA-Synthese	86
4.1.4	Synthese von Diphenylamin-Derivaten	87
4.2	Teil A: Immobilisierung von Lösungsmittel- und Funktionsmolekülen durch Organogelatoren: Synthese und Charakterisierung	90
4.2.1	Synthese von Organogelatoren	90
4.2.2	Strategien zur kovalenten Anbindung von LBG an organische Funktionsmoleküle	92
4.2.2.1	Synthese der Fluoren- und Indenofluoren-Funktionseinheiten als Grundkörper zur kovalenten Anbindung von LBG	93
4.2.2.2	Synthese weiterer Funktionsmoleküle zur Charakterisierung von Organogelen	104
4.2.2.3	Experimente zur kovalenten Verknüpfung von LBG mit organischen Halbleitermaterialien	106
4.2.2.4	Fazit zur kovalenten Anbindung von LBG an organische Funktions-moleküle	119
4.2.3	Charakterisierung von auf LBG basierten Organogelen für den Einsatz in OLEDs	120
4.2.3.1	Gelator-Funktionsmolekül-Mischungen	120
4.2.3.2	Vergleich von kovalent gebundenen Funktionsmolekül-LBG-Einheiten und LBG-Funktionsmaterial-Co-Gelen	122
4.2.3.3	Viskoelastische Eigenschaften von LBG-Schichten	125
4.2.3.4	Erzeugung und Untersuchung von LBG-Funktionsmaterial-Schichten	130
4.2.3.5	Untersuchung der Performance einer Einschicht-OLED-Architektur in Abhängigkeit der LBG-Konzentration	135
4.2.4	Zusammenfassung und Fazit	137
4.3	Teil B: Anbringung von Funktionseinheiten an helikal-chirale Polyisocyanide	139
4.3.1	Synthesestrategie zur Darstellung Funktionsmolekül-tragender Polyisocyanide	139
4.3.2	Allgemeiner Synthesebaustein für die Herstellung von diversen funktionalisierten Monomeren als Vorläufer für Polyisocyanide	141
4.3.3	Synthese der TPD-basierten Isonitril-Monomere	143
4.3.4	Synthese eines TADF-Emitter tragenden Isonitril-Monomers	152
4.3.4.1	Synthese von Benzyloxyphenyl-dichlorpyrimidin 327	153

4.3.4.2	Synthese von 9,9-Dimethylacridan 324 und Generierung einer Bor-organischen Spezies zum Einsatz in einer SUZUKI-Reaktion	154
4.3.4.3	Darstellung des phenolisch substituierten APP-TADF-Emitters 320 zur Verknüpfung mit dem Formamid-Baustein 305 und Generierung der Isonitril-Funktion	155
4.3.5	Synthese eines Oxetan-funktionalisierten Isonitril-Monomers als Quervernetzungseinheit	157
4.3.6	Polymerisation der Funktionsmaterial-tragenden Isonitril-Monomere zu Polyisonitrilen	159
4.3.6.1	Qualitative Untersuchung der Lösungsmittelresistenz quervernetzter Schichten	159
4.3.6.2	Polymerisation von diversen funktionalisierten Isonitril-Monomeren	161
4.3.7	Wärmebehandlung der Polyisonitrile	164
4.3.8	Absorptions- und emissionsspektroskopische Untersuchung der Isonitril-Monomere und Polyisonitrile	166
4.3.8.1	TPD-Derivate	166
4.3.8.2	APP-Derivate	168
4.3.9	Untersuchung der filmbildenden Eigenschaften und des Quervernetzungsverhaltens	171
4.3.9.1	Charakterisierung toluolischer Polymer-Lösungen	171
4.3.9.2	Quervernetzungseigenschaften	172
4.3.9.3	Topographische Untersuchung einer vernetzten Polymer-Funktions-schicht	174
4.3.10	Zusammenfassung und Fazit	175
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	177
5.1	Zusammenfassung	177
5.2	Ausblick	183
5.2.1	Organogelatoren	183
5.2.2	Funktionalisierte helikal-chirale Polyisonitrile	184
6	EXPERIMENTELLER TEIL	187
6.1	Arbeitsmethoden und Analysengeräte	187
6.1.1	Edukte und Reagenzien	187
6.1.2	Trocknung von Lösungsmitteln	187
6.1.3	SCHLENK-Bedingungen und Schutzgas	187
6.1.4	Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien	187
6.1.5	Dünnschichtchromatographie	188
6.1.6	Flash-Säulenchromatographie	188
6.1.7	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	189
6.1.8	Infrarotspektroskopie (IR)	189
6.1.9	UV-Vis-Spektroskopie	190

6.1.10	Fluoreszenzspektroskopie	190
6.1.11	CD-Spektroskopie	190
6.1.12	Massenspektrometrie (MS)	191
6.1.13	Differenzkalorimetrie (DSC)	191
6.1.14	Elementaranalysen (EA)	191
6.1.15	Gelpermeationschromatographie (GPC)	191
6.1.16	Drehwerte	192
6.1.17	Schmelzpunkte	192
6.1.18	Gefriertrocknung	192
6.1.19	Viskoelastische Eigenschaften	192
6.1.20	Bestimmung der Gelierungstemperatur T_G	193
6.1.21	Herstellung von Organogelen	193
6.1.22	Schichtpräparation	194
6.1.23	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	194
6.1.24	Laborjournalnummern	194
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	195
6.2.1	Alkylierung eines Fluorens/Indenofluorens (AAV 1)	195
6.2.2	EDC-vermittelte Amid-Kupplung (AAV 2)	195
6.2.3	Buchwald-Hartwig-Reaktion (AAV 3)	195
6.2.4	„Wasser-vermittelte“ Buchwald-Hartwig-Kupplung (AAV 4)	196
6.2.5	Ullmann-Kupplung (AAV 5)	196
6.2.6	Hydrierungsreaktionen (AAV 6)	196
6.2.7	Erzeugung der Isonitril-Funktionalität (AAV 7)	197
6.2.8	Polymerisation von Phenylisonitril-Monomeren (AAV 8)	197
6.3	Synthese von Ausgangsverbindungen und Reagenzien	198
6.3.1	Darstellung von Cu(neocup)(PPh ₃)Br 35	198
6.3.2	Darstellung von Hexylmagnesiumbromid (1 M)	199
6.3.3	Darstellung von Kalium(6-methoxy-6-oxohexyl)trifluorborat 275	199
6.3.4	Darstellung von (3-Ethyloxyetan-3-yl)methanol 181	200
6.3.5	Darstellung von 3-(((6-Bromhexyl)oxy)methyl)-3-ethyloxyetan 183	201
6.3.6	Darstellung von 1,3,5-Tribrom-2-chlorbenzol 284	202
6.3.6.1	Darstellung von 4-(Trimethylsilyl)brombenzol 239	203
6.3.6.2	Darstellung von 4-(Trimethylsilyl)phenylboronsäure 240	203
6.3.6.3	Darstellung von 4-(Benzyloxy)phenylboronsäure 321	204
6.3.7	Synthese von Arylbromiden als Bausteine zur Synthese diverser Diphenylamine	205
6.3.7.1	Darstellung von 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan 172	205
6.3.7.2	Darstellung von 4-Brombenzoesäure- <i>tert</i> -butylester 174	206
6.3.7.3	Darstellung von <i>para</i> -Benzyloxy-brombenzol 178	207
6.3.7.4	Darstellung von TBDMS-geschütztem 4-Bromphenol 175	207

6.3.7.5	Darstellung von 3-(((6-(4-Bromphenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan	184	208
6.3.8	Synthese von Anilin-Derivaten als Bausteine zur Synthese von Diphenylaminen		209
6.3.8.1	Darstellung von <i>para</i> -Nitrophenyl-methylcarbonat	187	209
6.3.8.2	Darstellung von <i>para</i> -Aminophenyl-methylcarbonat	188	209
6.3.8.3	Darstellung von 3-(((6-(4-Nitrophenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan	189	210
6.3.8.4	Darstellung von 3-(((6-(4-Aminophenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan	190	211
6.3.9	Synthese diverser Diphenylamine		211
6.3.9.1	Darstellung von Diphenylamin-4-carbonsäuremethylester	193	211
6.3.9.2	Darstellung von 4-(1,3-Dioxan-2-yl)diphenylamin	194	212
6.3.9.3	Darstellung von 4-Cyanodiphenylamin	195	213
6.3.9.4	Darstellung von Diphenylamin-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	196	213
6.3.9.5	Darstellung von 4-Chlordiphenylamin	197	214
6.3.9.6	Darstellung von 4,4'-Dimethoxydiphenylamin	198	215
6.3.9.7	Darstellung von 4-Benzyloxy-4'-methoxydiphenylamin	199	215
6.3.9.8	Darstellung von 4-Benzyloxy-4'-OTBDMS-diphenylamin	200	216
6.3.9.9	Darstellung von 4,4'-Bis(benzyloxy)diphenylamin	201	217
6.3.9.10	Darstellung von 4-(Benzyloxy)-4'-(hexyloxy-oxetan)diphenylamin	202	218
6.3.9.11	Darstellung von 4,4'-Bis(hexyloxy-oxetan)diphenylamin	203	219
6.4	Synthese der Verbindungen aus Teil A: Organogelatoren		220
6.4.1	Synthese von Organogelatoren		220
6.4.1.1	Darstellung des L-Glutaminsäure basierten Gelators (LBG)	163	220
6.4.1.2	Darstellung von Amino-LBG	206	221
6.4.1.3	Darstellung von D-Mannitol-diacetonid	164	222
6.4.1.4	Darstellung von D-Mannitol-dicyclohexanonid	165	223
6.4.2	Synthese von DPA-substituierten Fluorenen und kovalente Verknüpfung mit LBG		224
6.4.2.1	Darstellung von 2-Brom-7-iodfluoren	220	224
6.4.2.2	Darstellung von 2,2'-Diiodfluoren	251	224
6.4.2.3	Darstellung von 2,7-Diiod-9,9-di(deutero)methylfluoren	252	225
6.4.2.4	Darstellung von 2-Brom-7-iod-9,9-dihexylfluoren	221	226
6.4.2.5	Darstellung von 2-Brom-9,9-dioctylfluoren	218	226
6.4.2.6	Darstellung von 2-Brom-7-iod-9,9-dioctylfluoren	219	227
6.4.2.7	Darstellung von 2-Brom-7-(<i>N</i> -diphenylamino)-9,9-dihexylfluoren	222	228
6.4.2.8	Darstellung von 2-Brom-7-(<i>N</i> -diphenylamino)-9,9-dioctylfluoren	216	229
6.4.2.9	Darstellung von 2,7-Bis(<i>N</i> -ditolylamino)-9,9-di(deutero)methylfluoren	253	230
6.4.2.10	Darstellung von Hexylfluoren-Boronsäurepinakolester	248	231
6.4.2.11	Darstellung des dendritisch aufgebauten Tris(DPA-Hexylfluorens)	250	232
6.4.2.12	Darstellung des dendritisch aufgebauten Chlorid-funktionalisierten Tris(DPA-Hexylfluorens)	285	233
6.4.2.13	Darstellung des dendritisch aufgebauten Capronsäure-Spacer-tragenden Tris(DPA-Hexylfluorens)	286	234

6.4.2.14	Darstellung des dendritisch aufgebauten, über einen Capronsäure-Spacer verknüpften, Tris(DPA-Hexylfluoren)-LBG-Hybrids 288	235
6.4.2.15	Darstellung des Carboxy-funktionalisierten unsymmetrischen DPA-Octylfluorens 263	237
6.4.2.16	Darstellung des direkt (ohne Spacer) verknüpften Octylfluoren-LBG-Hybrids 264	238
6.4.2.17	Darstellung des Acetal-geschützten Aldehyd-funktionalisierten DPA-Dioctylfluorens 265	240
6.4.2.18	Darstellung des Aldehyd-funktionalisierten DPA-Dioctylfluorens 266	241
6.4.2.19	Darstellung des Benzylalkohol-funktionalisierten DPA-Dioctylfluorens 267	242
6.4.2.20	Darstellung des Glutarsäure-Spacer-tragenden Dioctylfluorens 269	243
6.4.2.21	Darstellung des über einen Glutarsäure-Spacer verknüpften Octylfluoren-LBG-Hybrids 270	243
6.4.2.22	Darstellung des Chlorid-substituierten unsymmetrischen DPA-Hexylfluorens 276	245
6.4.2.23	Darstellung des Capronsäuremethylester-funktionalisierten Dihexylfluorens 277	246
6.4.2.24	Darstellung des Capronsäure-funktionalisierten Dihexylfluorens 278	247
6.4.2.25	Darstellung des über einen Capronsäure-Spacer verknüpften Hexylfluoren-LBG-Hybrids 271	248
6.4.3	Synthese von DPA-substituierten Indenofluorenen und kovalente Verknüpfung mit LBG	249
6.4.3.1	Darstellung von 2,5-Diphenyl- <i>para</i> -xylole 47	249
6.4.3.2	Darstellung von 2,5-Diphenylterephthalsäure 49	250
6.4.3.3	Darstellung von Indeno[1,2- <i>b</i>]-6,12-dione 50	250
6.4.3.4	Darstellung von 6,12-Dihydroinden[1,2- <i>b</i>]fluoren 51	251
6.4.3.5	Darstellung von Dioctyl-Indenofluoren 225	252
6.4.3.6	Darstellung von 2-Brom-5-chlor- <i>para</i> -xylole 256	252
6.4.3.7	Darstellung von 2-Brom-5-chlorterephthalsäure 241	253
6.4.3.8	Darstellung von 2-Brom-5-chlorterephthalsäure-dimethylester 234	254
6.4.3.9	Darstellung von 2-Chlor-5-(4-Trimethylsilyl)phenylterephthalsäure-dimethylester 242	254
6.4.3.10	Darstellung von 2-(4-Trimethylsilyl)phenyl-5-phenylterephthalsäure-dimethylester 243	255
6.4.3.11	Darstellung von 2-(4-Iodphenyl)-5-phenylterephthalsäure-dimethylester 244	256
6.4.3.12	Darstellung von 2-Iod-6,6,12,12-tetrahexylindenofluoren 246	257
6.4.3.13	Darstellung von 2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraoctylindenofluoren 226	258
6.4.3.14	Darstellung von 2-Brom-8-(<i>N</i> -diphenylamino)-6,6,12,12-tetraoctylindenofluoren 228	259
6.4.3.15	Darstellung des Chlorid-substituierten unsymmetrischen DPA-Octylindenofluorens 279	260
6.4.3.16	Darstellung des Capronsäuremethylester-funktionalisierten Dioctylindenofluorens 280	261

6.4.3.17	Darstellung des über einen Capronsäure-Spacer verknüpften Octyl-indenofluoren-LBG-Hybrids 282	262
6.5	Synthese der Verbindungen aus Teil B: Polyisonitrile	264
6.5.1	Synthese des Hexylbromid-substituierten Formamid / Isonitril-Bausteins 305 / 306 als gemeinsame Vorläufer der Monomersynthese	264
6.5.1.1	Darstellung von 4-Formamidobenzoesäure 304	264
6.5.1.2	Darstellung von L-Valin-(6-bromhexyl)ester-Hydrotosylat 303	265
6.5.1.3	Darstellung des Formamid-Bausteins 305	265
6.5.1.4	Darstellung des Isonitril-Bausteins 306	266
6.5.2	Synthese des Oxetan-funktionalisierten Isonitril-Monomers 340	267
6.5.2.1	Darstellung des 4-Formamidobenzoesäure-Hydroxysuccinimidaktiv-esters 336	267
6.5.2.2	Darstellung von 4-Isocyanobenzoesäure-Hydroxysuccinimidaktivester 337	268
6.5.2.3	Darstellung von Cbz-L-Valin-[6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl]-ester	268
6.5.2.4	Darstellung von L-Valin-[6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl]ester 339	269
6.5.2.5	Darstellung des Oxetan-funktionalisierten Isonitril-Monomers 340	270
6.5.3	Synthese der TPD-funktionalisierten Isonitril-Monomere	271
6.5.3.1	Synthese von 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dimethoxytriphenylamin 310	271
6.5.3.2	Darstellung des Trimethoxybenzyloxy-TPD-Derivats 312	272
6.5.3.3	Darstellung des phenolischen Trimethoxy-TPD-Derivats 307	273
6.5.3.4	Darstellung des Trimethoxy-TPD-Formamids 318	274
6.5.3.5	Darstellung des Trimethoxy-TPD-Isonitrilmonomers 298	275
6.5.3.6	Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dihydroxytriphenylamin 317	276
6.5.3.7	Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-bis(hexyloxy-oxetan)triphenyl-amin 311	277
6.5.3.8	Darstellung des Tris(hexyloxy-oxetan)benzyloxy-TPD-Derivats 313	279
6.5.3.9	Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-bis(benzyloxy)triphenylamin 314	280
6.5.3.10	Darstellung des Tribenzyloxy-OTBDMS-TPD-Derivats 315	281
6.5.3.11	Darstellung des Trihydroxy-OTBDMS-TPD-Derivats 316	282
6.5.3.12	Darstellung des phenolischen Tris(hexyloxy-oxetan)-TPD-Derivats 308	283
6.5.3.13	Darstellung des Tris(hexyloxy-oxetan)-TPD-Isonitrilmonomers 300	284
6.5.4	Synthese der APP-funktionalisierten Isonitril-Monomere	286
6.5.4.1	Darstellung von 2-Iod-4,6-dichlorpyrimidin 323	286
6.5.4.2	Darstellung von 2-(4-Benzyloxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin 327	286
6.5.4.3	Darstellung von N-Phenylantranilsäuremethylester 329	287
6.5.4.4	Darstellung von 2-(2-Phenylamino)phenyl-2-propanol 330	288
6.5.4.5	Darstellung von 9,9-Dimethylacridan 324	288
6.5.4.6	Darstellung von N-(4-Bromphenyl)-9,9-dimethylacridan 332	289
6.5.4.7	Darstellung von N-(Phenyl-4-boronsäurepinakolester)-9,9-dimethyl-acridan 333	290
6.5.4.8	Darstellung des Benzyl-geschützten APP-Emitters 334	291
6.5.4.9	Darstellung des phenolischen APP-Emitters 320	292
6.5.4.10	Darstellung des APP-Emitter funktionalisierten Isonitril-Monomers 299	293

6.5.5	Polymerisationsreaktionen	295
6.5.5.1	Darstellung von <i>poly-298</i>	295
6.5.5.2	Darstellung von <i>poly-298_{0.5}-co-340_{0.5}</i>	296
6.5.5.3	Darstellung von <i>poly-298_{0.8}-co-340_{0.2}</i> (statistisches Copolymer)	297
6.5.5.4	Darstellung von <i>poly-298_{0.8}-co-340_{0.2}</i> (Block-Copolymer)	298
6.5.5.5	Darstellung von <i>poly-300</i>	299
6.5.5.6	Darstellung von <i>poly-299</i>	300
6.5.5.7	<i>poly-299_{0.8}-co-340_{0.2}</i> (statistisches Copolymer)	301
7	LITERATUR	303

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Anwendungsbeispiele für OLEDs. (Bildquellen: BMW ^[3] , Samsung ^[4] , LG ^[5]).....	1
Abbildung 2.1:	Aufbau und Funktionsprinzip einer Organischen Leuchtdiode (Einschicht-OLED).....	4
Abbildung 2.2:	Erste Mehrschicht-OLED nach Tang und VanSlyke, ^[14] bestehend aus zwei Funktionsschichten. Alq ₃ 1 dient als Emitter und TAPC 2 als Lochleitungsmaterial.	6
Abbildung 2.3:	Aufbau einer Mehrschicht-OLED (<i>multi-layer device</i>) und schematische Darstellung des Elektronentransports über viele kleine Energiebarrieren.	7
Abbildung 2.4:	Einfluss der <i>p</i> -Dotierung (rot) auf die HTL (Matrix, grün) und der <i>n</i> -Dotierung (blau) auf die ETL (Matrix, grün). Die Dotierung erleichtert signifikant den Ladungstransport durch Aufnahme (<i>p-type</i>) oder Abgabe (<i>n-type</i>) eines Elektrons. Die Abbildung wurde nach der Arbeit von WALZER reproduziert. ^[22]	8
Abbildung 2.5:	Aufbau einer <i>top-emitting light emitting diode</i> (TOLED) nach RIEß <i>et al.</i> ^[30] Die Lichtauskopplung erfolgt durch die Kathode und eine dielektrische Deckschicht von „oben“	10
Abbildung 2.6:	Aufbau einer <i>Quantum Dot</i> -Leuchtdiode (QLED). Die Abbildung ist angelehnt an die Arbeit von TITOV <i>et al.</i> ^[36]	11
Abbildung 2.7:	QLED-TV der Firma Samsung (Bildquelle: Samsung).	11
Abbildung 2.8:	Schematische Darstellung der thermionischen Emission (rot) und des Tunneleffekts nach FOWLER-NORDHEIM (grün). Die Injektionsbarriere Φ_{In} wird um $\Delta\Phi$ zu der neuen Barriere Φ_B gesenkt. Ursächlich dafür ist der SCHOTTKY-Effekt, die Verringerung des Bildladungspotentials $\Phi_{Bildladung}$ unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes. Grafik in Anlehnung an SCHWOERER und WOLF. ^[19]	14
Abbildung 2.9:	Verteilung der energetischen Zustände (DOS) in einem ungeordneten molekularen Festkörper und schematische Darstellung des Hüpftransports eines Elektrons (nach RIEDEL). ^[38]	15
Abbildung 2.10:	Modell für die Ladungsträgerinjektion von einem Metall in einen organischen Halbleiter nach GARTSTEIN und CONWELL. Die Abbildung wurde nach BÄSSLER reproduziert. ^[48]	16
Abbildung 2.11:	Termschemata für die Fluoreszenz (emissiver $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang) und die Phosphoreszenz (emissiver $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang).	19
Abbildung 2.12:	Vergleich des Exciplex-Triplett-Energietransfers (EXTET) mit dem gewöhnlichen <i>host-guest</i> -Energietransfer. H: Host, E: Exciplex, G: Guest. Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur. ^[77]	21

Abbildung 2.13:	Prozess der Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA).	22
Abbildung 2.14:	Termschema für das TADF-Phänomen. Als „ <i>cold-exciton</i> “ TADF wird der $T_1 \rightarrow S_1$ -Übergang (orange) und als „ <i>hot-exciton</i> “ TADF der $T_m \rightarrow S_n$ -Übergang (grün) mit ($m \geq 2, n \geq 1$) bezeichnet. ^[86]	23
Abbildung 2.15:	Beispielhafter Überblick über aktuell als Elektronentransportmaterialien eingesetzte Verbindungsklassen.	30
Abbildung 2.16:	Beispielhafte Darstellung zweier aktueller Elektronentransportmaterialien, die sehr flexibel einsetzbar sind (14) oder überwältigende physikalische Eigenschaften (15) aufweisen.....	31
Abbildung 2.17:	Exemplarische Darstellung gängiger niedermolekularer (blau) und polymerer (rot) Lochinjektionsmaterialien.	33
Abbildung 2.18:	Beispielhafte Darstellung wichtiger Lochtransportmaterialien für den Einsatz in OLEDs.	34
Abbildung 2.19:	Schlüsselverbindungen <i>p</i> -dotierter HTLs. Dargestellt ist der wichtigste <i>p</i> -Dopant 29 (rot) und häufig genutzte Matrixmaterialien (blau).	36
Abbildung 2.20:	Beispiele für fluoreszente Emittermaterialien.	41
Abbildung 2.21:	Exemplarische Darstellung von phosphoreszenten Iridium(III)-Triplett-Emittern. Die Strukturen der Emittermaterialien sind in der jeweiligen Farbe ihrer Emission dargestellt.....	43
Abbildung 2.22:	TADF-fähige organische Verbindungen. An Eosin 60 wurde das Phänomen der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) erstmalig festgestellt. Der Sn(IV)-Porphyrin-Komplex 62 leitete das sogenannte <i>triplet-harvesting</i> in OLEDs ein, woran aktuell intensiv geforscht wird.	44
Abbildung 2.23:	Emitter der ersten hocheffizienten TADF-basierten OLED-Aufbauten aus dem Jahre 2012. Die CDBC-Derivate 63-68 sind ein intramolekulare Donor (D, blau)-Akzeptor (A, rot)-System, wohingegen der Exciplex 69 ein intermolekulares D-A-System darstellt. ^[66c, 85a] In Klammern ist die jeweilige Farbe der Emission gegeben.....	45
Abbildung 2.24:	Übersicht wichtiger Donor- (blau) und Akzeptorverbindungen (rot), welche häufig in derzeitigen TADF-Emittern vorkommen, R = <i>t</i> Bu, Ph.	46
Abbildung 2.25:	Blau-emittierender aktueller TADF-Emitter nach KOMATSU <i>et al.</i> ^[201]	47
Abbildung 2.26:	Klassifizierung Funktionsmolekül-tragender Polymere. Abbildung erstellt in Anlehnung an die Arbeit von SEGURA. ^[207]	48
Abbildung 2.27:	Auswahl an PPV-Derivaten. R ¹ , R ² = H, Alkyl, Alkoxy, R ³ = H, Cl, F, CN.	49
Abbildung 2.28:	Allgemeine Struktur von Poly- <i>para</i> -phenylenen (PPP) 88 und den daraus abgeleiteten <i>ladder-type</i> Poly- <i>para</i> -phenylenen (LPPP) 89 . R = Alkyl, Alkoxy, R ¹ , R ² = Alkyl, R ³ = H, Me. ^[218]	49
Abbildung 2.29:	<i>Stapladder-type</i> PPPs: Beispielhafte Darstellung von Polyfluorenen (PF) 90 und Polyindenofluorenen (PIF) 91 . In gleichmäßig substituierten PIFs ist R ¹ = R ² = Alkyl. Mixed-Indenofluorene (MIF) tragen unterschiedliche Reste R ¹ ≠ R ² , R ¹ = Alkyl, R ² = Aryl. ^[222]	50

Abbildung 2.30:	Exemplarische Darstellung von Polymeren mit isolierten Chromophoren innerhalb des Rückgrats. Gezeigt ist ein Silan ^[223] - und ein Amin ^[224] -verknüpftes PPV 92 sowie 93	51
Abbildung 2.31:	Acrylsäure-basiertes Copolymer 94 , ^[227] welches mit einem Elektronenleiter (rot), einem Zimtsäure-basierten Quervernetzer (blau) und einem Distyryl-Emitter (grün) funktionalisiert ist.....	52
Abbildung 2.32:	Darstellung der verschiedenen Komponenten eines von der Gruppe um MEERHOLZ erzeugten multifunktionalen Copolymers für den Einsatz in WOLEDs. ^[228] In Klammern ist der Anteil der Komponenten am Gesamtpolymer gegeben. Die Emittermaterialien sind in der Farbe ihres emittierten Lichts dargestellt.....	52
Abbildung 2.33:	Tetraphenylethylen(TPE, blau)-funktionalisiertes Polyphenylisonitril. ^[230]	53
Abbildung 2.34:	Häufig genutzte Übergangsmetall-Katalysatoren für die Polymerisation von Aryl-Isonitril-Monomeren. Auswahl erstellt nach SCHWARTZ <i>et al.</i> ^[229]	55
Abbildung 2.35:	Aufbau einer Hochvakuumbeschichtungszelle zur Vakuumabscheidung von organischen Funktionsmaterialien (blau, grün). Abbildung in Anlehnung an die Publikation von BISWAS <i>et al.</i> erstellt. ^[256]	59
Abbildung 2.36:	Auswahl an in Wasser/Alkoholen löslichen organischen Funktionsmaterialien, welche in effizienten, aus Lösung prozessierten, OLEDs Anwendung fanden.....	61
Abbildung 2.37:	Exemplarische Zusammenstellung wichtiger LMOGs zur Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen. Die für diese Arbeit wichtigen Strukturen sind mit einem grauen Kasten hinterlegt.	75
Abbildung 2.38:	D-Mannitol basierte Gelatoren (MBG) zur Immobilisierung von unpolaren organischen Lösungsmitteln.	76
Abbildung 2.39:	L-Glutaminsäure basierter Gelator 163 (LBG).....	77
Abbildung 2.40:	SEM-Aufnahme eines LBG-basierten Co-Gels aus Alq ₃ 1 in DMSO. Die Abbildung wurde aus der Literatur entnommen. ^[296a]	77
Abbildung 2.41:	Kovalent über einen Linker (blau) verknüpfte Organogelator (rot)-Funktionsmolekül-Verbindungen, welche eine Vielzahl organischer Lösungsmittel erfolgreich vergelen können.....	78
Abbildung 3.1:	Darstellung eines funktionalisierten Polyarylonitrils, welches sowohl ein organisches Halbleitermaterial als auch eine Quervernetzungs-Einheit trägt. L-Valin (rot) dient als chiraler Induktor zur Bildung einer einheitlich konfigurierten Helix.....	81
Abbildung 4.1:	1,1-ADEQUATE-Spektrum aus der Dissertation von SCHNELLBÄCHER ^[235b] zur Verifizierung der regioselektiven Bromierung eines Indenofluorens in den 2,8-Positionen.	98
Abbildung 4.2:	Massenspektrometrische Analyse (APCI-MS) des Produktgemischs bei der erprobten aufeinanderfolgenden Bromierung beziehungsweise Iodierung eines Tetraalkyl-Indenofluorens.	100

Abbildung 4.3:	Fotographien der vergelten Funktionsmolekül-Gelator-Einheit 270 in Toluol ($c = 10 \text{ mg/ml}$). a) Organogel bei Tageslicht; b) Organogel unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Das Probengläschen steht zur Verdeutlichung der Immobilisierung des Lösungsmittels auf dem Kopf.	112
Abbildung 4.4:	Fotographien der vergelten Funktionsmolekül-Gelator-Einheit 282 in Toluol ($c = 30 \text{ mg/ml}$). a) Organogel bei Tageslicht; b) Organogel unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Das Probengläschen steht zur Verdeutlichung der Immobilisierung des Lösungsmittels auf dem Kopf.	117
Abbildung 4.5:	In Tinten verwendete organische Verbindungen zur Durchführung viskoelastischer Messungen. Die Strukturen der Emittermaterialien sind in der jeweiligen Emissionsfarbe dargestellt.....	125
Abbildung 4.6:	Viskositätsmessungen von unterschiedlich konzentrierten LBG-Lösungen in: a) Indan, b) Tetralin, c) Indan/Tetralin (7:3), d) Cyclohexanon. ^[325]	126
Abbildung 4.7:	Von der LBG-Konzentration abhängige Viskositätsmessungen von: a) PIF8-TAA 291 (30 mg/ml) und b) Lumogen 293 (20 mg/ml) in Cyclohexanon, c) Lumogen 293 (20 mg/ml) in Indan/Tetralin (7:3), d) PMMA 294 (230 mg/ml) und Lumogen 293 (20 mg/ml) in Indan/Tetralin (7:3), e) <i>Superyellow</i> 292 (10 mg/ml) in Cyclohexanon. ^[325]	128
Abbildung 4.8:	Messung der Oberflächenspannung diverser Lösungsmittel und Funktionsmaterial-Lösungen in Abhängigkeit der LBG-Konzentration. ^[325]	129
Abbildung 4.9:	Mittels <i>Drop-Casting</i> erzeugte Co-Gel-Funktionsschichten auf einem Objektträger unter UV-Licht. Die LBG-Konzentration der Co-Gele ist in orangefarbener Schrift angegeben. Als Lösungsmittel diente jeweils das optimale Gemisch aus Indan/Tetralin (7:3). Eine Ausnahme ist <i>Superyellow</i> 292 , welches aus Cyclohexanon aufgebracht wurde.	130
Abbildung 4.10:	Darstellung des Kaffeering-Effekts. Dargestellt ist ein Kaffeetropfen, welcher 1 wt-% feste Bestandteile enthält. Die Abbildung wurde aus einer Publikation von DEEGAN <i>et al.</i> entnommen. ^[327]	131
Abbildung 4.11:	Profil eines via Tintenstrahldruck erzeugten Tropfens in Abhängigkeit der LBG-Konzentration in Indan/Tetralin (7:3). ^[325] In den Tintenformulierungen befinden sich zudem PMMA 294 (230 mg/ml) und Lumogen 293 (1.2 mg/ml).....	132
Abbildung 4.12:	Vergrößerte Ansicht ^[325] eines mittels Tintenstrahltechnik gedruckten Kreuzes (dunkelrot) mit Lumogen 293 (20 mg/ml) und LBG (5 mg/ml) in Cyclohexanon. Es ist eine deutliche Phasenseparation zu erkennen.	132

Abbildung 4.13:	<p>a) Ortsaufgelöstes ^2H-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K). Untere Hälfte der Probe: LBG+Toluol, obere Hälfte: LBG+Toluol-d_8. Die chemische Verschiebung bezieht sich nur auf die roten Signale. b) Ortsaufgelöstes ^2H-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K). Untere Hälfte der Probe: LBG+Toluol, obere Hälfte: LBG+Toluol+253. Die chemische Verschiebung bezieht sich nur auf das schwarze Signal. Die angedeuteten Phasen im NMR-Röhrchen entsprechen nicht der wahren Lage.....</p>	134
Abbildung 4.14:	<p>LIV-Kurven a-c) einer Einschicht-OLED-Architektur,^[325] deren Aufbau in d) dargestellt ist. In a) gehören die ausgefüllten Quadrate zur Stromdichte, die ungefüllten zur Leuchtdichte. Die <i>Superyellow</i>-Emitterschicht wurde mit unterschiedlichen Mengen an LBG versetzt. Die Funktionsschichten wurden durch Rotationsbeschichtung verarbeitet.</p>	135
Abbildung 4.15:	<p>Darstellung der Isonitril-Zielstrukturen für die anschließende Polymerisation zu Funktionsmolekül-tragenden Polyisonitrilen. Für das grundlegende Strukturmotiv der Monomere (siehe Kasten) ist die retrosynthetische Zerlegung dargelegt.</p>	140
Abbildung 4.16:	<p>^1H-NMR-Spektrum des <i>N</i>-Phenylformamids 305 in CDCl_3 (500 MHz, 300 K). Der von den unterschiedlichen Formamid-Konformationen beeinflusste aromatische Bereich ist vergrößert dargestellt. Die Signale sind den jeweiligen Protonen der Strukturen farblich zugeordnet. Darüber hinaus sind die jeweiligen Signale dem <i>s-cis</i> (<i>c</i>) beziehungsweise dem <i>s-trans</i>- (<i>t</i>) Konformer zugeordnet.</p>	142
Abbildung 4.17:	<p>Untersuchung der Lösungsmittelresistenz von Oxetan-vernetzten Polyisonitril-Funktions-schichten.</p>	160
Abbildung 4.18:	<p>GPC-Chromatogramm (PS, THF, 0.5 % TBAB) von poly-300. Das vom niedermolekularen Anteil erzeugte Signal ist in Rot kenntlich gemacht.</p>	163
Abbildung 4.19:	<p>CD-Spektren von a) poly-298_{0.8}-co-340_{0.2} sowie b) poly-300. Neben den Spektren befindet sich zudem eine graphische Auftragung der zeitlichen Veränderung der molaren Elliptizität Θ.</p>	165
Abbildung 4.20:	<p>UV-Vis-Spektren (DCM, $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) der TPD-funktionalisierten Isonitril-Monomere und der entsprechenden Polymere.</p>	166
Abbildung 4.21:	<p>Photolumineszenz-Spektren (DCM, $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) der TPD-tragenden Isonitril-Funktionsmaterialien. Als Anregungswellenlänge wurden 352 nm gewählt. Das Emissionsmaximum liegt für alle Verbindungen bei 441 nm.</p>	167
Abbildung 4.22:	<p>Absorptionsspektren ($c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) der APP-Emitter-tragenden (Poly-)Isonitrile.</p>	168
Abbildung 4.23:	<p>Emissionsspektren ($c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) des APP-Monomers 299 und des entsprechenden APP-Oxetan-Copolymers poly-299-co-340 (gemessen in DCM). Als Anregungswellenlänge wurde 374 nm gewählt.</p>	169

Abbildung 4.24:	Emissionsspektren von APP-Emitter-tragenden (Poly-)Isonitrile. Als Anregungswellenlänge wurde 374 nm gewählt. Die Messungen in Dioxan sind als gestrichelte Linie dargestellt.	169
Abbildung 4.25:	Verdeutlichung des strukturellen Unterschieds der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten APP-basierten Polyisonitrile im Vergleich zu den APP-TADF-Emittern von KIDO <i>et al.</i> ^[201] am Beispiel von poly-299	170
Abbildung 4.26:	Struktur des TPD-basierten Isonitril-Copolymers, welches nachfolgend weitergehend charakterisiert wird. Als Referenzmaterial dient QUPD 155	171
Abbildung 4.27:	Grafische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einer Funktionsmolekül-Lösung und der zu benetzenden Oberfläche.	172
Abbildung 4.28:	Schematische Darstellung der quantitativen Bestimmung der Lösungsmittelresistenz eines mit der Photosäure OPPI quervernetzten Oxetan-Funktionsfilms.	173
Abbildung 4.29:	Grafische Auftragung der Lösungsmittelresistenz einer vernetzten Schicht des Copolymers FH-362 in Abhängigkeit des OPPI-Gehalts. ^[343]	173
Abbildung 4.30:	AFM-Aufnahmen eines mit 3.5 mol-% OPPI quervernetzten Polymer-Films (FH-362) in unterschiedlichen Auflösungen (a,b). ^[343]	174
Abbildung 5.1:	Für das Iod-substituierte Tetraoctyl-Indenofluoren 282 wurde ein neuartiges Synthesekonzept entwickelt.	177
Abbildung 5.2:	Optimale Lösung – Einfache Mischungen aus LBG 163 und Funktionsmolekülen (Auswahl).	177
Abbildung 5.3:	Anhand Diphenylamin-substituierter Fluorene 270 und 271 entwickelte Verknüpfungskonzepte mit dem Organogelator LBG 163 und Übertragung des Konzepts auf das entsprechende Indenofluoren 282	178
Abbildung 5.4:	Schematischer Aufbau der ersten Organogelator-basierten konzeptionellen OLED.	179
Abbildung 5.5:	Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, funktionalisierten Isonitril-Monomere.	180
Abbildung 5.6:	Schlüssel-Copolymere aus dieser Arbeit. Diese wurden für weitere Untersuchungen und den Aufbau einer organischen Leuchtdiode an den AK Meerholz (Universität zu Köln) übergeben.	181
Abbildung 5.7:	Möglicher OLED-Mehrschichtaufbau unter Verwendung einer Gelator-Zwischenschicht zur Vermeidung der Interdiffusion konsekutiver Funktionsschichten.	184
Abbildung 5.8:	Beispielhafter Aufbau und Anwendungsmöglichkeiten einer CP-OLED.	186
Abbildung 6.1:	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gelierungstemperatur T_G eines Organogels.	193

Schemataverzeichnis

Schema 2.1:	Effiziente ULLMANN-Reaktion nach GUJADHUR <i>et al.</i> ^[167] mit Phenanthrolin (phen) und Neocuproin (neocup) als Liganden L, X = Cl < Br < I (gestaffelt nach Effizienz).	38
Schema 2.2:	BUCHWALD-HARTWIG-Synthese von Diphenylaminen 32 mithilfe bidentater Phosphin-Chelatliganden aus Anilinen 36 und Arylhalogeniden 31 (X = Br, I).	39
Schema 2.3:	Hocheffizientes „Water-mediated“ Präaktivierungssystem von FORS und BUCHWALD für die Synthese von Diphenylamin-Derivaten, ^[169] Cy = Cyclohexyl.	39
Schema 2.4:	Synthese von Triarylaminen mittels BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion unter Verwendung von Biaryl-Phosphinliganden 41-43 oder P(<i>t</i> Bu) ₃ 44	40
Schema 2.5:	Darstellung möglicher Synthesewege zur Herstellung von 2,8-Dibromierten Tetraalkylindenofluorenen 55 aus dem einfach zugänglichen Terphenyl 47	41
Schema 2.6:	Dehydratisierung eines Formamids 96 zu einem Isonitril 97	54
Schema 2.7:	Nickel(II)-katalysierter „merry-go-round“-Polymerisationsmechanismus von Isonitrilen. Der quadratisch-planare Ni(II)-Komplex 109 wird durch den Angriff eines Nucleophils (blau) aktiviert. Das Schema wurde in Anlehnung an eine Arbeit der Gruppe um NOLTE erstellt. ^[252]	56
Schema 2.8:	Konzepte zur post-prozessierten Verringerung der Löslichkeit organischer Funktionsmaterialien durch Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Gruppe.	63
Schema 2.9:	Darstellung der Siloxan-basierten Quervernetzung von Funktionsmaterialien. Das Schema wurde in Anlehnung an die Arbeit von ZUNIGA erstellt. ^[272]	65
Schema 2.10:	Darstellung der Thiol-En-Quervernetzung von Vinyl-substituierten Funktionsmaterialien 127 mit mehrwertigen Thiolen 128	65
Schema 2.11:	Thermische angeregte Dimerisierung von Trifluorvinylethern. Schema erstellt nach ZUNIGA <i>et al.</i> ^[272]	66
Schema 2.12:	Thermisch angeregte Dimerisierung von Benzyocyclobutenen. Schema erstellt nach ZUNIGA <i>et al.</i> ^[272]	67
Schema 2.13:	Photo-induzierte Dimerisierung von Cinnamaten. Schema erstellt nach ZUNIGA <i>et al.</i> ^[272]	68
Schema 2.14:	Thermisch angeregte [4+2]-Cycloadditionen (DIELS-ALDER-Reaktionen) zur Quervernetzung von Funktionsschichten. a) Reaktion eines Furans 138 mit einem Maleimid 139 zu einem Bicyclus 140 . Beispiel entnommen aus dem Artikel von PATEL <i>et al.</i> ^[277] b) Dimerisierung von Cyclopentadien 144 zu Dicyclopentadien 145 , entnommen aus der Arbeit der Gruppen um BUNZ und MÜLLEN. ^[278]	69

Schema 2.15:	Quervernetzung eines Styrol-funktionalisierten organischen Halbleitermaterials 147 . ^[272] Als praktisches Beispiel dient das Styrol-funktionalisierte Diphenylamin-tragende Fluoren 149 aus der Dissertation von HEMPE. ^[222, 235c]71	71
Schema 2.16:	CROP-Mechanismus der Oxetan-vermittelten Quervernetzung organischer Funktionsschichten (Kasten). Beispiele für Oxetan-tragende Funktionsmaterialien sind die Lochleiter OTPD 155 und QUPD 15672	72
Schema 2.17:	Darstellung der Bildung dreidimensionaler „ <i>self-assembled fibrillar networks</i> “ (SAFINS) in Anlehnung an die Arbeit von CARAN <i>et al.</i> ^[288] Grün: Gelator-Moleküle; schwarzer Schweif: Lösungsmittelmoleküle.74	74
Schema 2.18:	Darstellung der Anordnung von Dopantmolekülen im dreidimensionalen Netzwerk eines LBG-basierten Organogels. A: Dopantmoleküle bilden zusammen mit LBG das Netzwerk. B: Die Dopantmoleküle haften an den Fasern des Netzwerks. C: Die Dopantmoleküle sind gelöst in der Lösungsmittelphase innerhalb der Poren zwischen den Fasern. Das Schema wurde nach der Arbeit von DUAN <i>et al.</i> reproduziert und modifiziert. ^[296a]78	78
Schema 3.1:	Darstellung der Fertigung einer mehrlagigen OLED- <i>Device</i> unter dem Einsatz vergelter Halbleiterschichten. FM: Funktionsmolekül; LBG: L-Glutaminsäure basierter Gelator 16379	79
Schema 3.2:	Allgemeine Darstellung der kovalenten Verknüpfung eines Diphenylamin-substituierten Indenofluorens mit einem Organogelator (LBG).....80	80
Schema 4.1:	Herstellung des Cu(neocup)(PPh ₃)Br-Komplexes 35 für den Einsatz in ULLMANN-Kupplungen.84	84
Schema 4.2:	Schützung der Carbonylfunktion von <i>p</i> -Brombenzaldehyd 170 als 1,3-Dioxan.....84	84
Schema 4.3:	Synthese von <i>p</i> -Brombenzoesäure- <i>tert</i> -butylester 174 nach LA REGINA <i>et al.</i> ^[302]84	84
Schema 4.4:	Darstellung der Schützung der OH-Funktionalität von <i>p</i> -Bromphenol 176 als TBDMS-Silylether 175 und als Benzylether 17885	85
Schema 4.5:	Herstellung eines Oxetan funktionalisierten Arylbromids 184 mit einem Hexyl-Linker zwischen der Oxetan- und der aromatischen Einheit.....85	85
Schema 4.6:	Syntheseweg zu dem Carbonat-tragenden Anilin 18886	86
Schema 4.7:	Synthese des Oxetan-funktionalisierten Anilins 190 . Bei der Alkylierung von <i>p</i> -Nitrophenol 185 entsteht das Nebenprodukt 19187	87
Schema 4.8:	Synthese von LBG 163 nach DUAN <i>et al.</i> und TFA-vermittelte Entschützung von LBG 163 zu NH ₂ -LBG 20690	90
Schema 4.9:	Synthese der D-Mannitol basierenden Gelatoren (MBG) 164 ^[308] und 165 ^[294b]91	91

Schema 4.10:	Strategien zur kovalenten Anbindung des L-Glutaminsäure basierenden Gelators (LBG) an ein unsymmetrisch Diphenylamin-substituiertes Tetraalkylindenofluoren 209 . A: Anbindung über eine Carbamoyl-Funktionalität; B: Verknüpfung über eine Amid-Funktionalität; C: Verknüpfung über eine Amid-Funktionalität mit einem zwischengeschalteten Spacer, um einen Abstand zwischen der Gelator- und der Funktionsmolekül-Einheit zu erhalten. 92	92
Schema 4.11:	Synthese eines zweifach Diphenylamin (DPA)-substituierten 214 und eines einfach DPA-substituierten Dialkyl-Fluorens 216 94	94
Schema 4.12:	Synthese alkylierter 2-Brom-7-iodfluoren-Derivate. 95	95
Schema 4.13:	Methode zur Darstellung einfach DPA-substituierter Alkylfluorene. 96	96
Schema 4.14:	Fünfstufige Synthese des Tetraoctylierten Indenofluorens 224 , ausgehend von 2,5-Dibrom- <i>para</i> -Xylol 222 96	96
Schema 4.15:	Regioselektive Bromierung von Tetraoctyl-Indenofluoren 225 in den 2,8-Positionen und Vergleich der Bromierungsmethoden mit $\text{CuBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ beziehungsweise elementarem Brom. 97	97
Schema 4.16:	Einseitige DPA-Funktionalisierung eines 2,8-Dibromindenofluorens 226 unter Bildung des Zielprodukts 228 99	99
Schema 4.17:	Versuch der aufeinanderfolgenden Bromierung und Iodierung des Tetraoctyl-Indenofluorens 225 zu dem 2-Brom-8-Iod-Indenofluoren 230 99	99
Schema 4.18:	Retrosynthetische Darstellung der entwickelten Syntheseroute zu einem selektiv mono-halogenierten Indenofluoren 231 . Die blaue Kugel stellt eine leicht durch ein Halogen austauschbare Funktionalität dar, da ein weiteres Halogenid ebenfalls in der Suzuki-Kupplung als Substrat dienen und reagieren würde. $X = \text{I}, \text{Br}$ 100	100
Schema 4.19:	Synthese von 4-Trimethylsilylphenylboronsäure 240 101	101
Schema 4.20:	Darstellung der achtstufigen Synthese des mono-iodierten Hexyl-Indenofluorens 246 aus 2-Chlor- <i>para</i> -xylol 237 als neuartiges Konzept zur Synthese unsymmetrisch-substituierter Tetraalkyl-Indenofluorene. 102	102
Schema 4.21:	Synthese eines im Kern planaren, dendrimeren Lochleitermaterials 250 105	105
Schema 4.22:	Synthese eines deuterierten Fluoren-Derivats 253 106	106
Schema 4.23:	Konzept A: Kovalente LBG-Funktionsmaterial-Verknüpfung über eine Carbamoyl-Einheit. Die blaue Kugel steht stellvertretend für ein Fluoren- oder Indenofluoren-basiertes Funktionsmaterial. 106	106
Schema 4.24:	Versuche zur Herstellung des LBG-Isocyanats 255 zum Einsatz in einer Testreaktion mit dem phenolischen Triphenylamin 256 , um die kovalent verknüpfte LBG-Funktionsmolekül-Einheit 257 zu erzeugen. 107	107
Schema 4.25:	Testreaktion zur kovalenten Verknüpfung einer Aminosäure 260 mit einem Aryl-Carbonat 259 unter Ausbildung einer Carbamat-Gruppe. 108	108

Schema 4.26:	Konzept B: Kovalente LBG-Funktionsmaterial-Verknüpfung über eine Amid-Einheit. Die blaue Kugel steht stellvertretend für ein Fluoren- oder Indenofluoren-basiertes Funktionsmaterial.	108
Schema 4.27:	Synthese eines LBG-tragenden DPA-Fluorens 264	109
Schema 4.28:	Konzept C: Kovalente LBG-Funktionsmaterial-Verknüpfung über eine Amid-Einheit mit zwischengeschaltetem <i>Spacer</i> (orange). Die blaue Kugel steht stellvertretend für ein Fluoren- oder Indenofluoren-basiertes Funktionsmaterial.	110
Schema 4.29:	Durchgeführte Syntheseroute zu der über einen Glutarsäure- <i>Spacer</i> verbundenen Organogelator (LBG)-Funktionsmolekül-Einheit 270 . Die wichtigen synthetischen Transformationen sind orangefarben kenntlich gemacht.	111
Schema 4.30:	Synthesekonzept für die Herstellung der kovalent verbundenen Funktionsmolekül-LBG-Einheit 271 . Diese Verbindung trägt einen Alkyl- <i>Spacer</i> (orange) zwischen Funktionsmolekül und Gelator (blau).	112
Schema 4.31:	Von 6-Bromcapronsäure 272 ausgehende Synthese des Trifluorborats 275	113
Schema 4.32:	Gescheiterte Synthese eines Chlorid-funktionalisierten DPA-Fluoren-Derivats 276 (rot). Mittels eines Dünnschichtchromatogramms (PE/EE = 50:1) ist zudem die Bildung zahlreicher Nebenprodukte dargestellt, welche teilweise mittels ESI-MS identifiziert werden konnten.	114
Schema 4.33:	Durchgeführte Syntheseroute zu der über einen Capronsäure- <i>Spacer</i> verbundenen Organogelator (LBG)-Funktionsmolekül-Einheit 271 . Die wichtigen synthetischen Transformationen sind orangefarben kenntlich gemacht. Zudem ist ein Foto eines Organogels von 271 in Toluol (<i>c</i> = 10 mg/ml) dargestellt. Das Probengläschen steht zur Verdeutlichung der Immobilisierung des Lösungsmittels auf dem Kopf.	115
Schema 4.34:	Endgültige Syntheseroute zu der über einen Capronsäure- <i>Spacer</i> verbundenen Organogelator (LBG)-Indenofluoren-Einheit 282 . Die wichtigen synthetischen Transformationen sind orangefarben kenntlich gemacht.	116
Schema 4.35:	Synthese einer dendrimer aufgebauten Funktionsmolekül-Organogelator-Einheit 288 . Die den <i>Spacer</i> betreffenden Struktureinheiten sind orangefarben gekennzeichnet. Der DPA-Dihexylfluoren-Rest (= R) ist grün gefärbt.	118
Schema 4.36:	Synthese des Formamid-Bausteins 305 beziehungsweise des Isonitril-Bausteins 306 . Das für die weitere Funktionalisierung notwendige Bromid ist durch einen roten Kreis gekennzeichnet.	141
Schema 4.37:	Retrosynthetische Zerlegung der Phenol-substituierten TPD-Derivate 307 und 308 . Diese sollen später über die OH-Funktionalität mit dem Formamid-Baustein 305 verknüpft werden.	143

Schema 4.38:	Abfolge aus ULLMANN-Kupplung und BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion zur Generierung der unsymmetrisch DPA-substituierten TPD-Derivate 312 und 313	144
Schema 4.39:	Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe (Bn) durch katalytische Hydrierung mit Palladium auf Kohle (10 %) und Wasserstoff. Die für die nachfolgende Verknüpfung benötigte phenolische OH-Gruppe ist in rot gefärbt. Die unterschiedlichen Reste R sind blau markiert.	145
Schema 4.40:	<i>Silylether-Strategie</i> zur Synthese des Oxetan-funktionalisierten TPD-Derivats 308 . Die Gesamtausbeute über vier Stufen ist orangefarben dargestellt. Die für die Oxetan-Funktionalisierung wichtigen Schritte sind blau gekennzeichnet.	146
Schema 4.41:	<i>Methylether-Strategie</i> zur Synthese des Oxetan-funktionalisierten TPD-Derivats 308 . Die Gesamtausbeute über fünf Stufen ist orangefarben dargestellt. Die für die Oxetan-Funktionalisierung wichtigen Schritte sind blau gekennzeichnet.	148
Schema 4.42:	Verknüpfung der TPD-Derivate 307 und 308 mit dem Formamid-Baustein 305 . Die für die Reaktion benötigte phenolische OH-Gruppe ist in Rot farblich kenntlich gemacht. Die unterschiedlichen Reste R sind blau markiert. ...	149
Schema 4.43:	Dehydratisierung der TPD-Formamide 318 und 319 mit POCl ₃ zu den TPD-Isonitril-Monomeren 298 und 300 . Die Reste R sind blau gekennzeichnet. Die ausgehende Formamid-Funktionalität und die entstehende Isonitril-Einheit sind in rot gefärbt.	150
Schema 4.44:	Alternative Synthese des Oxetan-tragenden Isonitril-Monomers 300 . Die reaktive Aryl-OH-Gruppe ist orangefarben dargestellt. Die wichtige Isonitril-Funktionalität ist rot gefärbt.	151
Schema 4.45:	Retrosynthetische Zerlegung des Phenol-substituierten APP-TADF-Emitters 320 . Die Donor- und Akzeptoreinheiten des Moleküls sind durch eine schwarze gestrichelte Linie kenntlich gemacht. Die Ausgangssubstanzen sind durch eine rote gestrichelte Linie markiert.	152
Schema 4.46:	Synthese der 4-Benzoyloxyphenylboronsäure 321	153
Schema 4.47:	Synthese des Dichlorpyrimidins 327 , ausgehend von dem anilinischem Pyrimidin 326	153
Schema 4.48:	Synthese von Dimethylacridan 324 aus <i>N</i> -Phenylantranilsäure 328	154
Schema 4.49:	Synthese der Bororganischen Phenyl-Acridan-Spezies 333	154
Schema 4.50:	Synthese des Phenol-tragenden APP-TADF-Emitters 320 aus dem Dichlorpyrimidin-Baustein 327 sowie dem Acridan-Phenylboronsäureester 333	155
Schema 4.51:	Synthese des APP-Emitter tragenden Isonitril-Monomers 299	156
Schema 4.52:	Synthese eines Oxetan-tragenden Isonitril-Monomers 340	157

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Übersicht über sehr effiziente OLEDs mit herausragender externen Quanteneffizienz und Lichtausbeute unter Berücksichtigung der emittierten Farbe des Lichts bei einer Leuchtdichte von 5000 cd/m ² . Diese beinhalten allesamt phosphoreszente Emitter. Tabelle nach MURAWSKI <i>et al.</i> ^[61] 18
Tabelle 4.1:	Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diphenylamin-Derivate.....89
Tabelle 4.2:	Organogelator-Funktionsmolekül-Mischungen..... 120
Tabelle 4.3:	Gegenüberstellung der Gelierungstemperaturen (T_G) von diversen Co-Gelen und kovalent gebundenen Funktionsmolekül-Gelator-Einheiten in σ -Dichlorbenzol. 122
Tabelle 4.4:	Copolymerisation eines TPD-Isonitrils 298 und eines Oxetan-Isonitrils 340 in unterschiedlichen Verhältnissen sowie Untersuchung der Lösungsmittelresistenz quervernetzter Schichten. 159
Tabelle 4.5:	Synthese TPD-funktionalisierter Polyisonitrile. Molekulargewichte wurden mittels Polystyrol-kalibrierter GPC ermittelt. 161
Tabelle 4.6:	Synthese eines Quervernetzer-tragenden TPD-Isonitril-Homopolymers. 162
Tabelle 4.7:	Synthese TPD-funktionalisierter Polyisonitrile. Molekulargewichte wurden mittels Polystyrol-kalibrierter GPC ermittelt. 164
Tabelle 4.8:	Messung der Viskosität und des Kontaktwinkels (auf ITO/PEDOT:PSS) toluolischer Funktionsmaterial-Lösungen ($c = 25$ mg/ml, $T = 25$ °C). ^[343] 171
Tabelle 4.9:	Mittels AFM-Aufnahmen ermittelte Oberflächenrauheiten von FH-362 . ^[343] 175

Abkürzungen und Akronyme

[α] _{λ}	Spezifischer Drehwert bei der Wellenlänge λ
A	Akzeptor
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolutiert
Ac	Acridan
acac	Acetylacetonat
ADEQUATE	engl. <i>Adequate sensitivity Double-Quantum Spectroscopy</i>
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i>)
AG	Aktiengesellschaft
AK	Arbeitskreis
Alk	Alkyl
aliph.	aliphatisch
Alq ₃	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)
AMOLED	Aktiv-Matrix-OLED
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (engl. <i>atmospheric pressure chemical ionisation</i>)
APP	Acridan-Phenyl-Pyrimidin
APPI	Photoionisation bei Atmosphärendruck (engl. <i>atmospheric pressure photoionisation</i>)
Äq.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl
as	asymmetrisch
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BCB	Benzocyclobutan
BCP	Bathocuproin
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bn	Benzyl
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BND	2,5-Bis(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
γ	Kontaktwinkel, [°]
c	Konzentration, [mol/l, mg/ml]
CBP	4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl
Cbz	Benzyloxycarbonyl-Gruppe
cd	Candela, Einheit der Lichtstärke
CD	Circulardichroismus
CDBC	Carbonyl-Dicyanobenzol
CDI	<i>N,N'</i> -Carbonyldiimidazol
CE	Stromeffizienz, [cd/A] (engl. <i>current efficiency</i>)
<i>c_{krit}</i>	kritische Gelierungskonzentration, [mg/ml]
COPT	engl. <i>Centre for Organic Production Technologies</i> (Universität zu Köln)
CP	circular polarisiert
CPL	circular polarisiertes Licht
CRE	Kaffeering-Effekt (engl. <i>coffee ring effect</i>)
CROP	engl. <i>cationic ring opening polymerisation</i>

Cy	Cyclohexyl
ΔE_{ST}	Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand
δ	chemische Verschiebung, [ppm]
D	Donor
D	Dimension
d	Duplett
d	Schichtdicke [cm]
d	Tag(e)
dba	Dibenzylidenacetone
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DF	verzögerte Fluoreszenz (engl. <i>delayed fluorescence</i>)
DIM	Diiodmethan
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	Zustandsdichteverteilung (engl. <i>distribution of states</i>)
DPA	Diphenylamin
DPEPhos	Bis[2-(Diphenylphosphino)phenyl]ether
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
DPVB	2,2'-Diphenylvinyl-1,1'-biphenyl
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EE	Ethylacetat bzw. Essigester
EI	Elektronenstoßionisation (engl. <i>electron impact ionisation</i>)
EL	Emissionsschicht (engl. <i>emissive layer</i>), auch: Elektrolumineszenz
engl.	englisch
ESI	Elektrospray-Ionisation
ETL	Elektronentransportschicht (engl. <i>electron transport layer</i>)
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt, eine Einheit der Energie
Exp.	Experiment
ExTET	Exciplex-Triplett-Energietransfer
F	Fluoren
FC	FRIEDEL-CRAFTS
FM	Funktionsmaterial bzw. Funktionsmolekül
FRET	FÖRSTER-Energietransfer
G	Dotierungsmaterial (engl. <i>guest</i>)
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
η_{ext}	externe Quantenausbeute
η_{int}	interne Quantenausbeute
η_{opt}	optischer Auskopplungsfaktor
h	Stunde(n)
H	Matrixmaterial (engl. <i>host</i>)
HAT-CN	Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]-2,3-chinoxalin
HBL	Lochblockierschicht (engl. <i>hole blocking layer</i>)
Hex	Hexyl bzw. <i>n</i> -Hexan
HIL	Lochinjektionsschicht (engl. <i>hole injection layer</i>)
HMBC	engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>

HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecule orbital</i>)
HOSu	Hydroxysuccinimid
HR	hochaufgelöst (engl. <i>high resolution</i>)
Hrsg.	Herausgeber
HSQC	engl. <i>heteronuclear single quantum coherence spectroscopy</i>
HTL	Lochtransportschicht (engl. <i>hole transport layer</i>)
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz, Einheit der Frequenz
Θ	molare Elliptizität, [$\text{deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dmol}^{-1}$]
I	Ionisationsenergie, [eV]
IF	Indenofluoren
ILC	injektionslimitierter Strom (engl. <i>injection limited current</i>)
IR	Infrarotspektroskopie
ISC	Interkombination (engl. <i>intersystem crossing</i>)
ITO	Indium-Zinn-Oxid (engl. <i>indium tin oxide</i>)
J	skalare Kopplungskonstante, [Hz]
J	Stromdichte, [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
konz.	konzentriert
λ	Wellenlänge, [nm]
L	Ligand
LBG	L-Glutaminsäure basierter Gelator
LBLX	engl. <i>layer-by-layer-crosslinking</i>
LCD	Flüssigkristall-basiertes bildgebendes System (engl. <i>liquid crystal display</i>)
LED	Leuchtdiode (engl. <i>light emitting diode</i>)
Lit.	Literatur
LIV	Licht-Strom-Spannung (engl. <i>light-current-voltage</i>)
LM	Lösungsmittel
lm	Lumen, Einheit des Lichtstroms
LMOG	niedermolekularer Organogelator (engl. <i>low molecular weight organogelator</i>)
LPG	LBG-basierter Pyren-Gelator
LPPP	engl. <i>ladder-type Poly(para-phenylen)</i>
LT	Lebensdauer (engl. <i>lifetime</i>)
LTI	Lichttechnisches Institut (des KIT)
LUMO	niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecule orbital</i>)
μ	Ladungsträgermobilität
M	molar, [mol/l]
m	Multiplett
m	Masse bzw. Einwaage, [mg, g]
m/z	Masse/Ladung
MBG	D-Mannitol basierter Gelator
MDQ	2-Methyldibenzo[f,h]chinoxalin
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MIF	asymmetrisch substituiertes Indenofluoren (engl. <i>mixed indenofluoren</i>)
m-MTDATA	4,4',4''-Tris[(3-methylphenyl)phenylamino]triphenylamin, N1-(3-methylphenyl)-N [#] ,N [#] -bis[4-[(3-methylphenyl)phenylamino]phenyl]-N1-phenyl-1,4-diaminobenzol
M_n	stoffmengenmittleres Molekulargewicht [g/mol]
mol-%	Stoffmengenanteil
MS	Massenspektrometrie
M_w	massenmittleres Molekulargewicht, [g/mol]
v	Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$]

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, [cm ⁻¹]
<i>n</i>	Brechzahl
<i>n</i>	Stoffmenge, [mmol]
neocup	Neocuproin
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OAc	Acetat
Oct	<i>n</i> -Octyl
OLED	organische Leuchtdiode (engl. <i>organic light emitting diode</i>)
OPPI	[4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-hexafluoroantimonat
ORD	optische Rotationsdispersion
OSC	organische Solarzelle (engl. <i>organic solar cell</i>)
OVJP	engl. <i>organic vapor jet printing</i>
OVPD	engl. <i>organic vapor phase deposition</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
PANI	Polyanilin
PBD	2-(4- <i>tert.</i> -Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol
Pc	Phthalocyanin
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
PE	Lichtausbeute, [lm/W] (engl. <i>power efficiency</i>)
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PF	Polyfluoren
PFI	perfluoriertes Ionomer
PG	Schutzgruppe (engl. <i>protecting group</i>)
Ph	Phenyl
phen	Phenanthren
PhOLED	phosphoreszente OLED
PIF	Poly-Indenofluoren
piq	1-Phenylisochinolin
PL	Photolumineszenz
PM	Pyrimidin
PMMA	Polymethylmethacrylat
POESIE	Das P otential der Gedruckten O rganischen E lektronik: Optimierte Materialien, Fluide und Flüssigphasenprozesse.
POLED	Polymer-basierte OLED
ppm	engl. <i>parts per million</i>
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylen-vinylen)
ppy	2-Phenylpyridin
PS	Polystyrol
PSS	Polystyrolsulfonat
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
PVK	Polyvinylcarbazol
Py	Pyridin
q	Quartett
QD	Quantenpunkt (engl. <i>quantum dot</i>)
QLED	engl. <i>quantum dot OLED</i>
quant.	quantitativ
QUPD	<i>N,N'</i> -Bis[4-(6-[(3-ethyloxetan-3-yl)methoxy]hexyloxy)-phenyl]- <i>N,N'</i> -bis(4-methoxyphenyl)biphenyl-4,4'-diamin
R	Rest
<i>R</i>_a	mittlere Oberflächenrauheit, [nm]

rac	racemisch
R_f	Retentionsfaktor
R_q	quadratisch-gemittelte Oberflächenrauheit, [nm]
Ref.	Referenz
RGB	Rot-Grün-Blau
rISC	reverse Interkombination (engl. <i>reverse intersystem crossing</i>)
RT	Raumtemperatur
RuPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',-6'-diisopropoxybiphenyl
S	Singulett-Zustand
s	Singulett
SAFIN	selbstorganisiertes, faserartiges Netzwerk (engl. <i>self-assembled fibrillar network</i>)
SCLC	Raumladungs-limitierter Strom (engl. <i>space charge limited current</i>)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl. <i>scanning electron microscope</i>)
SMOLED	OLED, aufgebaut aus niedermolekularen Funktionsmaterialien (engl. <i>small molecules</i>)
Smp.	Schmelzpunkt, [°C]
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
SSA	Singulett-Singulett-Auslöschung
STA	Singulett-Triplett-Auslöschung
sy	symmetrisch
T	Triplett-Zustand
T	Temperatur, [°C]
t	Zeit
spiro-TAD	<i>N</i> ² , <i>N</i> ² , <i>N</i> ^{2'} , <i>N</i> ^{2'} , <i>N</i> ⁷ , <i>N</i> ⁷ , <i>N</i> ^{7'} , <i>N</i> ^{7'} -Octakis(phenyl)-9,9'-spiro(9H-fluoren)-2,2',7,7'-tetraamin
TADF	thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz (engl. <i>thermally activated delayed fluorescence</i>)
TAPC	1-Bis[4-[Di(4-tolyl)amin]phenyl]cyclohexan
TAZ	3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-4-phenyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TCNQ	(2,5-Cyclohexadien-1,4-diyliден)dimalononitril
TEA	Triethylamin
tert	<i>tertiär</i>
TFA	Trifluoressigsäure
TFT	engl. <i>thin film transistor</i>
TFVE	Trifluorvinylether
T_g	Glasübergangstemperatur, [°C]
T_G	Gelierungstemperatur, [°C]
TG	transparentes Gel
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOLED	engl. <i>top emitting OLED</i>
TPA	Triphenylamin
TPBI	1,3,5-Tris(<i>N</i> -phenylbenzimidazol-2-yl)benzol
TPD	<i>N,N'</i> -Bis(3-methylphenyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin
TTA	Triplett-Triplett-Auslöschung (engl. <i>triplet triplet annihilation</i>)
TTF	Tetrathiafulvalen
UV	ultraviolett
Φ_K	Austrittsarbeit der Kathode
Φ_A	Austrittsarbeit der Anode
Φ_E	Energiebarriere der Elektroneninjektion
Φ_L	Energiebarriere der Lochinjektion
V	Volt, Einheit der Spannung
V	Volumen, [ml]

Vak.	Vakuum
VE	voll-entsalzt
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums (engl. <i>visible</i>)
VTE	thermische Verdampfung unter Vakuum (engl. <i>vacuum thermal evaporation</i>)
W	Watt, Einheit der Leistung
w/o	ohne (engl. <i>without</i>)
WG	weißes, milchiges Gel
wt-%	Gewichtsprozent
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
Y	Ausbeute, [%]

1 Einleitung

Die gegenwärtige Zeit ist geprägt von einer fortschreitenden Digitalisierung in allen Lebensbereichen. Eine Vielzahl der täglichen Geschäfte können über Computer oder bequem von unterwegs mittels Smartphones und ähnlicher Geräte erledigt werden. Insbesondere für mobil nutzbare Geräte sind stromsparende, effiziente und kontrastreiche bildgebende Systeme unerlässlich.

Diese Anforderungen werden von der in den letzten beiden Jahrzehnten stark wachsenden OLED-Technologie (organische Licht-emittierende Diode, engl. *organic light emitting diode*) hervorragend erfüllt. Im Vergleich zur aktuell dominierenden LCD-Bildschirmtechnologie (LCD, *liquid crystal display*) haben OLEDs einige vielversprechende Vorteile. Es können sehr flexible und dünne Displays mit einer Dicke von weniger als zwei Millimetern hergestellt werden.^[1] Darüber hinaus zeigen auf der OLED-Technologie basierende Displays einen hohen Kontrast bei einem maximalen Betrachtungswinkel gepaart mit einer brillanten Farbwiedergabe und sind zugleich sehr energieeffizient.^[2] Auch die sehr niedrige Reaktionszeit von OLED-Bildschirmen (wenige Mikrosekunden) im Vergleich zu LCD-basierten Systemen (im Bereich von Millisekunden) ist ein weiterer wichtiger Leistungsfaktor für moderne Bildschirmsysteme.^[1] In Abbildung 1.1 sind einige aktuelle Anwendungsbeispiele für OLEDs exemplarisch dargestellt. Die Bilder verdeutlichen die Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten von OLEDs, welche sich nicht nur auf Bildschirmsysteme beschränken, sondern in Zeiten des Klimawandels als energieeffiziente, moderne Beleuchtungsmedien einsetzbar sind.

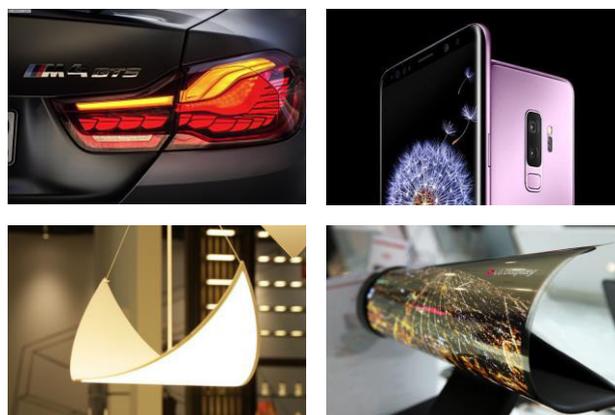


Abbildung 1.1: Anwendungsbeispiele für OLEDs. (Bildquellen: BMW^[3], Samsung^[4], LG^[5]).

Nach dem aktuellen Stand der Technik sind OLEDs aus mehreren Schichten aufgebaut, welche mittels Vakuumsublimation Schicht für Schicht über sogenannte Schattenmasken auf das Substrat aufgebracht werden. Vorteilhaft hierbei sind die dadurch verbesserte Reinheit der Funktionsmoleküle und die Verhinderung einer Vermischung der aufeinanderfolgenden Schichten. Der entscheidende Nachteil ist jedoch der enorme Anstieg der Produktionskosten mit der Größe des zu beschichtenden Substrats, da sich der Materialverbrauch und auch der Energiebedarf enorm erhöhen.^[6]

Die Prozessierung von OLEDs aus Lösung könnte dieses Problem lösen und ist potentiell für eine kostengünstige Herstellung von großen Systemen geeignet. Problematisch dabei ist jedoch, dass es beim Aufbringen weiterer Schichten zum Anlösen oder auch Vermischen der aufeinanderfolgenden Schichten kommen kann, wodurch die Leistung der OLED stark beeinträchtigt wird. Um dieses Problem zu vermeiden gibt es einige vielversprechende Ansätze, die einige Vor- aber auch Nachteile mit sich bringen. Zur Prozessierung können einerseits orthogonale Lösungsmittel verwendet oder andererseits die prozessierten Schichten nachträglich durch Quervernetzungsreaktionen (engl. *crosslinking*) unlöslich gemacht werden.^[7]

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Ansätze zur Prozessierung von OLED *devices* aus Lösung verfolgt. Zum einen sollen sogenannte Organogelatoren eingesetzt werden.^[8] Diese können das ungewollte Vermischen konsekutiver Schichten durch die Immobilisierung der Lösemittelmoleküle und der Bildung sogenannter „*self-assembled fibrillar networks*“ (SAFINS) verhindern,^[9] was einen neuartigen und vielversprechenden Ansatz beim Aufbau mehrschichtiger OLED-Systeme darstellt. Zum anderen sollen helikal-chirale Polymere hergestellt und erprobt werden, welche mit diversen Funktionsmolekülen und darüber hinaus mit zur Quervernetzung geeigneten Einheiten bestückt sind.

2 Stand der Forschung

2.1 Grundlagen zum Aufbau einer OLED

2.1.1 Entwicklung der ersten OLEDs

Der Effekt der Elektrolumineszenz beim Anlegen einer Spannung an organische Substanzen wurde erstmals im Jahre 1953 von BERNANOSE *et al.* erwähnt.^[10] Auf diesem Phänomen basierend entwickelte die Gruppe um POPE und unabhängig davon die Wissenschaftler HELFRICH und SCHNEIDER erstmals eine OLED und diskutierten über die Prozesse der Ladungsträgerinjektion in organische Halbleiter.^[11] In ihren Arbeiten betteten sie Anthracen-Plättchen zwischen zwei Elektroden ein, welche aus Silberpaste oder hochkonzentrierten NaCl-Lösungen bestanden und legten eine hohe elektrische Spannung im Bereich von 50 bis 2000 V an. Diese war aufgrund der Breite der Plättchen notwendig, welche im Bereich von 10-20 µm beziehungsweise 1-5 mm lag. Die erforderliche hohe Spannung und der schnelle Zerfall des organischen Materials unter diesen Bedingungen verhinderten eine anwendungsbezogene Nutzung der Elektrolumineszenz. Diesbezüglich war die Arbeit von WILLIAMS und SCHADT ein Fortschritt.^[12] Sie nutzten ebenfalls Anthracen als organischen Halbleiter, welcher sich zwischen zwei Elektroden befand. Die Anode bestand aus einer elektrisch leitfähigen Glasschicht, wodurch die Auskopplung des vom Anthracen emittierten Lichts ermöglicht werden konnte. Zudem wurde die Diode verkapselt, um den Zerfall des organischen Materials durch Wasser und Sauerstoff zu minimieren und die Lebensdauer der Diode deutlich zu erhöhen. Die benötigte Betriebsspannung war mit etwa 100 V aufgrund der großen Schichtdicke des Anthracens von 100 µm noch deutlich zu hoch. Eine deutliche Verbesserung gelang den Forschern um VINCETT durch das Aufbringen der organischen Halbleiterschicht mittels Vakuumabscheidung, wodurch deutlich dünnere Schichten (0.6 µm) erzeugt werden konnten.^[13] Dadurch wurde die benötigte Betriebsspannung auf unter 30 V gesenkt, wenngleich die Quanteneffizienz der Diode bei nur 0.05 % lag. Ursächlich dafür waren insbesondere die ineffiziente Injektion von Ladungsträgern und die noch mäßige Qualität der aufgedampften Schichten.^[14]

2.1.2 Aufbau und Funktionsprinzip einer Organischen Leuchtdiode

Die Einschicht-OLED (engl. *single layer*) stellt entsprechend der beschriebenen Diode von VINCETT *et al.* den einfachsten Aufbau einer Organischen Leuchtdiode dar.^[13] In dieser ist eine organische Halbleiter-Schicht umgeben von den beiden Elektroden, von welchen eine zur Lichtauskopplung transparent sein muss (siehe Abbildung 2.1).

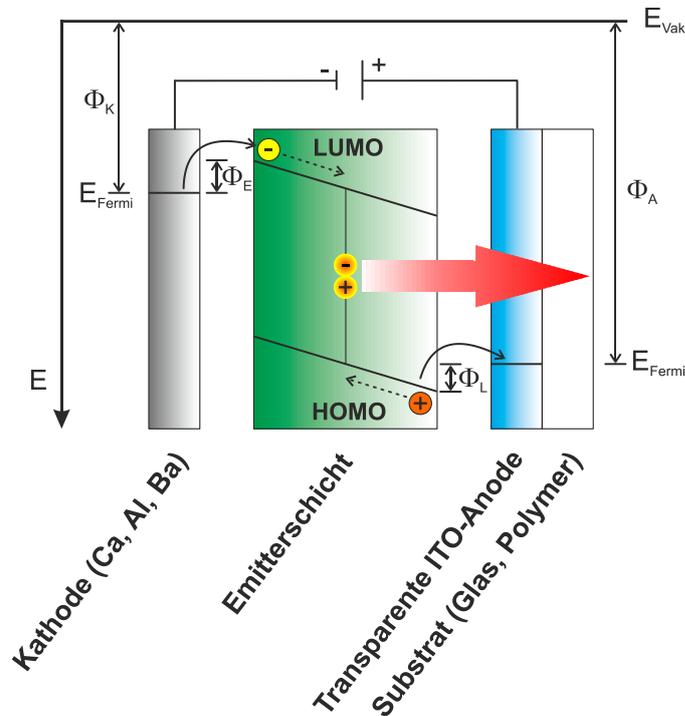


Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsprinzip einer Organischen Leuchtdiode (Einschicht-OLED).

Als Substrat für eine OLED können Glas, transparente Polymere und in bestimmten Fällen auch Si-Wafer dienen. In der Regel erfolgt die Lichtauskopplung durch die Anode, weshalb diese transparent sein muss. Weiterhin sollte die Austrittsarbeit Φ_A für Elektronen an der Anode groß sein, um eine Elektroneninjektion zu vermeiden. Das Material Indium-Zinn-Oxid (ITO, engl. *indium tin oxide*) hat sich dafür bewährt. Die Kathode besteht zumeist aus unedlen Metallen wie Calcium, Aluminium oder Barium mit geringer Austrittsarbeit Φ_K für Elektronen, um eine möglichst effiziente Elektroneninjektion zu ermöglichen. Als Emitterschicht dienen organische Halbleiter, welche in der Regel ein konjugiertes π -System enthalten. Einsatz finden hierbei sogenannte *small molecules* (SMOLED), welche durch Aufdampfen prozessiert werden können, was dem aktuellen Stand der Verarbeitungstechnik entspricht.^[6] Desweiteren können polymere Materialien benutzt werden, welche allerdings durch nasschemische Prozesse wie Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*), Filmziehen (engl. *blade coating*) oder diversen Drucktechniken aufgebracht werden müssen.^[15]

Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, werden beim Anlegen einer äußeren Spannung an der Kathode Elektronen in die Halbleiterschicht injiziert, wobei die Energiebarriere Φ_E überwunden werden muss. Die injizierten Ladungsträger werden in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl. *lowest unoccupied molecule orbital*) der Emitterschicht aufgenommen, was einer Reduktion des Materials entspricht und formal zur Bildung eines Radikalanions führt. An der Anode werden Elektronen aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO, *highest occupied molecule orbital*) von dem Emittermaterial an die Anode abgegeben, wobei die Energiebarriere Φ_L überwunden werden muss. Dies entspricht formal einer Oxidation des Materials und führt zur Bildung von Radikalkationen. Die Elektronen wandern über die LUMOs der Halbleiterschicht in Richtung der Anode, wohingegen die Defektelektronen beziehungsweise Löcher in Richtung der Kathode wandern, womit ein ambipolarer Strom erzeugt wird. Treffen sich nun die Ladungsträger, kommt es zur Rekombination, was zur Ausbildung eines angeregten Zustands führt. Dieser Zustand wird als Exciton bezeichnet. Im Idealfall wird bei der Rückkehr in den Grundzustand Energie in Form von Licht emittiert, dessen Wellenlänge dem HOMO-LUMO-Abstand des Emittermaterials entspricht. Dementsprechend kann durch den Einsatz geeigneter Materialien die Wellenlänge und damit die Farbe des emittierten Lichts gesteuert werden. Darüber hinaus sollte im Idealfall das Verhältnis von Elektronen zu Löchern gleich eins betragen, ansonsten können überschüssige Ladungsträger nicht zur Exciton-Bildung genutzt werden und wandern weiter zur gegenüberliegenden Elektrode. Zudem sollte die Rekombination der Ladungsträger im Emittermaterial stattfinden, da es in der Nähe der Elektroden zu einem Quenchen des Excitons und damit zur Verhinderung der Lichtauskopplung kommt.^[16]

2.1.3 Mehrschicht-OLEDs

Im Jahre 1987 entwickelten TANG und VANSLYKE die erste Mehrschicht-Leuchtdiode (siehe Abbildung 2.2), die hinsichtlich der Effizienz und benötigter Betriebsspannung ($< 10\text{ V}$) neue Maßstäbe setzte,^[14] weshalb ihre Arbeit in der Literatur als das „OLED-Paper“ beschrieben wird.^[15]

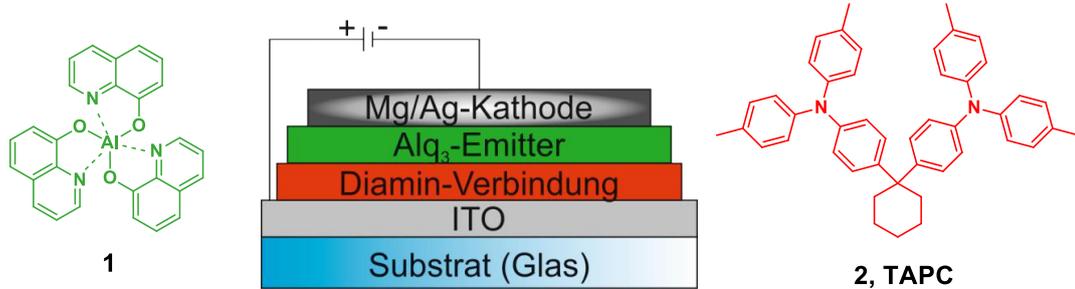


Abbildung 2.2: Erste Mehrschicht-OLED nach Tang und VanSlyke,^[14] bestehend aus zwei Funktionsschichten. Alq₃ **1** dient als Emitter und TAPC **2** als Lochleitungsmaterial.

TANG und VANSLYKE benutzten den Lochleiter TAPC **2** und das in vielen OLED-Architekturen verwendete Emitter- und Elektronenleitungsmaterial Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq₃) **1** als Funktionsmaterialien. Diese wurden mittels Aufdampfverfahren verarbeitet und waren zwischen einer ITO-Anode und einer Magnesium-Aluminium-Legierung als Kathode eingebettet. Allerdings nahm die Effizienz des Aufbaus innerhalb weniger Stunden signifikant um mehr als 30 % ab, ebnete aber den Weg zu effizienten Mehrschicht-OLEDs (engl. *multi-layer*). Letztlich führte dies zu einer kommerziellen Nutzung der Technologie, welche erstmalig im Jahre 1997 als Display eines Autoradios Anwendung fand.^[17]

Durch den mehrlagigen Aufbau kann die Effizienz sowie die Betriebsspannung deutlich verbessert werden. Bei einer Einschicht-Anordnung sind die in Abbildung 2.1 gezeigten Energiebarrieren $\Phi_{E,L}$ für die Ladungsträgerinjektion zumeist relativ groß beziehungsweise können die Barrieren an den beiden Elektroden deutlich verschieden sein, womit es zu einer ineffektiven und auch ungleichmäßigen Ladungsträgerinjektion kommen kann. Darüber hinaus ist die Lochleitung in der Regel um mehrere Größenordnungen besser gegenüber der Elektronenleitung,^[18] weshalb Maßnahmen getroffen werden müssen, um dies anzugleichen und für eine gleichmäßige Ladungsträgeranzahl zu sorgen. Zudem muss verhindert werden, dass gebildete Excitonen, die aufgrund ihrer nicht vernachlässigbaren Lebensdauer in Richtung der Elektroden wandern können, aus der Emitterschicht gelangen und in Nähe der Elektroden gequencht werden.^[2, 19]

Dies gelingt mit einem Mehrschicht-Aufbau wie es in Abbildung 2.3 exemplarisch dargestellt ist. Es ist ersichtlich, dass eine große Energiebarriere durch die unterschiedlichen Schichten in mehrere kleine Energiebarrieren aufgeteilt wird, welche deutlich einfacher und schneller passiert werden können.

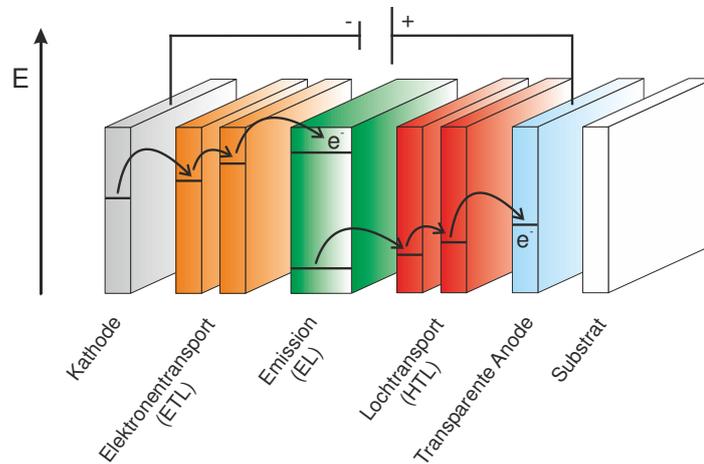


Abbildung 2.3: Aufbau einer Mehrschicht-OLED (*multi-layer device*) und schematische Darstellung des Elektronentransports über viele kleine Energiebarrieren.

In solch einem Multischicht-Aufbau sind unterschiedliche Funktionsmaterialien verarbeitet, die bestimmte Anforderungen erfüllen sollen und somit die Effizienz erhöhen können. Dementsprechend können durch geeignete Wahl der Elektrodenmaterialien und der Ladungsträgertransportschichten die Injektionsbarrieren optimal eingestellt werden. An der Kathodenseite ist dies die Elektronentransportschicht (ETL, engl. *electron transport layer*), die in noch weitere Schichten unterteilt werden kann. In einigen Fällen werden zusätzliche Elektroneninjectionsschichten (EIL, engl. *electron injection layer*) und Lochblockierungsschichten verbaut (HBL, engl. *hole blocking layer*), die für einen optimalen Elektronentransport beziehungsweise die Verhinderung des Lochtransports zur gegenüberliegenden Elektrode sorgen. Gleiches gilt für die anodenseitige Lochleitungsschicht (HTL, engl. *hole transport layer*), die oftmals mit einer Lochinjectionsschicht (HIL, engl. *hole injection layer*) versehen wird. Die Ladungsträgerrekombination und die Lichtauskopplung sollten in der Emissionsschicht (EL, engl. *emissive layer*) stattfinden, was durch die geeignete Wahl der Materialien sowie der Energiebarrieren und Schichtdicken sichergestellt werden kann. Schon durch die Anwendung optimaler Schichtdicken der HTL und der ETL können die erwähnten unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten der ambipolaren Ladungsträger oftmals adäquat aufeinander abgestimmt werden,^[20] wodurch die Wahrscheinlichkeit der Rekombination innerhalb der EL groß wird.

2.1.4 *p*- und *n*-Dotierung der Ladungstransportschichten (PIN-OLED)

Die zurzeit leistungsstärkste OLED-Architektur entspricht im Grunde dem zuvor gezeigten Mehrschichtaufbau, jedoch sind die Transportschichten durch geeignete Verbindungen dotiert.^[21] Hierbei wird die Lochleiterschicht mit einem geeigneten *p*-Leiter (*p*-Dotierung) und die Elektronenleiterschicht mit einem *n*-Leiter (*n*-Dotierung) dotiert. Diese Schichten umgeben die *intrinsische* Emitterschicht, weshalb dieser Aufbau als *p-i-n*-OLED (PIN-OLEDTM) bezeichnet wird. Das LUMO des *p*-Dopant liegt nahe am HOMO des Lochleiters und kann somit problemlos ein Elektron aufnehmen.^[22] Umgekehrt verhält es sich in der Elektronenleiterschicht, in welcher vom *n*-Dopant simpel ein Elektron in das LUMO der ETL übertragen werden kann (siehe Abbildung 2.4).

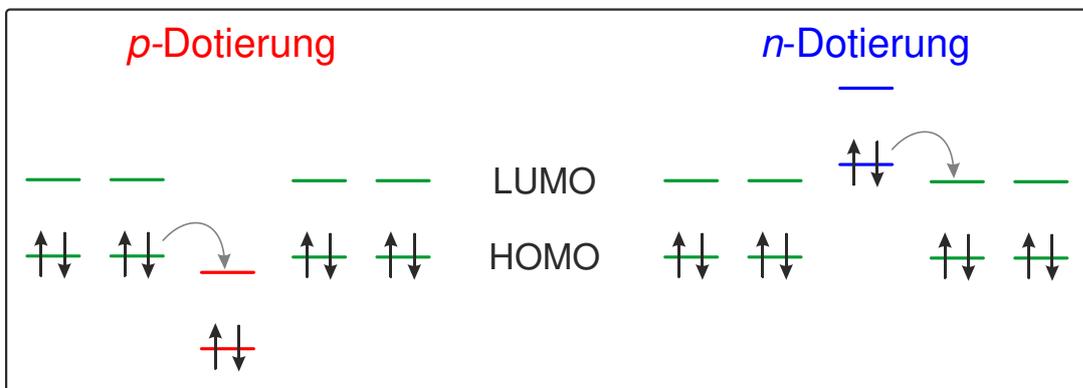


Abbildung 2.4: Einfluss der *p*-Dotierung (rot) auf die HTL (Matrix, grün) und der *n*-Dotierung (blau) auf die ETL (Matrix, grün). Die Dotierung erleichtert signifikant den Ladungstransport durch Aufnahme (*p-type*) oder Abgabe (*n-type*) eines Elektrons. Die Abbildung wurde nach der Arbeit von WALZER reproduziert.^[22]

Die beschriebene PIN-Architektur bringt eine Reihe von erheblichen Vorteilen mit sich:

- Effiziente Ladungsträgerinjektion (Elektrode → organische Halbleiterschicht) durch eine Energieniveauleichung^[23] und der daraus resultierenden Ermöglichung der Injektion mittels Tunnelprozessen, wodurch ein quasi-Ohm'scher Kontakt entsteht, ohne dass zusätzliche Ladungsträgerinjektionsschichten vonnöten sind.^[24] Die Ladungsträgerinjektion wird dermaßen vereinfacht, dass die Elektrodenmaterialien ohne Berücksichtigung der Austrittsarbeit nahezu frei ausgewählt werden können.^[25] Zudem ist eine Vorbehandlung der sehr häufig verbauten ITO-Anode nicht nötig.
- Effizienter Ladungstransport in Verbindung mit der Verminderung sogenannter Ohm'scher Verluste mit Leitfähigkeiten von 10^{-5} S/cm.^[26]
- Optimales Ladungsträgerverhältnis ($\gamma = 1$) ohne Beachtung der Schichtdicken der Ladungstransportschichten.^[27]

-
- Hohe interne Quantenausbeute η_{int} durch die oben genannte Ladungstransportoptimierung und Verbesserung der externen Quantenausbeute η_{ext} in Folge der Verbesserung des optischen Lichtauskopplungsfaktor η_{opt} , da die Schichtdicken der Transportschichten so gewählt werden können, dass es zwischen dem direkt ausgekoppelten und dem durch die intransparente Elektrode reflektierten Licht zur konstruktiven Interferenz kommt.^[27]
 - Sehr lange Lebensdauer von mehreren 1000 h im Betrieb auch bei höheren Temperaturen (gute thermische Stabilität).^[28]
 - Sehr hohe Leuchtdichten (cd/m^2) und Lichtausbeuten (lm/W),^[28] die besonders wichtig für den Einsatz in sogenannten WOLEDs (engl. *white* OLED) als Beleuchtungstechnik oder für die Verwendung als Hintergrundbeleuchtung in aktuell kommerziell erhältlichen OLED-Fernsehgeräten sind.

Eine detaillierte Beschreibung der *p-i-n*-OLEDs sind in den Übersichtsartikeln von WALZER *et al.*^[22] und MEERHEIM *et al.*^[27] zu finden.

2.1.5 Top-emitting light emitting diode (TOLED)

Bei einer TOLED findet die Lichtauskopplung im Gegensatz zu einer herkömmlichen Mehrschicht-Leuchtdiode „oben“ auf der Seite der Kathode statt (siehe Abbildung 2.5).^[29]

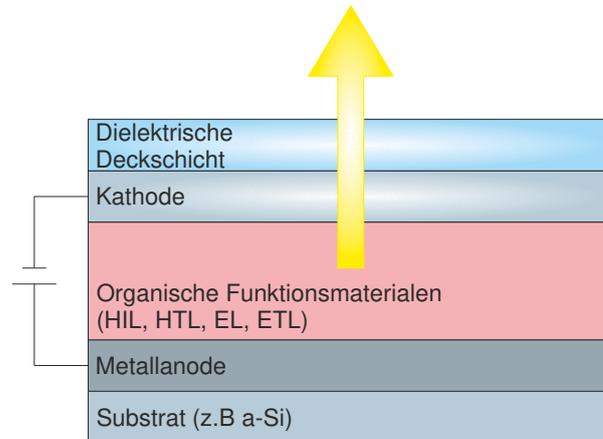


Abbildung 2.5: Aufbau einer *top-emitting light emitting diode* (TOLED) nach RIEB *et al.*^[30] Die Lichtauskopplung erfolgt durch die Kathode und eine dielektrische Deckschicht von „oben“.

Der Aufbau einer TOLED ähnelt demjenigen einer herkömmlichen Mehrschicht-Leuchtdiode. Allerdings muss in diesem Fall eine semitransparente Kathode verwendet werden. Die Metallanode kann aus diversen Metallen mit passender Austrittsarbeit Φ_A und damit passender Energiebarriere der Lochinjektion erfolgen und muss im Falle einer TOLED nicht transparent sein. Einzig bei der Konstruktion von transparenten Displays müssen beide Elektrodenmaterialien transparent sein. Beide Elektroden umgeben dabei die verschiedenen organischen Funktionsschichten wie bei einer gewöhnlichen Mehrschicht-OLED. Darüber hinaus wird üblicherweise eine reflexionsmindernde Zink-Selen-Deckschicht (ZnSe) verwendet, die bei einer Dicke von 60 nm die Effizienz mit über 60 cd/A nahezu verdoppelt.^[30]

Die TOLED-Bauweise ist eine vielversprechende Technik, da aktuelle OLED-Displays vieler Hersteller auf *active matrix-Displays* (AMOLED) basieren, bei welchen Silicium-Dünnschichttransistoren (TFT, engl. *thin-film transistor*) verbaut werden.^[15, 30] Diese werden in der Regel nach der kostenintensiven Polysilicium-Technologie hergestellt.^[31] Deutlich kostengünstiger und insbesondere leichter in der großflächigen Verarbeitung ist sogenanntes „super-amorphes“ Silicium, welches nicht mit der herkömmlichen Lichtauskopplung durch die untere Anoden-Seite vereinbar ist und deshalb nur in TOLED-Architekturen verbaut werden kann.^[32]

2.1.6 Quantum Dot LED (QLED)

Die erste mit anorganischen Nanokristalliten (engl. *quantum dots*, QD) bestückte organische Leuchtdiode wurde von DABBOUSI *et al.* im Jahre 1995 publiziert.^[33] Bei solch einem QLED-System werden monodisperse, anorganische halbleitende QDs in organische halbleitende Polymere, wie beispielsweise Polyvinylcarbazol (PVK) **3**, eingebettet. Als solche anorganischen Funktionsmaterialien haben sich insbesondere Cd/Se in Verbindung mit ZnS,^[34] aber auch anderen nanokristalline Verbindungen wie PbS bewährt.^[35] In Abbildung 2.6 ist der typische Aufbau einer QLED dargestellt.

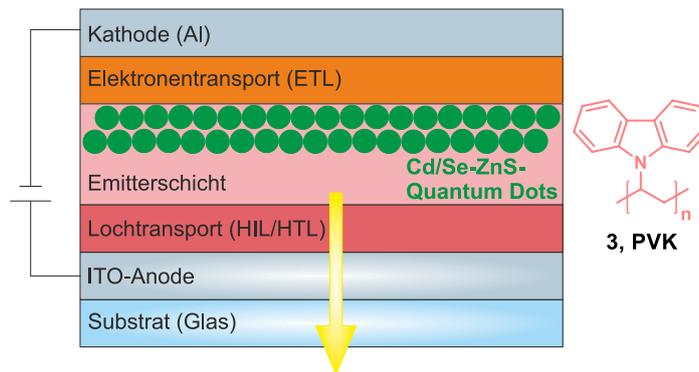


Abbildung 2.6: Aufbau einer *Quantum Dot*-Leuchtdiode (QLED). Die Abbildung ist angelehnt an die Arbeit von TITOV *et al.*^[36]

Die Verwendung der QDs in OLEDs bringt einige entscheidende Vorteile mit sich. Sie haben eine hohe Effizienz in Verbindung mit schmalen Emissionspeaks, wodurch sehr reine Farben erhalten werden können.^[36] Darüber hinaus kann die Wellenlänge durch die Zusammensetzung und die Größe der Nanokristallite über weite Bereiche des sichtbaren Spektrums gesteuert werden.^[33, 37] Zusätzlich ist die Lebensdauer solcher Systeme hervorragend. Diese beträgt in der Arbeit von TITOV *et al.* im grünen Bereich mehr als 44 000 h und im roten Bereich sogar 95 000 h bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m².^[36] Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften der QLED-Technik wird diese mittlerweile in kommerziell erhältlichen Displays verbaut. Die aktuellen Fernsehgeräte der Firma Samsung basieren auf dieser vielversprechenden Technik (siehe Abbildung 2.7).



Abbildung 2.7: QLED-TV der Firma Samsung (Bildquelle: Samsung).



2.2 Physikalische Prozesse und wichtige Kenngrößen einer Organischen Leuchtdiode

Dieser Abschnitt befasst sich zunächst mit der Beschreibung der Injektion von Ladungsträgern und dem Transport dieser durch einen ungeordneten organischen molekularen Festkörper auch im Vergleich zu einem anorganischen Halbleiter. Dementsprechend kommt es zu einer kurzen Gegenüberstellung des Hüpf- und Bandtransports von Ladungsträgern. Darüber hinaus werden anschließend wichtige Größen zur Beschreibung der Effizienz einer OLED eingeführt, die in den folgenden Abschnitten dieser Arbeit benötigt werden. Abschließend werden diverse strahlende, emissive und auslöschende, nicht-emissive Prozesse auch im Hinblick auf spinstatistische Gegebenheiten und die Lebensdauer einer organischen Leuchtdiode erläutert. Insbesondere der Prozess der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF, engl. *thermally activated delayed fluorescence*) ist von besonderem Interesse, da die Synthese solch eines Emitters ein Ziel dieser Arbeit darstellt.

2.2.1 Ladungsträgerinjektion und -transport

Die Ladungsträgerinjektion von einer Metalloberfläche (Elektrode) in einen ungeordneten organischen Halbleiter beim Anlegen einer Spannung und damit eines elektrischen Feldes F ist davon abhängig, ob ein injektionslimitierter (ILC, engl. *injection limited current*) oder ein raumladungslimitierter Strom (SCLC, engl. *space charge limited current*) vorliegt, wobei beide Möglichkeiten als Grenzfälle zu betrachten sind.^[38] Ein ILC liegt dann vor, wenn an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche eine begrenzte Anzahl an Ladungsträgern zur Verfügung steht und der Strom durch die Ladungsträgerinjektion limitiert wird. Zudem ist der gemessene maximale Strom kleiner als der SCLC, da keine Raumladung generiert werden kann.^[39] Im Gegensatz dazu werden bei einem SCLC mehr Ladungsträger pro Zeitintervall bereitgestellt als vom Halbleiter abtransportiert werden können, womit ein sogenannter Ohmscher Kontakt vorliegt.^[40] In solch einem Fall ist der Strom nicht mehr von der Injektion abhängig, sondern einzig von der Ladungsträgermobilität (μ) innerhalb der organischen Schicht. Diese liegt für dünne Schichten organischer Festkörper im Bereich von 10^{-6} bis $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[15] Das dabei erzeugte Raumladungsfeld wirkt dem äußeren elektrischen Feld entgegen und beeinflusst den Ladungstransport.^[41] Darüber hinaus können Ladungsträgerhaftstellen und -fallen einen signifikanten Einfluss auf die Leitung durch einen organischen Halbleiter haben, was in dieser Arbeit vernachlässigt werden soll. Allerdings bewirken diese Fallenzustände eine deutlich voneinander abweichende Loch- und Elektronenmobilität, da Elektronen für diese um einen Faktor von 10-100 anfälliger sind als Löcher.^[42]

Nachfolgend werden verschiedene Grenzfälle der Ladungsträgerinjektion am Beispiel eines Elektrons erläutert. Die Erkenntnisse können auf die Defektelektroneninjektion übertragen werden. Um ein Elektron in den organischen Halbleiter zu injizieren, muss die Energiebarriere Φ_{In} überwunden werden. Diese wird durch den SCHOTTKY-Effekt um $\Delta\Phi$ zur nun vorliegenden Energiebarriere Φ_{B} verringert (siehe Abbildung 2.8).^[43] Dabei wird das Bildladungspotential $\Phi_{\text{Bildladung}}$ um das vom äußeren elektrischen Feld erzeugten Potentials Φ_{Feld} verringert, wodurch das verminderte Potential $\Phi_{\text{Kombiniert}}$ erzeugt wird.

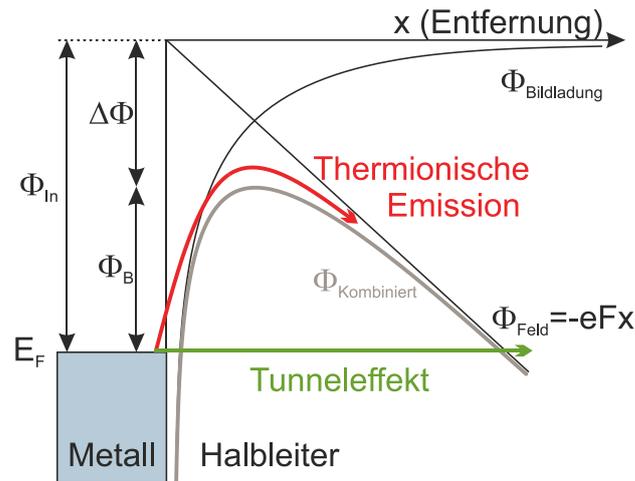


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der thermionischen Emission (rot) und des Tunneleffekts nach FOWLER-NORDHEIM (grün). Die Injektionsbarriere Φ_{In} wird um $\Delta\Phi$ zu der neuen Barriere Φ_{B} gesenkt. Ursächlich dafür ist der SCHOTTKY-Effekt, die Verringerung des Bildladungspotentials $\Phi_{\text{Bildladung}}$ unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes. Grafik in Anlehnung an SCHWOERER und WOLF.^[19]

Die verringerte Barriere Φ_{B} kann nun leichter durch thermische Anregung überwunden werden (thermionische Emission).^[44] Zudem kann das dreieckige Potential durch die FOWLER-NORDHEIM-Feldemission, welche den SCHOTTKY-Effekt unberücksichtigt lässt, bei ausreichend großem elektrischen Feld durchtunnelt werden (Tunneleffekt).^[45]

Diese beiden Prozesse sind jedoch nur möglich, wenn die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger deutlich größer ist als die Gitterkonstante des Festkörpers und somit eine Bandleitung stattfindet, folglich die Ladungsträger nahezu frei beweglich sind.^[38, 44-45] Die Bandleitung liegt bei anorganischen kristallinen Halbleitern und sehr reinen organischen Kristallen bei tiefen Temperaturen bis hin zur Raumtemperatur vor.^[46] Jedoch nimmt für letztgenannte mit steigender Temperatur der Ladungstransport durch Hüpfprozesse (engl. *hopping*) zu.^[47] Entsprechend nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger im Falle des Bandtransports mit abnehmender Temperatur zu.^[19]

In anorganischen kristallinen Halbleitern (Silicium, Germanium) liegen kovalente Bindungen und damit starke interatomare Wechselwirkungen vor, was zu breiten Bändern im Bereich mehrerer eV führt.^[48] In molekularen Kristallen hingegen liegen nur VAN-DER-WAALS-Kräfte vor, weshalb die Wechselwirkungen zwischen Molekülorbitalen schwach sind und in schmalen Bändern von weniger als 500 meV resultieren.^[49] Die Kohärenz der π -Molekülorbitale wird mit steigender Temperatur durch inter- und intramolekulare Schwingungen zerstört, womit die mittlere freie Weglänge λ der Ladungsträger im Bereich der Gitterkonstanten liegt und dadurch kein Bandtransport mehr erfolgen kann. In ungeordneten organischen Halbleitern entspricht λ ungefähr dem interatomaren Abstand. Zudem sind die Transportzustände nicht kohärent und liegen damit lokalisiert vor, weshalb in Folge einer thermischen Anregung ein Hüpftransport von Molekülorbital zu Molekülorbital stattfindet.^[19] Folglich nimmt die Beweglichkeit der Teilchen beim Hüpftransport mit steigender Temperatur zu. Daraus ist ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit einen elementaren Unterschied zwischen dem Hüpf- und dem Bandtransport darstellt. Im Falle des Elektronentransports wandern die Ladungsträger über die LUMOs und im Lochtransport über die HOMOs der jeweiligen Moleküle. Die jeweiligen Energieunterschiede und Hüpfwahrscheinlichkeiten resultieren aus der unterschiedlich polarisierten Umgebung der Zustände, bedingt durch die vorliegende Unordnung, und können durch eine energetische Gauß-Zustandsverteilung (DOS, engl. *distribution of states*), wie beispielsweise im Modell nach BÄSSLER,^[50] beschrieben werden (siehe Abbildung 2.9).

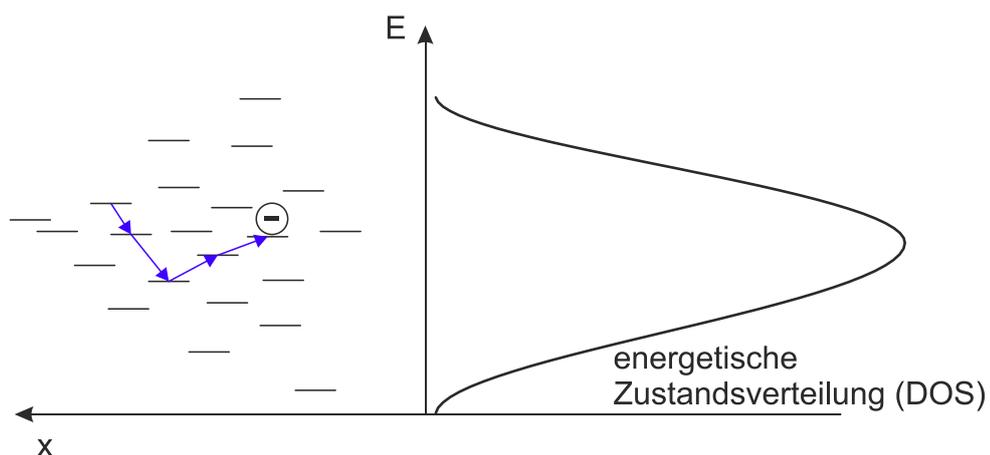


Abbildung 2.9: Verteilung der energetischen Zustände (DOS) in einem ungeordneten molekularen Festkörper und schematische Darstellung des Hüpftransports eines Elektrons (nach RIEDEL).^[38]

Da diese Modelle eine freie Beweglichkeit der Ladungsträger erfordern, ist die Ladungsträgerinjektion in organische molekulare Festkörper nach den oben beschriebenen Modellen der thermionischen Emission und Tunnelprozessen höchst unwahrscheinlich.^[38] Des Weiteren konnten diese Theorien nicht mit experimentellen Daten in Einklang gebracht werden.^[48]

GARTSTEIN und CONWELL haben ein Modell der Ladungsträgerinjektion von Metalloberflächen in organische Halbleiter entwickelt, welches gut zu experimentellen Ergebnissen passt und durch diese gestützt wird (siehe Abbildung 2.10).^[51]

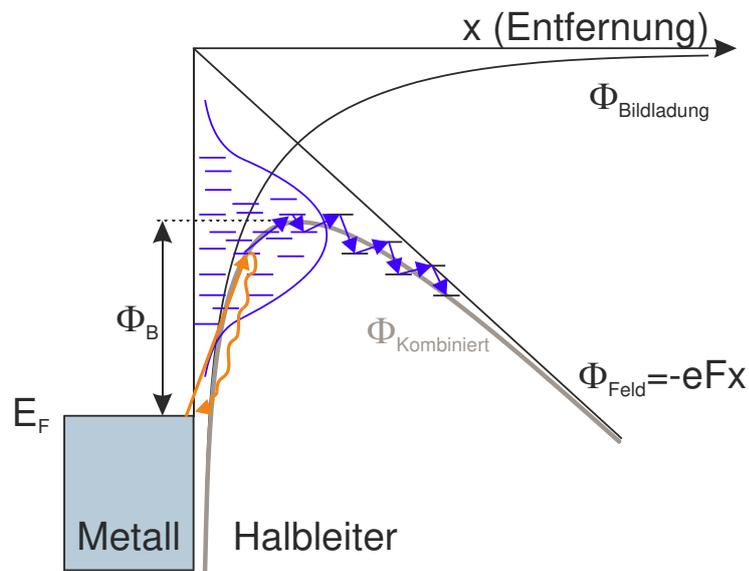


Abbildung 2.10: Modell für die Ladungsträgerinjektion von einem Metall in einen organischen Halbleiter nach GARTSTEIN und CONWELL. Die Abbildung wurde nach BÄSSLER reproduziert.^[48]

In diesem Modell wird der beschriebene SCHOTTKY-Effekt berücksichtigt, wodurch die zu überwindende effektive Energiebarriere Φ_B beträgt. Weiterhin werden die bestehende Unordnung in organischen Festkörpern und der dadurch vorliegende beschriebene Hüpftransport einbezogen. GARTSTEIN und CONWELL gehen von einem thermisch angeregten Sprung vom Fermi-Niveau (E_F) der Elektrode in ein randständiges Energieniveau der Gauß-Zustandsverteilung aus, von wo aus der Ladungsträger einerseits zu weiteren Energieniveaus mit größerem Abstand x von der Elektrode hüpfen und schließlich die Energiebarriere Φ_B überwinden kann. Andererseits kann der Ladungsträger zurück zur Elektrode wandern und mit seiner dort bestehenden Bildladung rekombinieren.^[48] Zur detaillierten Beschreibung der Ladungsträgerinjektion und des Ladungstransports in organischen ungeordneten Festkörpern sei auf die weiterführende Literatur verwiesen.^[48-49]

2.2.2 Effizienz einer Organischen Leuchtdiode und Einfluss der Substratbeschaffenheit

Eine wichtige physikalische Größe zur Ermittlung der Effizienz einer OLED ist die sogenannte Stromdichte J , welche sich als Strom pro Fläche einer OLED direkt bestimmen lässt. Trägt man die Stromdichte gegen die angelegte Betriebsspannung an, so kann daraus ein weiterer Parameter, die *turn-on*-Spannung, ermittelt werden.

$$\text{Stromdichte } (J): J \left(\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right) = \frac{I (\text{A})}{\text{Fläche der OLED } (\text{m}^2)}$$

Die Stromdichte wird zur Berechnung der Stromeffizienz (CE, engl. *current efficiency*) benötigt. Diese gibt die Leuchtdichte L in Bezug zur Stromdichte J an und ist ein essentieller Parameter zur Bestimmung der Effizienz einer OLED.

$$\text{Stromeffizienz (CE): } CE \left(\frac{\text{cd}}{\text{A}} \right) = \frac{L \left(\frac{\text{cd}}{\text{m}^2} \right)}{J}$$

Einer der am häufigsten genutzten Parameter zur Bestimmung der Effizienz einer OLED ist die sogenannte Lichtausbeute (PE, engl. *power efficiency*), welche den Lichtstrom der OLED in Bezug zur eingesetzten Leistung setzt.

$$\text{Lichtausbeute (PE): } PE \left(\frac{\text{lm}}{\text{W}} \right) = \frac{L \left(\frac{\text{cd}}{\text{m}^2} \right) \cdot \text{Fläche } (\text{m}^2) \cdot \pi}{i(\text{A}) \cdot U(\text{V})}$$

Zur Bestimmung der Effizienz einer OLED aus quantenmechanischer Sichtweise wurde die sogenannte externe Quanteneffizienz η_{ext} eingeführt. Diese gibt das Verhältnis der aus der OLED-Konstruktion emittierten Photonen zu den injizierten Elektronen an, also wie viele Lichtquanten pro Elektron entstehen.^[52]

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{opt}} \cdot \eta_{\text{int}} = \eta_{\text{opt}} \cdot (\gamma \cdot \eta_{\text{ex}} \cdot \eta_{\text{PL}})$$

Die externe Quantenausbeute ist das Produkt aus dem optischen Auskopplungsfaktor η_{opt} und der internen Quanteneffizienz η_{int} . Der optische Auskopplungsfaktor liegt etwa bei einem Wert von 0.2, da dieser ungefähr mit $1/(2n^2)$ von der Brechzahl n abhängt ($n_{\text{Glas}} = 1.5$). Demgemäß kann die externe Quantenausbeute mit einer optimalen internen Quantenausbeute von 100 % einen Wert von 20 % nicht übertreffen, es sei denn, es werden Maßnahmen getroffen, um die Lichtauskopplung zu verbessern.^[53]

Somit ist die Lichtauskopplung der größte effizienzvermindernde Faktor einer OLED,^[54] weshalb intensiv an der Substratbeschaffenheit geforscht wird. Die meisten Ansätze verfolgen eine Veränderung der Kontaktfläche des Substrats sowohl zur Elektrode als auch zur Umgebung.^[55] Hierzu werden die Substrate mikrostrukturiert oder aufgeraut und angeätzt,^[55-56] Materialien mit einem geringeren Brechungsindex verwendet,^[57] periodische wellenartige Strukturen oder Knickmuster erzeugt und reflexionsvermindernde Schichten oder auch Mikroschichten aus sphärischen SiO₂-Partikeln aufgebracht.^[58] Durch geeignete Maßnahmen können so externe Quanteneffizienzen von über 40 % erreicht werden. Dies gelang 2016 der Gruppe um OU durch den Einsatz von auf Nanomaßstab geprägten quasi-zufälligen Strukturen zwischen dem Polymersubstrat und der organischen Funktionsschicht in Verbindung mit einer sehr dünnen transparenten Metallelektrode.^[59]

Die interne Quantenausbeute η_{int} wird unter anderem durch das Elektron-Loch-Ladungsträgerverhältnis γ bestimmt, welches bei Verwendung geeigneter Ladungstransportmaterialien und optimaler Schichtdicken bei eins liegt. η_{PL} entspricht der intrinsischen Photolumineszenzausbeute und gibt die Wahrscheinlichkeit für den emissiven Zerfall eines Excitons an. η_{ex} ist der Anteil gebildeter Excitonen, welche unter Generierung von Licht zerfallen.^[52a] Für fluoreszente Emitter beziehungsweise Singulett-Emitter liegt der Wert bei 0.25 und für phosphoreszente Triplett-Emitter entsprechend bei 0.75,^[60] was im folgenden Abschnitt näher erläutert wird. Zur Übersicht über den Stand der Technik sind in Tabelle 2.1 einige der aktuell leistungsstärksten OLED-Aufbauten hinsichtlich der externen Quanteneffizienz η_{ext} und der Lichtausbeute (PE) aufgelistet.

Tabelle 2.1: Übersicht über sehr effiziente OLEDs mit herausragender externen Quanteneffizienz und Lichtausbeute unter Berücksichtigung der emittierten Farbe des Lichts bei einer Leuchtdichte von 5000 cd/m². Diese beinhalten allesamt phosphoreszente Emitter. Tabelle nach MURAWSKI *et al.*^[61]

Emittierte Farbe	η_{ext} [%]	Lichtausbeute [lm/W]
Weiß ^[62]	27.2	74
Rot ^[63]	25.3	64
Grün ^[64]	39.5	83
Blau ^[65]	22.4	34

2.2.3 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Gewöhnliche organische Emittermaterialien fluoreszieren durch den strahlenden Zerfall eines angeregten Singulett-Zustands (siehe Abbildung 2.11). Dieser Prozess ist sehr effizient mit einer Zeitkonstante von 1 ns im Vergleich zu dem deutlich langsamer ablaufenden *Intersystem-crossing*-Prozess (ISC), dem Übergang von einem Singulett in einen Triplett-Zustand mit einer Zeitkonstante von 10 ns, bedingt durch einen hohen energetischen Unterschied der Spinzustände ΔE_{ST} von 0.5-1 eV.^[66] Für solche auf Fluoreszenz basierten Leuchtdioden (FOLEDs) beträgt unter Annahme eines gewöhnlichen Auskopplungsfaktors η_{opt} von 20 % die maximale externe Quantenausbeute η_{ext} unter sonst optimalen Bedingungen ($\gamma, \eta_{PL} \approx 1$) gerade einmal 5 % bei einer internen Quantenausbeute von 25 %.^[52a] Ursächlich ist dabei das Verhältnis η_{ex} gebildeter Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen, welches für gewöhnlich aus spinstatistischen Gründen bei 1:3 liegt.^[60] Dieses kann in π -konjugierten Polymeren etwas höher zugunsten der Singulett-Excitonen sein, da die Ladungsträgerrekombination möglicherweise ein Spin-abhängiger Prozess mit einer höheren Bildungsrate der Singulett-Excitonen ist.^[67] Allerdings wird das in der Literatur kontrovers diskutiert und soll in den folgenden Ausführungen unberücksichtigt bleiben. Der Anteil an Triplett-Excitonen kann in solchen Emittern nicht zur Emission beitragen, da deren Lebenszeit wegen des verbotenen Spinübergangs ($T_1 \rightarrow S_0$) mit bis zu 10 s sehr groß ist. Folglich ist die Phosphoreszenz-Strahlungsrate gering, weshalb nicht-emissive Desaktivierungsprozesse deutlich schneller ablaufen.^[66a]

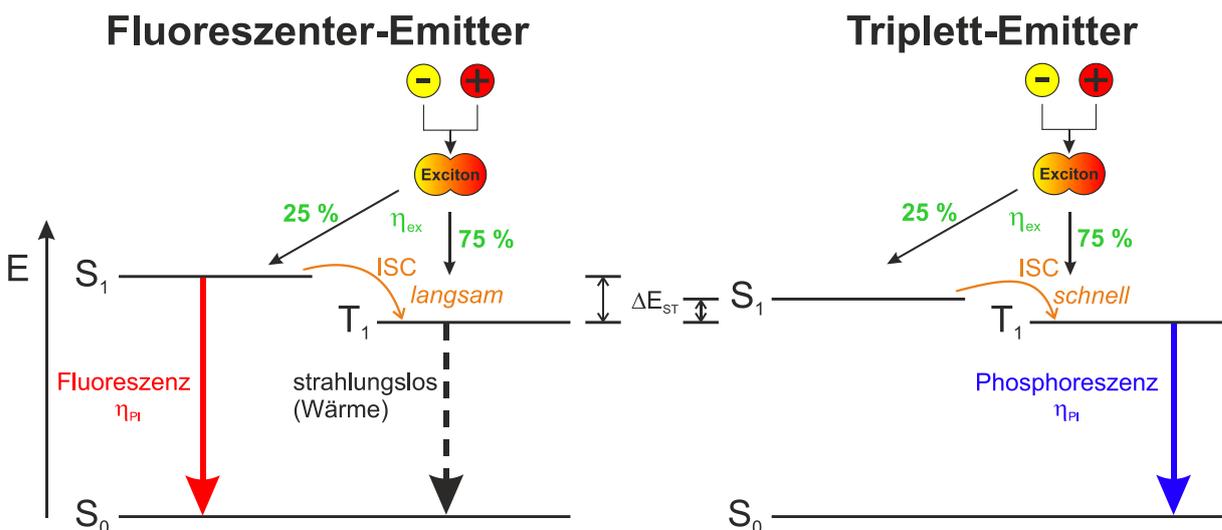


Abbildung 2.11: Termschemata für die Fluoreszenz (emissiver $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang) und die Phosphoreszenz (emissiver $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang).

In phosphoreszenten Triplett-Emittern (PhOLEDs) hingegen kann eine interne Quantenausbeute von 100 % und damit, unter Vernachlässigung einer optimierten Lichtauskopplung, eine externe Quantenausbeute von 20 % maximal erreicht werden.^[52a, 68]

Triplett-Emitter sind zumeist metallorganische Komplexe mit einem schweren Metallzentralatom. Am häufigsten sind Ir(III)-Komplexe zu finden, jedoch gibt es auch auf Pt(II), Ru(II), Re(I), Os(II) basierte phosphoreszente Emitter.^[69] Ir(III)-Komplexe zeichnen sich insbesondere durch die kurze Lebensdauer der T_1 -Zustände, der optimal liegenden Energieniveaus sowie der Stabilität und Inertheit aus.^[69] Bedingt durch das schwere Metallion zeigen diese Komplexe eine effektive Spin-Bahn-Wechselwirkung, was zweierlei Prozesse ermöglicht. Einerseits wird die Relaxation des T_1 -Zustands in den S_0 -Grundzustand unter Emission von Licht (Phosphoreszenz) in Folge der deutlich verringerten Lebensdauer des Triplett-Zustands von 1 μ s ermöglicht.^[66a] Andererseits führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Verringerung von ΔE_{ST} , wodurch die ISC-Rate um vier bis fünf Größenordnungen zu einer Rate von 800 ps verbessert wird.^[70] Folglich können in solchen Triplett-Emittern alle erzeugten Excitonen zur Lichtgenerierung genutzt werden. Allerdings sollte die Triplett-Excitonen-Konzentration in der Emitterschicht nicht zu hoch sein, da es ansonsten zu einem Quenchen durch Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA, engl. *triplet triplet annihilation*) kommen kann.^[71] Dieser Prozess wird in Abschnitt 2.2.4 näher beschrieben. Um dieses Problem zu umgehen, wird der Triplett-Emitter als sogenannter *guest* mit einem Anteil von 6-10 % in eine Matrix, den sogenannten *host*, eingebracht.^[72] Hierbei findet eine Energieübertragung vom *host* (Donor) zum *guest* (Akzeptor) nach dem FÖRSTER (FRET)- oder DEXTER-Energietransfer statt.^[73] Der FÖRSTER-Transfer^[74] beruht auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, für welchen drei Bedingungen erfüllt sein müssen.^[75] Der Abstand sollte in der Größenordnung von etwa 10 nm ($\propto r^{-6}$) liegen. Zusätzlich muss das Emissionsspektrum des Donors das Absorptionsspektrum des Akzeptors überlagern und die Orientierung der Übergangsdipolmomente sollte optimal sein. Der Energietransfer findet dabei zumeist vom Singulett des *hosts* (S_H) in das Singulett des *guests* (S_G) statt, von wo aus das für Triplett-Emitter effektive ISC das emissive Triplett-Exciton erzeugt.^[75] Da dieser Prozess spinunabhängig ist, kann auch eine direkte Übertragung von $S_H \rightarrow T_G$ erfolgen.^[72] Im Gegensatz dazu ist der DEXTER-Transfer^[76] von der Überlappung benachbarter Molekülorbitale abhängig und es findet ein intermolekularer Elektronenaustausch statt.^[72] Somit ist der Prozess spinabhängig und kann nur von $T_H \rightarrow T_G$ geschehen. Zusammenfassend werden die auf dem *host* erzeugten Excitons auf den *guest* übertragen, wobei diese auch zu einem gewissen Anteil direkt auf dem emittierenden *guest* erzeugt werden können.

Nach den beschriebenen Energietransfermechanismen können die *host*-Singulett- und – Triplettts (S_H und T_H) allesamt unter Einbeziehung des effektiven ISC in *guest*-Triplettts (T_G) überführt werden, weshalb man in diesem Falle von einer Triplett-Ernte (engl. *triplet harvesting*) spricht.^[77]

Der *host* sollte darüber hinaus eine höhere Triplett-Energie als der emittierende *guest* besitzen, um a) den *host-guest*-Energietransfer zu ermöglichen und b) den Rücktransfer der Energie zu verhindern, um das Exciton auf dem *guest* einzufangen.^[78] Dementsprechend weist der Donor-*host* in der Regel eine große Bandlücke auf, weshalb im Vergleich zu Fluoreszenz-basierten OLEDs eine um 1-2 V erhöhte Betriebsspannung notwendig ist.^[78] Dadurch werden jedoch Degradierungsprozesse gefördert, was die Effizienz und die Lebensdauer der *devices* verringern.^[79] Um diese Probleme einzudämmen, wurde kürzlich das System des Exciplex-Triplett-Energietransfers (ExTET) entwickelt.^[79-80] In Abbildung 2.12 ist das ExTET-System der gewöhnlichen *host-guest*-Energieübertragung gegenübergestellt.

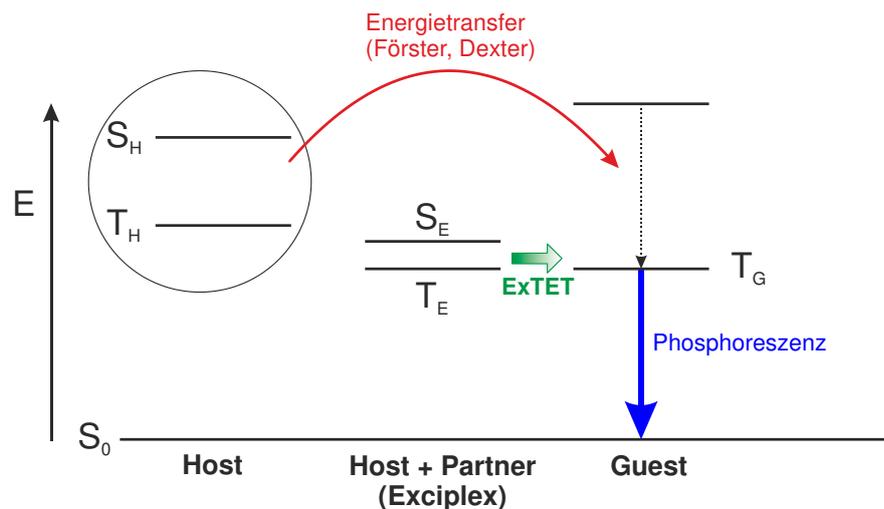


Abbildung 2.12: Vergleich des Exciplex-Triplett-Energietransfers (ExTET) mit dem gewöhnlichen *host-guest*-Energietransfer. H: Host, E: Exciplex, G: Guest. Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur.^[77]

Die Matrix des ExTET-Systems besteht aus zwei kombinierten Materialien, in welchen sich der phosphoreszente *guest* befindet. Dies ist zum einen ein Elektronentransportmaterial als *host* und zum anderen ein lochleitender Hilfsbaustein. Dadurch wird ein sogenannter „Exciplex“ gebildet, dessen Energieniveaus (S_E und T_E) deutlich niedriger liegen als von einem einzigen *host*-Material. Dies führt zu einer Verringerung der Betriebsspannung bei verbesserter Effizienz und erhöhter Lebensdauer.

2.2.4 Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA) und verzögerte Fluoreszenz

Die Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA, engl. *triplet triplet annihilation*, auch: *P-type delayed fluorescence*) ist ein Prozess, bei dem zwei Triplet-Excitonen kollidieren und sich gegenseitig auslöschen (siehe Abbildung 2.13).

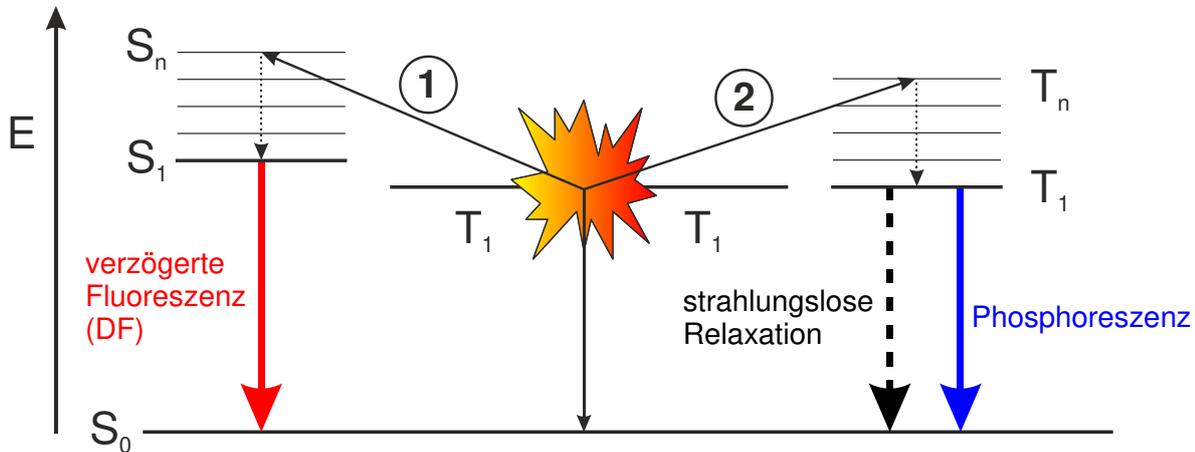


Abbildung 2.13: Prozess der Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA).

Bei der TTA sind zwei unterschiedliche Reaktionswege möglich. Im Singulett-Kanal (1) entstehen ein S_0 -Grundzustand und ein angeregter S_n -Zustand, welcher durch interne Konversion in den S_1 -Zustand relaxiert.^[52b] Dieser kann durch die verzögerte Fluoreszenz (DF, engl. *delayed fluorescence*) in den S_0 -Grundzustand gelangen. Es ist ersichtlich, dass dieser Prozess von der Triplet-Zerfallsrate abhängt, weshalb die Fluoreszenz im Vergleich zur gewöhnlichen Fluoreszenz zeitlich verspätet auftritt. Durch die TTA kann bei einer gewöhnlichen *small molecule*-OLED (SMOLED) demgemäß maximal die Hälfte der entstandenen Triplet-Excitonen in ein Singulett-Exciton umgewandelt werden.^[81] Dadurch steigt die höchstmögliche interne Quantenausbeute auf $(25\% + 0.5 \cdot 75\%) 62.5\%$ und damit die externe Quantenausbeute auf einen Wert von 12.5% .^[82] Für SMOLEDs ist die TTA demzufolge ein positiver, effizienzsteigernder Prozess. Demgegenüber wird durch die TTA die Effizienz einer phosphoreszenten OLED (PhOLED) vermindert. Im Triplet-Kanal (2) entsteht formal aus zwei Triplet-Excitonen nur noch eins, womit die Effizienz im schlechtesten Falle halbiert wird.^[81a] Aus diesem Grunde kommen die zuvor beschriebenen *host* (Matrix)-*guest* (Emitter)-Systeme zur Verringerung der Triplet-Excitonenkonzentration zum Einsatz.

2.2.5 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)

Durch die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. *thermally activated delayed fluorescence*, auch: *E-type delayed fluorescence*) kann das spinstatistische Limit der internen Quantenausbeute für fluoreszente OLEDs von 25 % umgangen werden, so dass im optimalen Falle alle angeregten Zustände der Fluoreszenz zugänglich werden.^[83] Folglich können interne Quantenausbeuten von 100 % bei vergleichbarer Effizienz zu den PhOLEDs erreicht werden.^[66c] Ermöglicht wird dies durch das als *reversed intersystem crossing* (rISC) bezeichnete Phänomen des Übergangs vom angeregten Triplet-Zustand in den angeregten Singulett-Zustand ($T_1 \rightarrow S_1$). Dieser Effekt konnte schon in den 1960er Jahren durch KELLER beobachtet werden,^[84] wurde allerdings erst in den letzten Jahren praktisch in organischen Leuchtdioden eingesetzt.^[66c] Voraussetzung für den TADF-Effekt ist ein geringer Singulett-Triplett-Energieabstand (ΔE_{ST}) von weniger als 0.1 eV für ein effektives rISC, sowie eine hohe Emissionsrate ($S_1 \rightarrow S_0$) von mindestens 10^6 s^{-1} , um konkurrierende strahlungslose Relaxationsprozesse zu umgehen (siehe Abbildung 2.14).^[66c, 85]

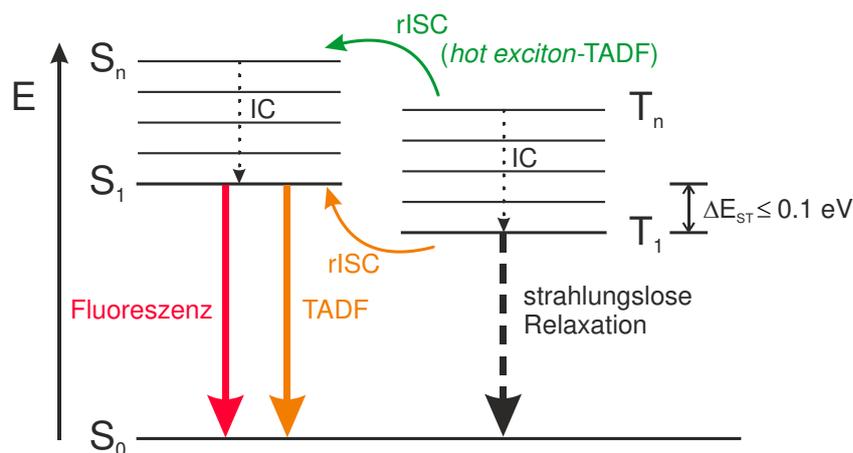


Abbildung 2.14: Termschema für das TADF-Phänomen. Als „cold-exciton“ TADF wird der $T_1 \rightarrow S_1$ -Übergang (orange) und als „hot-exciton“ TADF der $T_m \rightarrow S_n$ -Übergang (grün) mit ($m \geq 2$, $n \geq 1$) bezeichnet.^[86]

Der Übergang von $T_1 \rightarrow S_1$ wird als „cold-exciton“ TADF bezeichnet, leidet aber unter der geringen rISC-Rate. Dies bewirkt eine Akkumulation von Triplet-Excitonen, was wiederum zu Quenching-Prozessen wie dem beschriebenen TTA oder zur Singulett-Triplett-Auslöschung führen kann.^[86] Um dies zu vermeiden, werden TADF-Emitter wie bei den phosphoreszenten Triplet-Emittern in eine *host*-Matrix eingebettet,^[87] wobei der *host* derart gewählt werden muss, dass ein effektiver Energietransfer auf den TADF-Emitter stattfindet. Darüber hinaus gibt es weitere Ansätze, welche ein TADF-fähiges Molekül als *host* für einen phosphoreszenten *guest* verwenden.^[88]

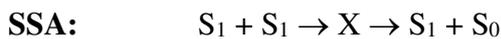
Als „hot exciton“ TADF wird der $T_m \rightarrow S_n$ -Übergang mit ($m \geq 2$, $n \geq 1$) bezeichnet, wodurch die rISC-Rate deutlich erhöht werden kann.^[86] Jedoch steht dieser Prozess in Konkurrenz zur schnellen internen Konversion von $T_m \rightarrow T_1$, was letztlich in dem strahlungslosen Zerfall des T_1 -Zustands enden kann. Zudem zeigen solche Systeme oftmals eine geringe Lumineszenz. Der Übersichtsartikel von DIAS bietet einen umfassenden Überblick über die physikalischen Prozesse hinsichtlich des TADF-Phänomens.^[89]

2.2.6 Effizienzvermindernde Prozesse und Lebensdauer einer OLED

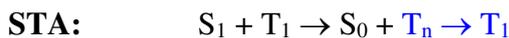
Die Lebensdauer ist einer der wichtigsten Parameter der OLED-Charakterisierung.^[25] Sie ist definiert als die Zeitspanne bis zur Halbierung der ursprünglichen Leuchtdichte in cd/m^2 (LT_{50} , engl. *lifetime*).^[90] Aktuelle OLEDs können bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 eine Lebensdauer von $> 1000 \text{ h}$ erreichen.^[25] Ein imposantes Beispiel ist die WOLED (engl. *white organic light emitting diode*) von YAMAE,^[91] welche diese Lebensdauer bei einer rekordverdächtigen Lichtausbeute von 114 lm/W und einer externen Quanteneffizienz von 49% erreicht. Nach MEERHEIM ist die Lebensdauer abhängig von der Stromdichte J und hängt mit dieser nach $LT \propto J^{-\varepsilon}$ mit $1.5 < \varepsilon < 3$ zusammen.^[63] Demgemäß nimmt die Lebensdauer mit steigender Stromdichte ab, was zum Erreichen hoher Leuchtdichten erforderlich ist. Darüber hinaus nimmt die Effizienz einer OLED ebenfalls mit steigender Helligkeit ab, was als „Effizienz-Roll-Off“ bezeichnet wird.^[61] Dies ist für kleine Bildschirme (Smartphones) oder TV-Geräte mit Leuchtdichten von $100\text{-}400 \text{ cd/m}^2$ ein geringfügiges Problem, welches aber für Beleuchtungssysteme oder Laser-Anwendungen mit Leuchtdichten im Bereich von 5000 cd/m^2 an Bedeutung gewinnt.^[92] Zur Bestimmung des Effizienz-Roll-Off wird für gewöhnlich die kritische Stromdichte J_{krit} angegeben, für die sich die externe Quantenausbeute η_{ext} halbiert.^[61] Aus praktischen Gründen wird dazu auch die kritische Leuchtdichte angegeben, welche ebenfalls zur Halbierung von η_{ext} führt. Nachfolgend werden einige in den Effizienz-Roll-Off involvierte Prozesse und Mechanismen beschrieben. MURAWSKI *et al.* haben diesbezüglich einen sehr umfangreichen Review-Artikel verfasst.^[61]

2.2.6.1 Exciton-Exciton-Auslöschprozesse

Die Effizienz einer OLED kann durch die bimolekulare Reaktion zweier Excitonen verringert werden.^[61] So kann es beim Betrieb einer OLED zur Singulett-Singulett-Auslöschung (SSA), zur Singulett-Triplett-Auslöschung (STA) und zur schon in Abschnitt 2.2.4 erläuterten Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA) kommen.



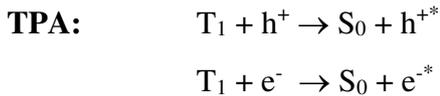
Im SSA-Prozess reagieren zwei angeregte Singulett-Zustände über ein Intermediat X letztlich zu nur einem S_1 -Zustand. Folglich wird die Anzahl an Singulett-Excitonen um die Hälfte verringert. Außerdem kann das Intermediat X in die freien Ladungsträger dissoziieren.^[93] Dieser Auslöschungsprozess spielt jedoch überwiegend in kristallinen und nicht in amorphen Materialien eine Rolle,^[94] weswegen dieser eine untergeordnete Bedeutung für OLEDs besitzt.



Bei der Reaktion eines Singulett mit einem Triplett entstehen ein Singulett-Grundzustand und ein höherer angeregter Triplett-Zustand, der durch interne Konversion in den ersten angeregten Triplett-Zustand (T_1) relaxiert. Dieser Prozess hängt stark von der Anzahl der verfügbaren Triplets ab und wird erst bei höheren Stromdichten von 100 mA/cm^2 signifikant.^[19, 95] Die STA spielt eine wichtige Rolle bei fluoreszenten Emittern. Auf die Effizienz von phosphoreszenten Emittern hat die STA keinen Einfluss, da die Singulett mittels ISC rasch in Triplets umgewandelt werden und somit nicht für eine Reaktion zur Verfügung stehen. Zusätzlich ist die Lebensdauer von Triplets in phosphoreszenten Emittern gegenüber Fluoreszenz-Emittern deutlich verringert.^[66a]

2.2.6.2 Exciton-Polaron-Auslöschprozesse

Zusätzlich zu den Exciton-Exciton-Auslöschprozessen kann es zu Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen den angeregten Zuständen und den Ladungsträgern beziehungsweise Polaronen kommen.^[19] Denkbare Prozesse sind die Singulett-Polaron-Auslöschung (SPA) und die Triplett-Polaron-Auslöschung (TPA). Die SPA hat eine untergeordnete Bedeutung, da sie stark von einer kritischen Polaronendichte ($n_{P,krit} \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) abhängt.^[96] Diese wird in gewöhnlichen OLEDs nicht erreicht und kommt beispielweise bei Laser-Anwendungen mit hohen Stromdichten zum Tragen. Überdies ist der SPA-Prozess für phosphoreszente OLEDs irrelevant, da die Singulett-Excitonen-Konzentration aufgrund des raschen ISC zu gering ist.



Beim TPA-Vorgang findet eine Energieübertragung von einem angeregten Triplett-Zustand auf ein freies Polaron (h^+ : Loch, e^- : Elektron) statt, wodurch dieser Triplett-Zustand annihiliert wird und ein angeregtes Polaron entsteht.^[97] Dieser Effekt kann sowohl fluoreszente als auch phosphoreszente OLEDs betreffen, spielt jedoch eine eher unwesentliche Rolle.^[61] Das TPA-Phänomen kommt dann zum Tragen, wenn überschüssige Ladungsträger vorhanden sind,^[98] was durch eine geeignete OLED-Architektur und ein damit einhergehendes Ladungsträgergleichgewicht verhindert werden kann.

Weitere *Roll-Off*-Prozesse sind:

- **Degenerierungsprozesse** der Materialien, welche wegen des großen Energieabstands der Molekülorbitale insbesondere für blaue phosphoreszente Emittermaterialien signifikant sind.^[99] Bei fluoreszenten Emittern sind diese Vorgänge unabhängig von der Farbe des emittierten Lichts.^[61]
- **Quenching der Excitonen unter Einfluss des elektrischen Feldes,**^[100] wodurch die Excitonen in freie Ladungsträger dissoziieren können. Dieser Effekt wird durch den Einfluss der **Joule-Wärme**, welche durch einen ineffektiven Ladungstransport entsteht, noch verstärkt.^[101] Somit nimmt η_{ext} bis zu einem gewissen Punkt mit sinkender Betriebsspannung zu. Das Quenching hängt weiterhin stark von den Eigenschaften der Materialien ab (Excitonen-Lebensdauer, Excitonen-Bindungsenergie, Schichtdicke etc.)^[61] und ist insbesondere für PhOLEDs wegen der niedrigeren T_1 -Energie unbedeutend.^[102]

Die letztgenannten *Roll-Off*-Prozesse spielen in aktuellen OLED-Aufbauten besonders im Vergleich zu den bimolekularen Prozessen wie STA, SPA (FOLEDs) und TTA (PhOLEDs) eine geringe Rolle.^[61]

2.3 OLED-Funktionsmaterialien

In dem nachfolgenden Abschnitt werden die nach dem aktuellen Stand der Technik verwendeten OLED-Funktionsmaterialien typischer Mehrschicht-Systeme beschrieben. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf den Lochleitungs- und Emittermaterialien, da solche eine wichtige Rolle in dieser Arbeit einnehmen.

2.3.1 Elektrodenmaterialien

2.3.1.1 Anodenmaterialien

Als Anodenmaterialien sind Metalle mit einer großen Elektronenaustrittsarbeit $\Phi_A > 4.1$ eV (engl. *work function*) geeignet,^[103] wobei das Fermi-Energieniveau (E_{Fermi}) der Anode möglichst gut zu dem im Bereich von 5-6 eV liegenden HOMO des organischen Funktionsmaterials passen sollte.^[1] Damit wird eine möglichst geringe Lochinjektionsbarriere geschaffen. In den meisten OLED-*devices* wird aufgrund der hohen Austrittsarbeit und der guten Transparenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums Indium-Zinn-Oxid (ITO, engl. *indium tin oxide*) verwendet, dessen Eigenschaften durch eine Behandlung mit O₂-Plasma noch verbessert werden können.^[104] Bei OLED-Konstruktionen, die keine transparente Anode benötigen wie die zuvor genannten TOLEDs, können Metalle wie Nickel, Platin, Palladium, Iridium oder Molybdän verwendet werden. Diese sollten zudem für eine verbesserte Lichtauskopplung sehr reflektierend sein. Diese Metalle haben allesamt eine hohe Elektronenaustrittsarbeit gemeinsam und können durch Aufdampfen in definierten Schichten auf das Substrat aufgebracht werden.^[30]

2.3.1.2 Kathodenmaterialien

Kathoden organischer Leuchtdioden bestehen in der Regel aus Metallen und Metalllegierungen mit niedriger Elektronenaustrittsarbeit, welche möglichst nahe an dem LUMO-Niveau des organischen Materials liegen sollte, um die Elektroneninjektionsbarriere möglichst gering zu halten. Dieses liegt für die meisten organischen Halbleiter zwischen 2-3 eV.^[105] Die einfachsten Metalle hierfür sind Calcium und Magnesium. Diese sind zudem für den Einsatz in den zuvor beschriebenen TOLEDs geeignet, da sie in der Lage sind, semitransparente Schichten zu bilden.^[30] Nachteilig hingegen ist die große Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Metalle, weshalb diese häufig zum Schutz vor Korrosion als Legierungen mit weniger empfindlichen Metallen (zum Beispiel Silber) eingesetzt werden.^[106]

Aktuell wird insbesondere Aluminium in Verbindung mit diversen anorganischen Verbindungen genutzt, um die Elektroneninjektion zu verbessern. So wird Aluminium zusammen mit Alkalimetallen,^[107] mit Magnesiumoxid^[108], mit Natriumchlorid^[109] und sehr häufig mit einer Aluminiumoxidschicht in OLEDs verarbeitet. Dies liegt hauptsächlich an dem Vorhandensein von Fallenzuständen für Ladungsträger an der Aluminium-Funktionsmaterial-Grenzschicht, welche durch das Beschichten mit den genannten Verbindungen umgangen werden können. So verhindert eine 12 Å-dicke Schicht aus Al₂O₃ effektiv das Quenchen von Ladungsträgern und verbessert die Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche und infolgedessen auch die Injektion der Elektronen.^[110]

Aktuell werden zudem sehr häufig mit Lithium- oder Cäsiumfluorid beschichtete Aluminiumkathoden verwendet.^[105a, 107, 111] Diese erhöhen die Leuchtdichte signifikant, verringern die *turn-on*-Spannung und sorgen für eine verbesserte Farbreinheit.^[112] Insbesondere wurden die Auswirkungen von Lithiumfluorid (LiF) auf die Aluminium-Kathode ausgiebig studiert. Die LiF-Beschichtung ermöglicht Tunnelprozesse und gleichwohl chemische Reaktionen mit dem Aluminium, so dass Lithium in die Aluminiumschicht eindringen kann und dieses gewissermaßen Lithium-dotiert.^[108, 111] Darüber hinaus werden die Energieniveaus des organischen Materials dahingehend beeinflusst, dass sie näher an dem Fermi-Energieniveau der Kathode liegen.^[108]

2.3.2 Elektronentransportschicht (ETL) und verwendete Materialien

Elektronentransportmaterialien (ETM) sind zumeist *n*-leitende elektronenarme Verbindungen. Diese müssen für eine zufriedenstellende Effizienz der OLED mehrere Voraussetzungen erfüllen:

- Sie müssen reversibel reduzierbar sein und sollten ein hohes Reduktionspotential beziehungsweise eine hohe Elektronenaffinität (EA) von etwa ≤ 3.2 eV aufweisen, was am besten zu den LUMOs gängiger *p-type* Emittermaterialien passt.^[113] Damit wird die Energiebarriere zwischen der Emitterschicht und der ETL (Δ LUMO) minimiert. Liegt die EA über diesem Wert, so kann der leistungsvermindernde Vorgang der Excitonen-Dissoziation vermehrt auftreten.^[114] Darüber hinaus sollte das Ionisationspotential (I_{ETM}) und damit für gewöhnlich auch die Bandlücke des Elektronentransportmaterials größer als jene des Emitters sein, um den Lochtransport durch die ETL effektiv zu verhindern.^[113] Typischerweise liegt I_{ETM} im Bereich von ≥ 6 eV.
- Von großer Wichtigkeit ist eine hohe Elektronenmobilität (μ_e), welche optimaler Weise der Defektelektronen- oder Lochmobilität (μ_L) entspricht. Dies sorgt für eine ausgewogene Anzahl an Ladungsträgern in der Emitterschicht. Für gewöhnlich ist jedoch in organischen Halbleitern die Lochleitung um mehrere Größenordnungen effizienter als die Elektronenleitung.^[115] Typische Werte für die Elektronenmobilität μ_e liegen im Bereich von 10^{-7} - 10^{-3} cm² V⁻¹ s⁻¹.
- Die Glasübergangstemperatur (T_g) sollte nicht unterhalb von 90 °C, bestenfalls sogar über 150 °C liegen.^[116] Dies verhindert signifikante Leistungseinbußen der Leuchtdiode durch Schmelz- oder Kristallisationsprozesse und sorgt für eine große sowie reproduzierbare thermische und morphologische Stabilität.

In Abbildung 2.15 sind beispielhaft einige aktuell genutzte Elektronentransportmaterialien dargestellt.

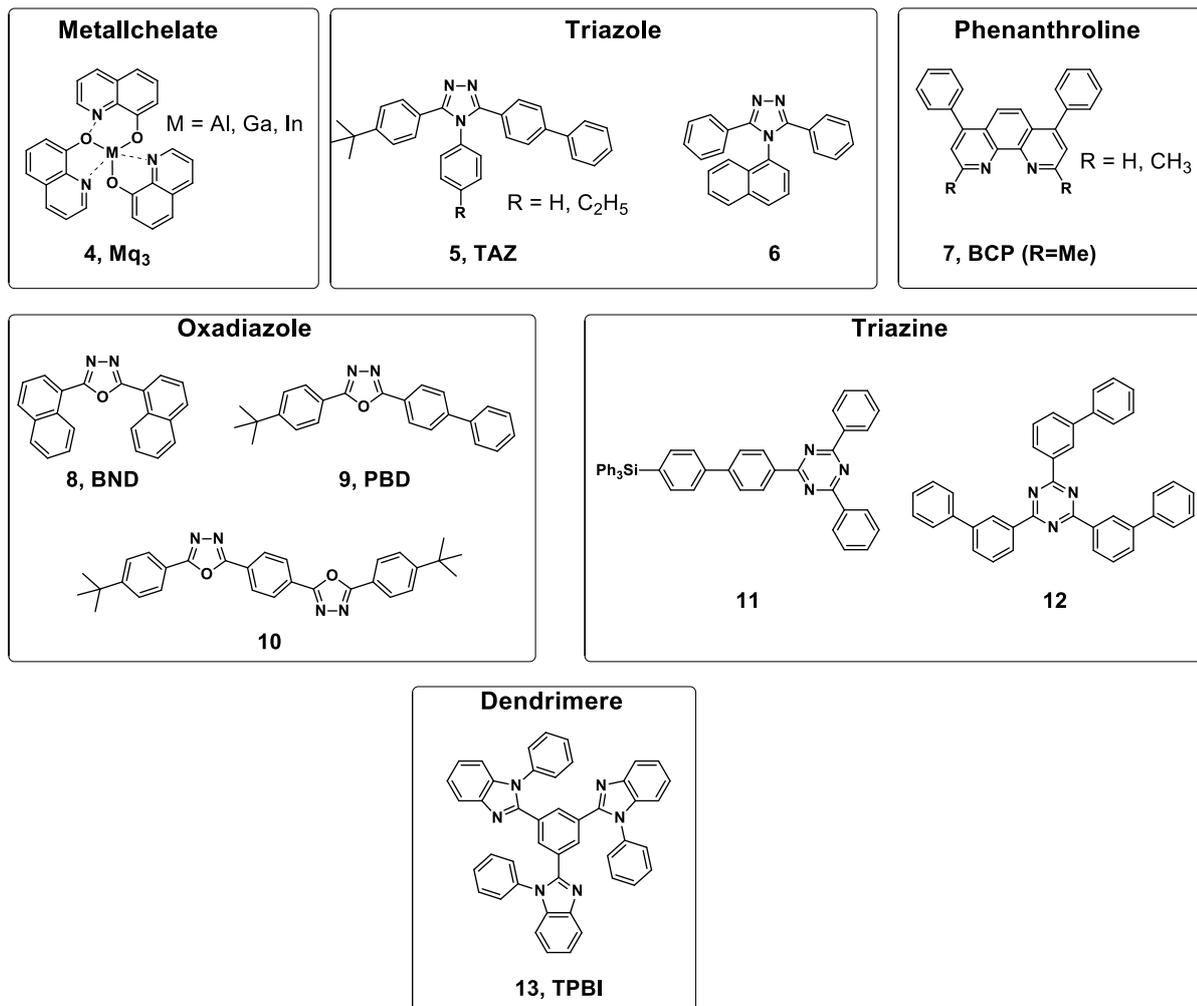


Abbildung 2.15: Beispielhafter Überblick über aktuell als Elektronentransportmaterialien eingesetzte Verbindungsklassen.

Die Metallchelate **4** (Alq₃, Gaq₃, Inq₃) werden oftmals als ETMs und zugleich als Emitter eingesetzt.^[14] Dabei nimmt über Gaq₃ zu Inq₃ die Elektronenleitfähigkeit zu und die Fluoreszenzquantenausbeute um einen Faktor von vier ab.^[117] Hinsichtlich der Stabilität, der Empfindlichkeit und dem recht niedrigen I_{ETM} von 5.95 eV sind diese Verbindungen nicht optimal für den Einsatz als ETM.^[118] Weiterhin eingesetzt werden Triazole^[113] **5** (TAZ) und **6** sowie Oxadiazole^[119] **8** (BND), **9** (PBD) und **10**. Die Verbindungen **5-9** haben niedrige Elektronenaffinitäten (2.1-2.3 eV) und niedrige T_g was Probleme mit sich bringt. Das dimere Oxadiazol **10** hat dagegen verbesserte physikalische Eigenschaften (EA = 2.8 eV, höhere T_g).^[113] Die Triazine **11**^[120] und **12**^[121] besitzen passende EAs von etwa 2.8 eV, haben aber eine nur mittelmäßige Elektronenmobilität im Bereich von $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Phenanthroline **7**^[122] (R = Me: BCP) und Dendrimere wie das trimere Benzimidazol **13** (TPBI) sind wegen ihres großen Ionisationspotentials im Bereich zwischen 6.2-6.7 eV und der damit einhergehenden großen Bandlücke insbesondere für den Einsatz als ETMs in blauen OLEDs geeignet.^[113, 123] Die Phenanthroline haben eine gute Elektronenmobilität, leiden aber an der geringen Stabilität bedingt durch die niedrige T_g von 62 °C (BCP). Diese kann durch eine vergrößerte Molmasse unter Einsatz sterisch anspruchsvoller Reste wie in dem Dendrimer **13** erhöht und damit die Stabilität drastisch verbessert werden.^[113, 124]

In Abbildung 2.16 sind exemplarisch zwei aktuelle ETMs gezeigt, welche besondere Eigenschaften besitzen. Das von WANG *et al.* publizierte Anthracen **14** kann durch Variation der Anzahl der Pyridin-Einheiten (1-4) so verändert werden, dass die Bandlücke, sowie weitere physikalische Eigenschaften optimal zu einer Vielzahl von Emittermaterialien passen.^[125] Das Azapentacen **15** hingegen zeichnet sich durch seine außerordentlich hohe Elektronenmobilität von $3.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aus,^[126] welche um Größenordnungen oberhalb jener gewöhnlicher ETMs liegt.

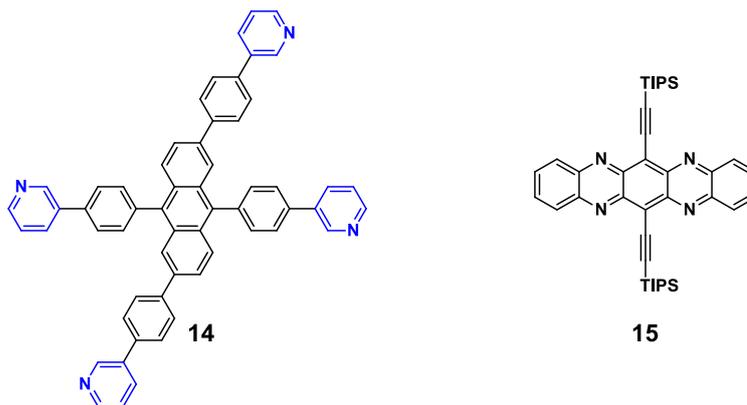


Abbildung 2.16: Beispielhafte Darstellung zweier aktueller Elektronentransportmaterialien, die sehr flexibel einsetzbar sind (**14**) oder überwältigende physikalische Eigenschaften (**15**) aufweisen.

Darüber hinaus kann die Elektronenmobilität und -leitfähigkeit sowie die Stabilität einer OLED durch das Dotieren mit einem *n*-Leiter, wie in Abschnitt 2.1.4 (PIN-OLED) beschrieben, signifikant verbessert werden. Für die ETL eignen sich als *dopant* insbesondere Lithium oder Cäsium.^[127] Zudem gibt es hocheffiziente anorganische ETMs. Beispielsweise hat Nano-Zinkoxid sehr gute elektronenleitende Eigenschaften in Verbindung mit einer hohen thermischen und morphologischen Stabilität und kann sowohl mittels Aufdampf- und lösungsbasierter Prozesse verarbeitet werden.^[128] Für eine weiterführende umfassende Beschreibung von organischen Elektronentransportmaterialien sei auf den Übersichtsartikel von KULKARNI *et al.* verwiesen.^[113]

2.3.3 Lochtransportschicht (HTL) und verwendete Materialien

Die Lochtransportschicht ist das Pendant zur Elektronentransportschicht, wobei sich Defektelektronen (Löcher) anstelle der Elektronen durch den organischen Halbleiter fortbewegen. Für die morphologische und thermische Stabilität gilt die gleiche Voraussetzung einer möglichst hohen Glasübergangstemperatur T_g ,^[125] um Kristallisationsprozesse und damit Veränderungen der Morphologie zu verhindern. Darüber hinaus ist besonders die energetische Lage des HOMO des Lochtransportmaterials (HTM) entscheidend. Diese sollte zur Austrittsarbeit der Anode (4-5 eV) möglichst gut passen, weshalb ein energetisch recht hoch liegendes HOMO benötigt wird.^[129] Letztlich bestimmt dieser Abstand des HOMO zu der Anoden-Austrittsarbeit die Energiebarriere für die Lochinjektion.

2.3.3.1 Lochinjektionsschicht (HIL)

Die HTL wird oftmals in eine Lochinjektions (HIL) –und eine Lochtransportschicht (HTL) unterteilt, da die energetischen Abstände zwischen Anode-HTL-Emitterschicht meistens an einer der beiden Grenzflächen nicht harmonisieren. So kann bei einem energetischen *match* zwischen Anode und HTL ein *mismatch* zwischen HTL und Emitterschicht auftreten, was zur Akkumulation von Ladungsträgern führen würde.^[130] In Abbildung 2.17 sind beispielhaft häufig genutzte Materialien der HIL gezeigt. Als niedermolekulare Injektionsmaterialien (*small molecules*) kommen die Phthalocyanine (Pc) **16** und **17** zum Einsatz, welche oftmals auch als HTL ohne zusätzliche HIL verwendet werden.^[131] Vorteilhaft ist auch die Verwendung von HAT-CN **18**, da diese Verbindung sowohl mittels Aufdampf- als auch durch lösungsbasierte Prozessierung verarbeitet werden kann,^[132] womit **17** auch in der „orthogonalen Lösungsmittelstrategie“ (siehe Abschnitt 2.5.1) einsetzbar ist. Gleiches gilt für die polymeren Lochinjektoren. Das häufig verwendete Copolymer aus PEDOT **19**:PSS **20** ist wasserlöslich und kann durch nasschemische Prozessierung wie *Spincoating* auf die Anode aufgebracht werden.^[7a] Anschließend kann ein in organischen Lösungsmitteln lösliches HTM oder ein Emittermaterial aufgebracht werden, da sich PEDOT:PSS nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Alkoholen löst und somit nicht mit der nachfolgenden Schicht vermischt.^[133] Des Weiteren sind die hohe Transparenz, das bezüglich der ITO-Anode optimal liegende HOMO-Niveau und die guten filmbildenden Eigenschaften vorteilhaft. Nachteilig ist, dass PEDOT:PSS sauer und hygroskopisch ist, eine große Energiebarriere zwischen dem Copolymer und gängigen Lochtransport -und Emittermaterialien besteht und ITO leicht in das Material hineindiffundiert.^[7a]

Die beiden letztgenannten Probleme können durch eine Dotierung mit einem sogenannten perfluorierten Ionomeren (PFI) gelöst werden.^[134] Oftmals genutzt werden auch die gut aus Lösung prozessierbaren Polyaniline (PANI) **21**,^[135] welche für eine effektive Lochinjektion sorgen und bereits in hoch-effizienten OLED-Architekturen zum Einsatz kamen.^[136] Zusätzlich werden auch die Polyaniline **21** als Copolymere mit PSS **20** eingesetzt, welche gegenüber dem PEDOT:PSS-System bessere Grenzflächen zur Anode bilden und eine höhere Transmission für eine effiziente Lichtauskopplung besitzen.^[137]

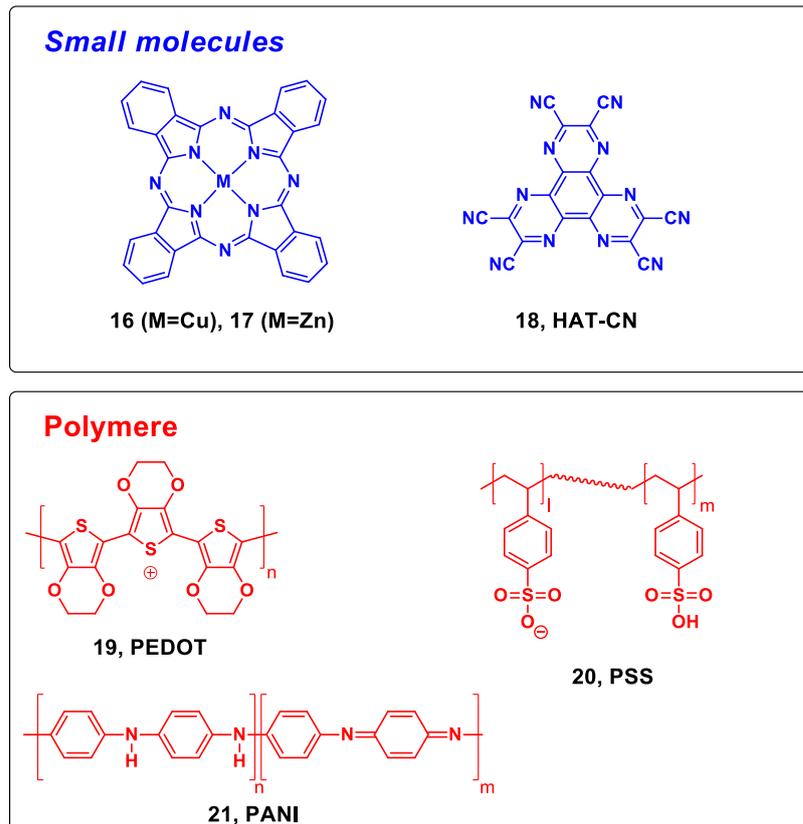


Abbildung 2.17: Exemplarische Darstellung gängiger niedermolekularer (blau) und polymerer (rot) Lochinjektionsmaterialien.

2.3.3.2 Anorganische Lochtransportmaterialien

Häufig genutzte anorganische Lochtransportmaterialien sind MoO_3 ,^[138] WO_3 ,^[139] sowie NiO ^[140]. Diese haben allesamt gute Lochtransport- und Elektronenblockeigenschaften, eine hohe Leitungs mobilität, sind stabil unter den Betriebsbedingungen einer OLED und können als Lösung in einem polaren Lösungsmittel verarbeitet werden.^[141] Dementsprechend stellen solche Materialien eine Alternative zu organischen Halbleitern dar und können insbesondere in der orthogonalen Lösungsmittelstrategie verwendet werden. Da die anorganischen Lochtransportmaterialien nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, wird auf die Literatur verwiesen. Empfohlen sei hierfür der Übersichtsartikel von LATTANTE.^[141]

2.3.3.3 Organische Halbleiter als Lochtransportmaterialien

Auf organischen Halbleitern basierende Lochtransportmaterialien (HTM, engl. *hole transport material*) sind elektronenreiche *p-type*-Leiter, die als Hauptstrukturmotive in der Regel Triarylamin-Substituenten oder *N*-Heterocyclen, wie oftmals Carbazol und gelegentlich Acridan, tragen.^[142] Diese Verbindungen lassen sich nach ihrem strukturellen Aufbau in drei Teilklassen unterteilen: 1. Triphenylamin (TPA)-Derivate, 2. Benzidin-Derivate und 3. Spiroverlinkte beziehungsweise spirocyclische Verbindungen (siehe Abbildung 2.18).^[143]

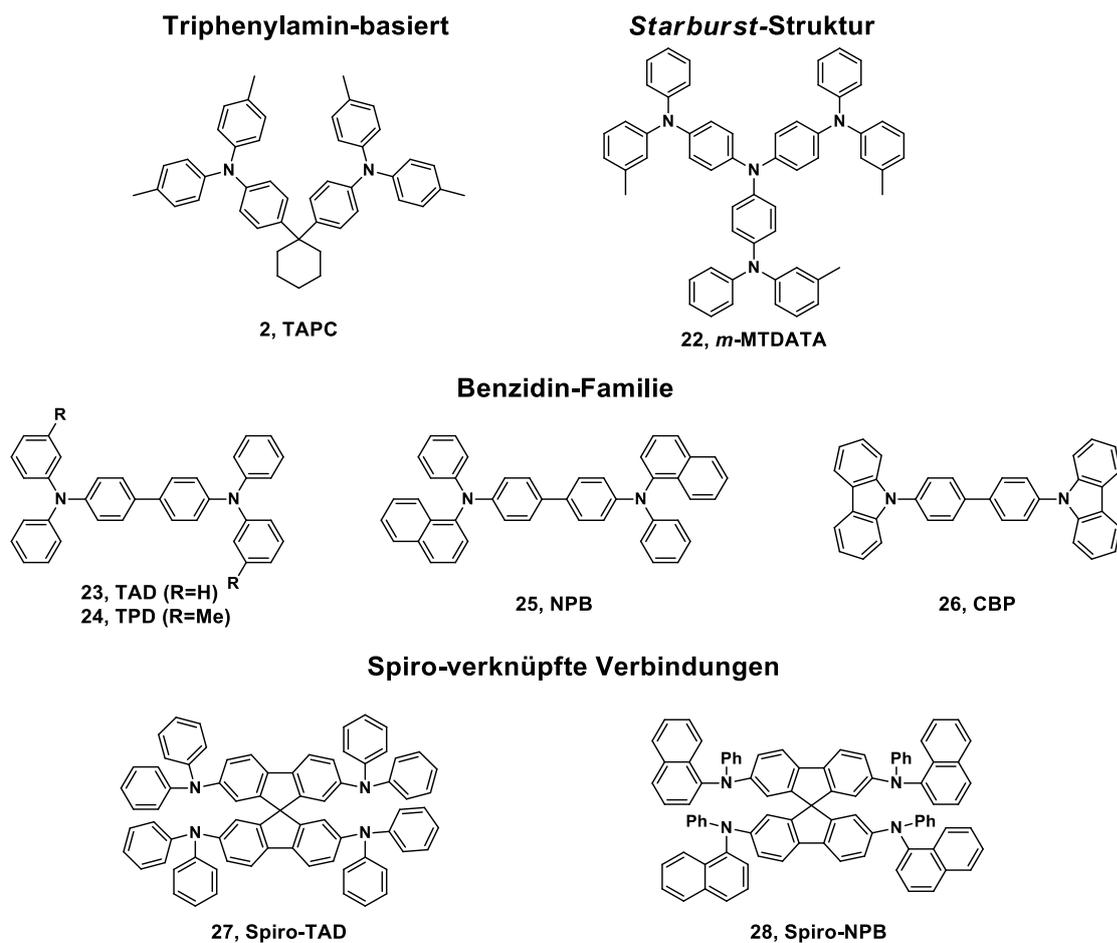


Abbildung 2.18: Beispielhafte Darstellung wichtiger Lochtransportmaterialien für den Einsatz in OLEDs.

Die **Triphenylamin-Derivate** besitzen eine gute Lochmobilität μ_L und ein geringes Ionisationspotential, welches durch die Substitution mit Elektronendonatoren oder – Akzeptoren beeinflusst werden kann.^[144] Ein entscheidender Nachteil der TPAs ist die niedrig liegende Glasübergangstemperatur T_g , welche ein wichtiger Faktor für die thermische und morphologische Stabilität ist.^[125] Somit kann die schlechte Effizienz der ersten Mehrschicht-OLED^[14] von TANG und van SLYKE unter anderem mit der niedrigen T_g von 74 °C des verwendeten Lochleitermaterials TAPC 2 begründet werden.^[145]

Die zurzeit meistgenutzten HTMs gehören zur **Benzidin-Familie**. Diese Substanzklasse weist eine gute Defektelektronenmobilität und eine hohe Transparenz für eine effiziente Lichtauskopplung auf, kombiniert mit einem zur Anoden-Austrittsarbeit passend liegendem HOMO-Niveau.^[145] Gleichwohl hat der TPD-Lochleiter **24** eine geringe T_g von 65 °C,^[146] was die genannten Stabilitätsprobleme mit sich bringt. Diese konnten durch den Austausch der Toly-Gruppe mit einer sterisch anspruchsvolleren Naphthylgruppe drastisch verringert werden.^[147] Die T_g des NPB-Lochleiters **25** liegt bei 95 °C und erhöht somit deutlich die Langlebigkeit der Leuchtdiode bei gleichbleibenden lochleitenden Eigenschaften,^[105b, 148] weshalb NPB **25** das zurzeit am häufigsten genutzte Lochleitungsmaterial ist.^[143, 145] Dennoch konnte die Gruppe um CHEN feststellen, dass für die Struktur kritische Kristallisationsprozesse bereits ab einer Temperatur von 50 °C einsetzen,^[145] was auf die noch recht geringe T_g zurückzuführen ist. Überdies hat NPB **24** ein hohes Ionisationspotential (5.7 eV) und damit eine große Energiebarriere zur ITO-Anode (≈ 5.0 eV)^[149], was ohne HIL zur einer schlechten Ladungsträgerinjektion führt.^[150] In dem Lochleiter CBP **26** wurde die Diphenylamin-Komponente durch eine Carbazol-Einheit ersetzt. Dieses HTM hat eine hohe Triplett-Energie (2.56 eV),^[151] die optimal zu den Energieniveaus grüner Phosphoreszenz-Emittern passt. Dadurch wird ein effektiver Energietransfer auf die Emittermoleküle ermöglicht,^[152] was CBP **26** zusammen mit der Fähigkeit des ambipolaren Ladungsträgertransports zu einem optimalen *host*-Material für grün phosphoreszierende *guest*-Emitter macht.^[71, 152]

Spiro-verknüpfte Lochleiterverbindungen: Da in dem häufig verwendeten Defektelektronenleitungsmaterial NPB **25** die Glasübergangstemperatur mit 95 °C nicht hoch genug ist, um Morphologie-verändernde Prozesse im Betrieb zu verhindern, wurden die ursprünglichen Verbindungen um die strukturell ähnlichen Spiro-Derivate erweitert.^[153] Dies erhöht beispielsweise die T_g von 70 °C für TAD **23** auf 133 °C für Spiro-TAD **27** und von 95 °C für NPB **25** auf 147 °C für Spiro-NPB **28**, womit bei gleichbleibenden Ladungsträgertransporteigenschaften eine signifikant bessere morphologische Stabilität erreicht werden kann.^[153-154]

Starburst-Materialien wie das gezeigte *m*-MTDATA **22** tragen ausgehend von dem zentralen Stickstoff-Atom oder eines zentralen Phenyl-Rings drei gleiche sterisch anspruchsvolle Seitenketten. Diese von SHIROTA *et al.* eingeführte Verbindungsklasse ist nicht-planar aufgebaut und besitzt in Verbindung mit den sterisch anspruchsvollen Resten eine hohe T_g .^[155]

Die *Starburst*-Verbindungen haben ein niedriges Ionisationspotential, was eine effektive Ladungsträgerinjektion bei einer niedrigen Betriebsspannung bewirkt, aber auch für eine hohe Energiebarriere zu dem Emittermaterial sorgt, weshalb diese Verbindungen eher als Material für die HIL geeignet sind.^[156] Als Lochinjektoren können diese quasi-Ohm'sche Kontakte und zugleich einen fallfreien raumladungsbegrenzten Strom (SCLC) erzeugen.^[157]

2.3.3.4 Verwendung einer Lochblockierschicht (HBL) zwischen HIL und HTL

Wie bereits erwähnt ist die Lochmobilität in organischen Halbleitern in gewöhnlichen Mehrschicht-Systemen um Größenordnungen höher als die Elektronenmobilität.^[20] Ein Ansatz, diese Ladungsträgermobilität anzupassen ist das Einbringen einer Lochblockierschicht (HBL, engl. *hole blocking layer*) zwischen der HIL und der HTL.^[18] So kann die Stromeffizienz [cd/A] einer OLED unter Einsatz des Elektronenleitungsmaterials PBD **9** (siehe Abbildung 2.15) zwischen die HIL aus Kupferphthalocyanin **16** (siehe Abbildung 2.17) und die HTL aus NPB **25** um 48 % erhöht werden.^[131]

2.3.3.5 *p*-Dotierte Lochtransportschicht in PIN-OLEDs

Das wichtigste *p*-Dotierungsmittel (engl. *p-dopant*) für die HTL in PIN-OLEDs (siehe Abschnitt 2.1.4) ist die sehr elektronenarme Verbindung F₄-TCNQ **29**, welche eine sehr hohe Elektronenaffinität von 5.24 eV aufweist.^[158] Der Dopant **29** wird in der Regel mit einem Anteil von etwa 4 % in eine Matrix aus eines der in Abbildung 2.19 gezeigten HTL-Materialien eingebettet.^[22] Diese haben Ionisationspotentiale (HOMO-Niveaus) in der Nähe der Elektronenaffinität (≈ 5.1 eV) und besitzen demgemäß in Verbindung mit **29** eine gute Defektelektronenleitfähigkeit.^[159]

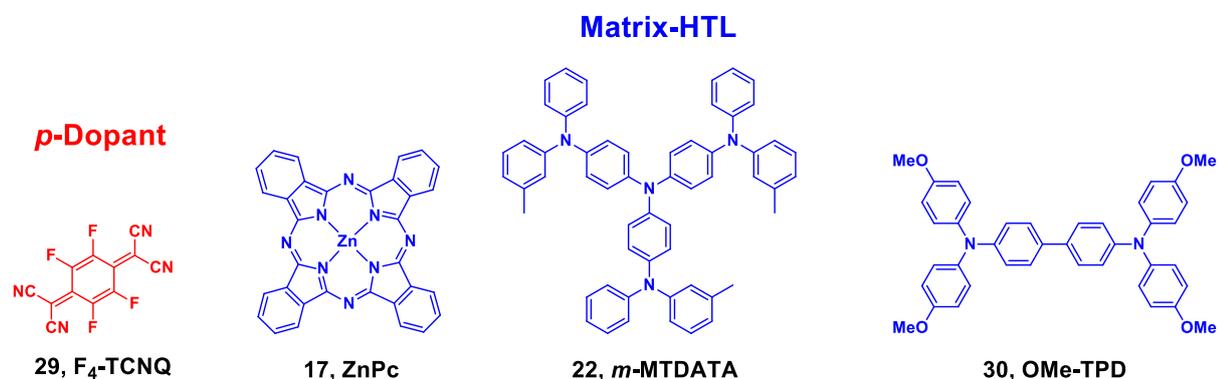


Abbildung 2.19: Schlüsselverbindungen *p*-dotierter HTLs. Dargestellt ist der wichtigste *p*-Dopant **29** (rot) und häufig genutzte Matrixmaterialien (blau).

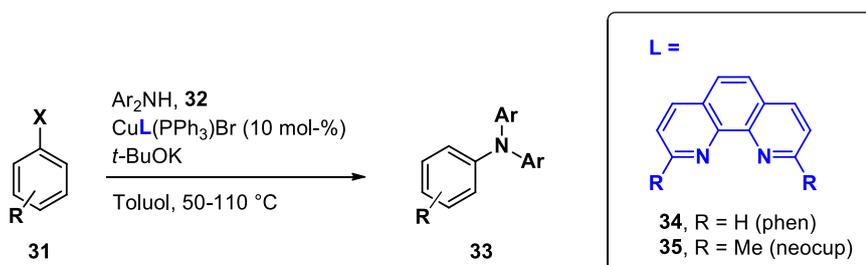
Mit *m*-MTDATA **22** wird eine Leitfähigkeit von 10^{-7} S/cm, mit OMe-TPD **30** 10^{-5} S/cm (entsprechend der Leitfähigkeit der *n*-dotierten ETL)^[26] und mit Zinkphthalocyanin (ZnPc) **17** die höchste Leitfähigkeit von 10^{-3} S/cm erreicht.^[160] Letztgenannter Wert ist wegen der Ermöglichung der Tunnelinjektion, wie in anorganischen Halbleitern, besonders hoch.^[24] Problematisch an F₄-TCNQ **29** ist jedoch die geringe thermische Stabilität und die Diffusion in die anderen organischen Halbleiterschichten.^[161] Diese Eigenschaften und im Besonderen die thermische Stabilität konnten durch den *p*-Dopant NDP2 der Firma Novald AG signifikant verbessert werden.

2.3.3.6 Synthese von Triphenylamin-basierten Lochleitungsmaterialien

Die Schlüsselverbindungen dieser Arbeit besitzen allesamt wie die gängigen Lochtransportmaterialien eine Triphenylamin-Einheit, weshalb in diesem Abschnitt in kurzer Form die für diese Arbeit relevanten C-N-Kreuzkupplungsreaktionen (ULLMANN-Reaktion und BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion) vorgestellt werden. Einen umfassenden Überblick über die ULLMANN-Reaktion bieten die Review-Artikel von BELETSKAYA^[162] und über die BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion der Übersichtartikel von RUIZ-CASTILLO und BUCHWALD^[163].

ULLMANN-Reaktion: Die zu Beginn des 20. Jahrhunderts von ULLMANN publizierte C-N-Kreuzkupplungsreaktion beruht auf einer Kupfer(I)-Katalyse (aktive Spezies), welche ligandenfrei oder auch mit geeigneten Liganden erfolgen kann.^[162a] Häufig genutzte Liganden sind Bis-diphenylphosphinopropan (dppp), 8-Hydroxychinolin, 2,2'-Bipyridin und insbesondere für die Kupplung von Aryliodiden am wichtigsten 1,10-Phenanthrolin (phen). Bei der ursprünglichen ULLMANN-Kupplung wurden einfache Cu(I)- oder Cu(II)-Salze in Verbindung mit einem hochsiedenden polaren Lösungsmittel bei harschen Bedingungen von etwa 200 °C verwendet und dabei mäßige Ausbeuten erreicht.^[162a, 164] Aktuelle ULLMANN-Reaktionen nutzen als Katalysatorsysteme Cu(I)-Verbindungen mit leistungsstarken Liganden, so dass diese in unpolaren Lösungsmitteln bei deutlich niedrigeren Temperaturen von 50-110 °C durchgeführt werden können und mitunter hohe Ausbeuten liefern. Am effizientesten verläuft die Umsetzung von Aryliodiden mit Diphenylaminen zu den entsprechenden Triphenylaminen, wobei auch die Synthese von Diphenylaminen aus den entsprechenden Anilin-Derivaten möglich ist. Beispielhafte Katalysatorsysteme sind CuI/L, Kalium-*tert*-butanolat, Toluol (110 °C)^[165] unter Einsatz der oben genannten Liganden L, sowie CuCl/(phen), KOH, Toluol, (110 °C)^[166].

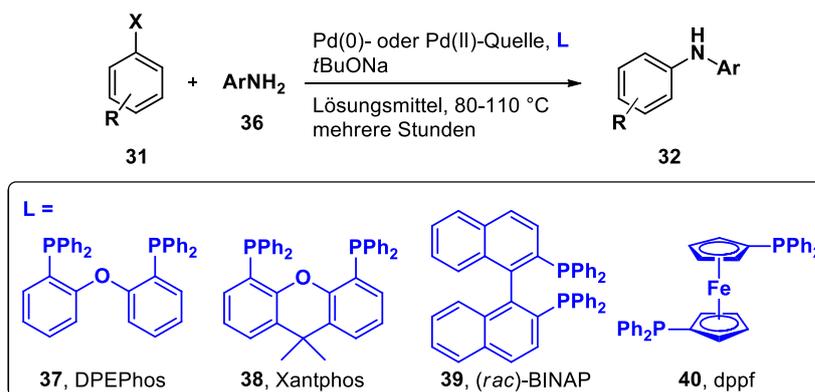
Ein sehr leistungsfähiges C-N-Kreuzkupplungsprotokoll nach ULLMANN, welches von Belang für diese Arbeit ist, ist die von GUJADHUR publizierte Reaktion eines Arylhalogenids **31** mit einem Diphenylamin **32** zu einem Triarylamin **33**.^[167] Dieses benutzt als Katalysatorsystem Cu(phen)(PPh₃)Br **34** beziehungsweise Cu(neocup)(PPh₃)Br **35**, wobei letzteres etwas bessere Resultate liefert. Als effizienteste Base wurde Kalium-*tert*-butanolat ermittelt. Die Reaktionen finden in Toluol bei Temperaturen von 50-110 °C statt (siehe Schema 2.1).



Schema 2.1: Effiziente ULLMANN-Reaktion nach GUJADHUR *et al.*^[167] mit Phenanthrolin (phen) und Neocuproin (neocup) als Liganden L, X = Cl < Br < I (gestaffelt nach Effizienz).

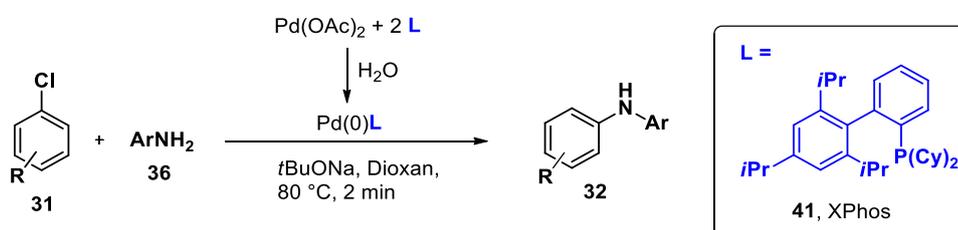
Durch Verwendung dieses Systems lassen sich Aryliodide, Arylbromide und mit mäßigen Ausbeuten auch Arylchloride umsetzen. Dies gelingt jedoch hinsichtlich der Reaktionszeit und den möglichen Ausbeuten am effektivsten mit Aryliodiden, weshalb Bromid-substituierte Aryliodide selektiv am Iod-tragenden Kohlenstoff reagieren was somit insbesondere für die Synthese asymmetrisch gebauter Strukturen von hoher Wichtigkeit ist.

BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion: Die BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion wird in dieser Arbeit sowohl zur Synthese von Diphenylaminen aus Arylhalogeniden (vorwiegend Arylbromiden) und Anilinen als auch zur Synthese von Triphenylaminen (TPA) aus den entsprechenden Diphenylaminen (DPA) verwendet. Die Synthese von DPAs **32** wird in der Literatur überwiegend mit bidentaten Chelat-Liganden wie Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether (DPEPhos) **37**, 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen (Xantphos) **38**, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (BINAP) **39** und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) **40** beschrieben (siehe Schema 2.2).^[162b, 163]



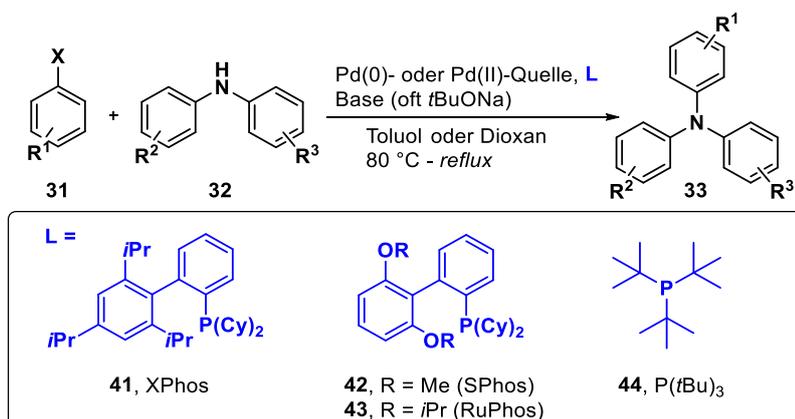
Schema 2.2: BUCHWALD-HARTWIG-Synthese von Diphenylaminen **32** mithilfe bidentater Phosphin-Chelatliganden aus Anilinen **36** und Arylhalogeniden **31** (X = Br, I).

In den letzten Jahren haben sich für die DPA-Synthese **32** Biaryl-Phosphinliganden, im Besonderen XPhos **41**, am effektivsten erwiesen.^[168] FORS aus der Gruppe von BUCHWALD hat mit dem Liganden XPhos **41** ein „Wasser-vermitteltes“ Präaktivierungs-Katalysesystem erarbeitet,^[169] mit welchem der vollständige Umsatz von Arylchloriden **31** mit Anilinen **36** bei 80 °C innerhalb einer beachtlich kurzen Reaktionszeit von zwei Minuten möglich ist (siehe Schema 2.3). Aufgrund der herausragenden Effizienz dieser Methode werden innerhalb dieser Arbeit die oxidations- und temperaturempfindlichen aromatischen Amine mit dieser schonend umgesetzt.



Schema 2.3: Hocheffizientes „Water-mediated“ Präaktivierungssystem von FORS und BUCHWALD für die Synthese von Diphenylamin-Derivaten,^[169] Cy = Cyclohexyl.

Für die Synthese von TPAs ist der meistgenutzte Phosphinligand Tri(*tert*-butyl)phosphin $\text{P}(t\text{Bu})_3$ **44**.^[170] Dieser besitzt einige Nachteile von fehlender struktureller Variabilität bis hin zu einer hohen Oxidationsempfindlichkeit, was Synthesen unter Verwendung dieses Liganden mitunter aufwendig macht. Biaryl-Phosphinliganden sind deutlich luftstabiler und bilden mit zahlreichen Palladiumquellen hocheffiziente Katalysatorsysteme.^[163] Hierfür sind SPhos **42** und RuPhos **42**, aber auch XPhos **41** mit einer leicht verminderten Leistungsfähigkeit, geeignet (siehe Schema 2.4).^[171]



Schema 2.4: Synthese von Triarylaminen mittels BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion unter Verwendung von Biaryl-Phosphinliganden **41-43** oder P(*t*Bu)₃ **44**.

2.3.4 Emittermaterialien

Für die Emissionsschicht (EL, engl. *emissive layer*) kommen solche Materialien infrage, in welchen ein Großteil der erzeugten Excitonen strahlend rekombinieren.^[27] Diese Verbindungen können in zwei Klassen unterteilt werden. Die erste Klasse besteht aus niedermolekularen Verbindungen (SMOLED, engl. *small molecule organic light emitting diode*), zu welchen die meisten Fluoreszenz-, Triplett- und TADF-Emitter zählen. Die Verarbeitung dieser Verbindungen erfolgt in der Regel mittels Vakuumsublimation, wobei Ansätze bestehen, diese mit kostengünstigeren und effizienteren lösungsbasierten Beschichtungsmethoden wie *Spincoating* oder Tintenstrahldruck durchzuführen.^[6, 172] Die zweite Klasse sind auf Polymeren basierende Funktionsmaterialien (POLED, engl. *polymer OLED*), welche nach den strukturellen Eigenschaften noch weiter unterteilt werden können. Die Beschichtung von POLED-Materialien muss aus Lösung erfolgen, da diese aufgrund ihres hohen Molekulargewichts nicht sublimierbar sind.^[15, 173] Für diese Arbeit sind insbesondere auf dem TADF-Phänomen basierende Emittermaterialien und POLEDs interessant, da in dieser Arbeit ein Polymer hergestellt werden soll, welches an den Seitenketten TADF-fähige Substituenten trägt.

2.3.4.1 Fluoreszenz-basierte Emittter

Die Fluoreszenz-Emitter stellen die erste Generation der Emittter dar, da sie wie bereits beschrieben aus spinstatistischen Gründen nur 25 % der erzeugten Excitonen zur Lichtgenerierung nutzen können und dementsprechend die maximale externe Quantenausbeute η_{int} von gleichwohl 25 % nicht überschreiten kann,^[60] außer durch Triplett-Triplett-Auslöschprozesse, wodurch η_{int} auf ein Maximum von 62.5 % ansteigen kann.^[81a] Zu diesen Emitttern zählen der in der ersten Mehrschicht-OLED von TANG und VAN SLYKE verwendete grüne Emittter Alq_3 **1**,^[14] der in aktuellen OLED-Aufbauten häufig verwendete blaue Emittter Spiro-DPVB **45** sowie das Tetramethylindeofluoren **46** (siehe Abbildung 2.20).^[174]

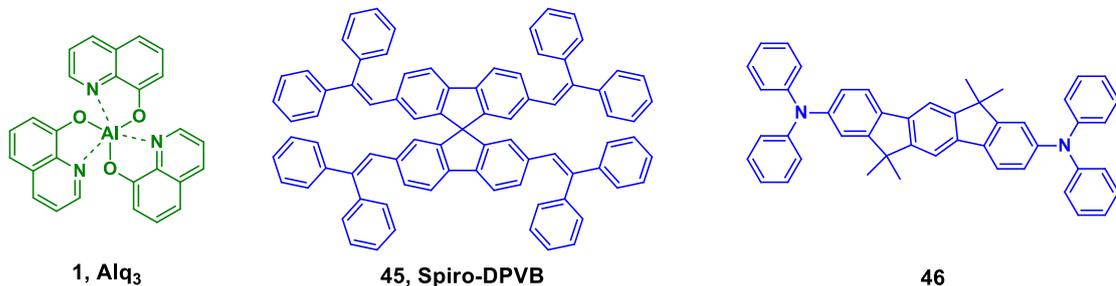
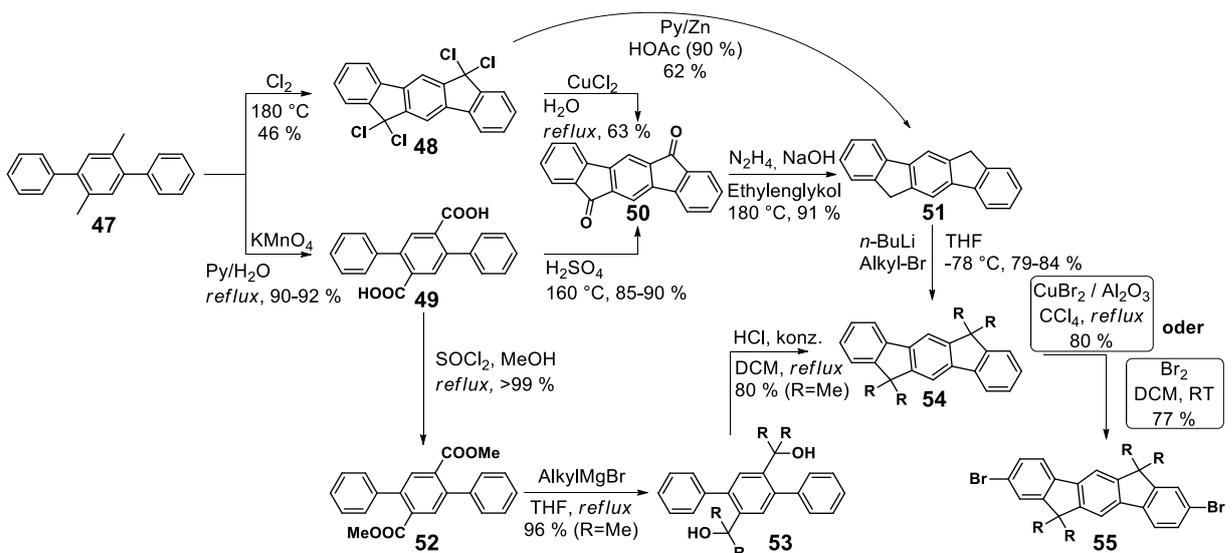


Abbildung 2.20: Beispiele für fluoreszente Emitttermaterialien.

Das 2,8-Diphenylamin(DPA)-substituierte Indenofluoren **46** hat sich als Emitttermaterial mit einer guten Leuchteffizienz und einer guten Lebensdauer, auch unter Betriebsbedingungen, erwiesen.^[174b] Zudem hat es durch die DPA-Substitution gute lochleitende Eigenschaften. Da diese 2,8-disubstituierten Indenofluorene eine wichtige Rolle in dieser Arbeit einnehmen, sind in Schema 2.5 mögliche literaturbekannte Synthesewege aufgezeigt.



Schema 2.5: Darstellung möglicher Synthesewege zur Herstellung von 2,8-Dibromierten Tetraalkylindenofluoren **55** aus dem einfach zugänglichen Terphenyl **47**.

Die gängigen Syntheserouten zu den Indenofluorenen starten mit dem Terphenyl **47** als Ausgangsmaterial, welches aus kommerziell erhältlichem 2,5-Dibrom-*para*-Xylol und Phenylboronsäure in einer Suzuki-Kupplung zugänglich ist.^[175] Die erste Synthese eines Indenofluorens **51** gelang DEUSCHEL, in dem das Terphenyl **47** mit Chlor zu dem Tetrachlorindenofluoren **48** umgesetzt wurde.^[176] Dieses konnte einerseits direkt mit Pyridin/Zink zu **51** reduziert werden oder andererseits mit CuCl₂ das Diketon **50** erzeugt werden, aus welchem anschließend durch eine WOLFF-KISHNER-Reduktion das Indenofluoren **51** erhalten werden konnte.^[177] Später konnte von EBEL und DEUSCHEL die Route verbessert werden,^[177] indem das Diketon **50** via säurekatalysiertem Ringschluss aus der Terephthalsäure **49** generiert wird. Dieses ist in hoher Ausbeute mittels Oxidation aus dem Terphenyl **47** zugänglich. Diese Route wurde darüber hinaus von CHARDONNENS aufgegriffen und hinsichtlich der Ausbeute verbessert.^[178] Wegen der harschen Bedingungen der WOLFF-KISHNER-Reduktion hat die Gruppe um PHAM eine Syntheseroute erarbeitet,^[179] durch welche der Zugang zu tetraalkylierten Indenofluorenen **54** im größeren Maßstab von einigen Gramm möglich ist. Diese verestern die Disäure **49** und setzen den Dimethylester **52** anschließend mittels einer GRIGNARD-Reaktion mit einem Alkylbromid zu dem tertiären Alkohol **53** um. Dieser cyclisiert unter Säureeinwirkung zu dem Tetraalkylindenofluoren **54**. Um dieses mit Diphenylaminen in 2,8-Position durch eine BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung zu funktionalisieren (siehe Abschnitt 2.3.3.6), muss zunächst eine Bromierung zu **55** erfolgen. Dies gelingt regioselektiv in 2,8-Position mit CuBr₂ auf Aluminiumoxid,^[175] wobei die Reaktion in cancerogenem Tetrachlormethan als Lösungsmittel stattfindet. Daher wird die Reaktion mit Brom in Dichlormethan bei Raumtemperatur wegen der vergleichbaren Ausbeuten bevorzugt.^[180]

In solchen *small molecule*-Emittlern ist die Fluoreszenz aufgrund der geringen Lebensdauer der angeregten Singulett-Zustände (≈ 1 ns) sehr effizient und somit konzentrationsbedingte Auslöschprozesse (siehe Abschnitt 2.2.6) eher von geringer Bedeutung, weshalb diese als einheitliche Schicht verwendet werden können.^[181] Im Gegensatz dazu müssen die nachstehend beschriebenen Triplett- und TADF-Emitter wegen der hohen Triplett-Konzentration und der deutlich größeren Lebensdauer dieser im Vergleich zu Singulett-Excitonen als *guest* in ein hinsichtlich der Lage der Energieniveaus passendes *host*-System eingebracht werden (siehe Abschnitte 2.2.3 und 2.2.4).^[71, 89] Als Materialien hierfür kommen für gewöhnlich Materialien der ETL oder der HTL zum Einsatz.^[89, 152]

2.3.4.2 Phosphoreszenz-basierte Triplett-Emitter

Die zweite Generation sind auf metallorganischen Komplexen basierende phosphoreszente Triplett-Emitter, welche aufgrund des schweren Zentralatoms eine große Spin-Bahn-Kopplung aufweisen.^[77] Dadurch wird die Lebensdauer eines Triplett-Excitons auf etwa 1 μ s verringert und die Rate des *intersystem crossing* (ISC) deutlich erhöht, weshalb die angeregten Triplett-Zustände zur Lichtgenerierung genutzt werden können.^[66b] Folglich kann in solchen Systemen eine interne Quantenausbeute von 100 % erreicht werden.^[52a] Jedoch sind insbesondere blaues Licht emittierende Triplett-Emitter wegen der großen Bandlücke sehr instabil,^[182] weshalb hierfür häufig blaue Fluoreszenz-Materialien wie Verbindung **45** (siehe Abbildung 2.20, S. 41) zum Einsatz kommen. Darüber hinaus sind die verwendeten Übergangsmetalle teuer und mitunter toxisch.^[89, 182] Für phosphoreszente Leuchtdioden (PhOLEDs) wurden bereits die folgenden Übergangsmetalle erfolgreich als zentrales Atom eingesetzt: Ruthenium(II)^[183], Rhenium(I), Osmium(II)^[184], Silber(I)^[185], Gold(I)^[186], Platin(II)^[187] und nicht zuletzt das wichtigste Iridium(III)^[66b]. In Abbildung 2.21 sind einige häufig genutzte Ir(III)-basierte Emittermaterialien dargestellt.

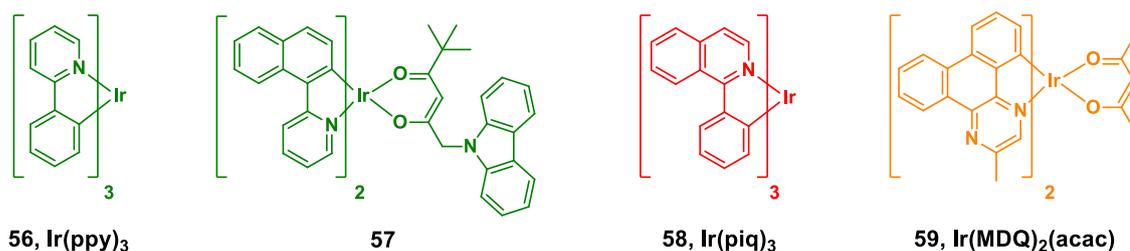


Abbildung 2.21: Exemplarische Darstellung von phosphoreszenten Iridium(III)-Triplett-Emittern. Die Strukturen der Emittermaterialien sind in der jeweiligen Farbe ihrer Emission dargestellt.

Iridium(III)-Komplexe sind wegen ihres kurzlebigen angeregten Triplett-Zustands, den optimal liegenden Energieniveaus, der hohen Stabilität und Inertheit besonders interessant.^[69] Die Wellenlänge und damit Farbe des emittierten Lichts wird durch die umgebenden Liganden bestimmt, weshalb prinzipiell mit auf Ir(III)-basierten Komplexen ein Großteil des sichtbaren Lichts im elektromagnetischen Spektrum abgedeckt werden kann.^[188] In homoleptischen Komplexen wie Ir(ppy)₃ **56**^[68, 71, 152, 189] und Ir(piq)₃ **58**^[72, 78] beeinflussen alle Liganden die physikalischen Eigenschaften (Emissionsfarbe, Oxidationspotential, Lebensdauer, Quantenausbeute), wohingegen in heteroleptischen Komplexen (zum Beispiel Ir(MDQ)₂(acac) **59**^[27]) die Hilfsliganden wie Acetylacetonat (acac) in der Regel keinen Einfluss auf diese Eigenschaften haben.^[188] Zudem erhöht die Substitution mit einem Hilfsliganden, wie zum Beispiel Carbazol im Komplex **57**, den unsymmetrischen Charakter und sorgt für den Verbleib der Ladungsträger in der Emissionsschicht.^[190]

2.3.4.3 TADF-Emitter

Die dritte Generation der Materialien der Emissionsschicht wird durch die TADF-Emitter begründet. Das TADF-Phänomen wurde erstmalig von PARKER und HATCHARD im Jahre 1961 an Eosin **60** beobachtet (siehe Abbildung 2.22).^[191] Über 30 Jahre später wurde von der Gruppe um BERBERAN-SANTOS diese physikalische Erscheinung auch an Fullerenen **61** festgestellt, wenngleich bei diesen wegen des großen Triplett-Singulett-Abstands ($\Delta E_{ST} = 0.37 \text{ eV}$) der $T_1 \rightarrow S_1$ -Übergang nicht effektiv vollzogen werden konnte und somit eine schwache verzögerte Fluoreszenz zu beobachten war.^[192] Für einen effektiven TADF-Effekt muss $\Delta E_{ST} \leq 0.1 \text{ eV}$ sein.^[66c] Erst im Jahre 2009 versuchte die Gruppe um ADACHI dieses Phänomen zur Nutzung von angeregten Triplett-Zuständen in OLEDs zu verwenden, in dem sie einen Zinn(IV)-Porphyrin-Komplex **62** mit elektrischen Pulsen angeregt haben.^[193]

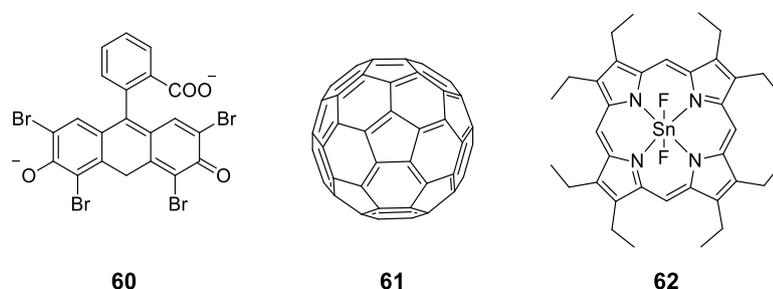


Abbildung 2.22: TADF-fähige organische Verbindungen. An Eosin **60** wurde das Phänomen der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) erstmalig festgestellt. Der Sn(IV)-Porphyrin-Komplex **62** leitete das sogenannte *triplet-harvesting* in OLEDs ein, woran aktuell intensiv geforscht wird.

Ein Jahr später wurde von DEATON *et al.* die erste effiziente TADF-basierte OLED mit einem Kupfer(I)-Komplex entwickelt,^[194] welche eine η_{ext} von 16.1 % erzielen konnte und ein bedeutender Fortschritt im Vergleich zu der maximal möglichen externen Quantenausbeute von 5 % gewöhnlicher Fluoreszenz-basierter OLED-Architekturen darstellt.^[81a] Kurze Zeit später entdeckten ADACHI *et al.* wichtige strukturelle Voraussetzungen rein organischer Verbindungen für einen effektiven TADF-Effekt.^[83] Sie fanden heraus, dass eine möglichst kleine Überlappung der HOMOs und LUMOs zu einer kleinen Energiedifferenz ΔE_{ST} führt. Dies gelingt durch Donor-Akzeptor-Strukturen, die möglichst gegeneinander verdreht sind, um die Überlappung der Molekülorbitale zu verhindern. Dies gelingt durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste und Spiro-Verbindungen. Sie erreichten mit ihrer Leuchtdiode eine η_{ext} von 5.3 %. In 2012 entwickelten sie darüber hinaus zwei sehr effiziente TADF-Mehrschicht-OLED-Architekturen.

Erstere basiert auf dem Carbazolyl-Dicyanobenzol-Strukturmotiv (CDBC, siehe Abbildung 2.23),^[66c] in dem der Donor (D) und Akzeptor (A) innerhalb des gleichen Moleküls sind. Durch Variation der Stellung der Cyano-Gruppen und Veränderung der Position sowie der Anzahl und der Substitution der Carbazolyl-Einheiten (Verbindungen **63-68**) konnten bei der Emission alle Farben von blau bis rot abgedeckt werden. Dabei wurden externe Quanteneffizienzen von 19.3 % (grün), 11.2 % (rot) und 8 % (blau) erreicht werden. Das zweite System verwendet als TADF-Emissionsschicht einen D-A-Exciplex **69**, in welchem sich Donor und Akzeptor nicht im gleichen Molekül befinden (intermolekulares System).^[85a] Mit diesem konnte eine externe Quanteneffizienz von 10 % erreicht werden.

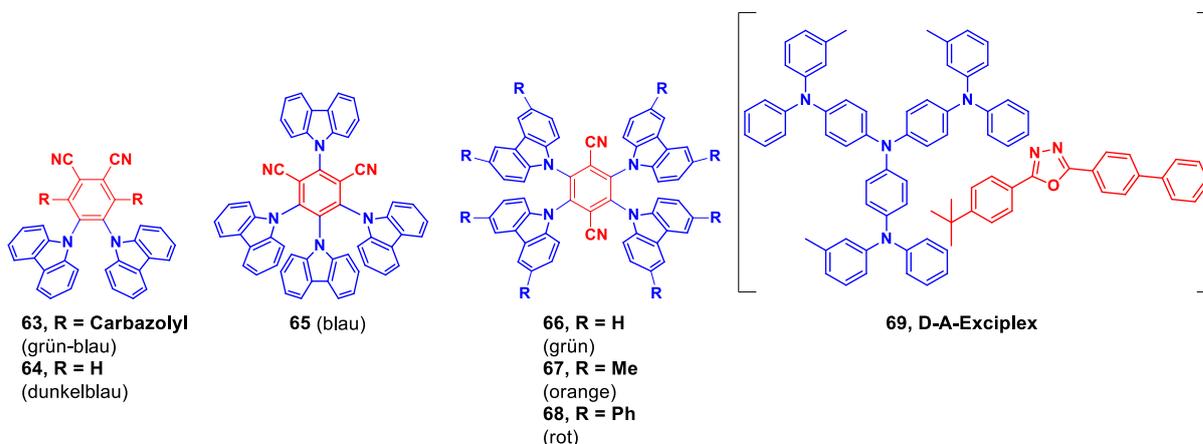


Abbildung 2.23: Emittter der ersten hocheffizienten TADF-basierten OLED-Aufbauten aus dem Jahre 2012. Die CDBC-Derivate **63-68** sind ein intramolekulare Donor (D, blau)-Akzeptor (A, rot)-System, wohingegen der Exciplex **69** ein intermolekulares D-A-System darstellt.^[66c, 85a] In Klammern ist die jeweilige Farbe der Emission gegeben.

In Abbildung 2.24 sind zum Überblick einige wichtige Donor- und Akzeptorstruktur motive aktueller TADF-Emitter beispielhaft dargestellt. Als Donoren werden oftmals elektronenreiche Diphenylamin-basierte Strukturen wie *para*-substituiertes Diphenylamin **70**^[195], Acridan **71**^[196], Phenazin **72**^[197], Phenoxazin **73**^[198] und Phenothiazin **74**^[199] sowie die Carbazole **75-77**^[200] genutzt. Als Akzeptoren dienen elektronenarme Verbindungen wie Cyanobenzol **78**^[66c], Pyrimidin **79**^[201], Triazin **80**^[202], Sulfone **81**^[203], Spiro **82**^[195]- und bororganische Strukturen **83**^[204]. Es ist zu sehen, dass hinsichtlich der TADF-Emitter eine weitreichende strukturelle Vielfalt besteht und nahezu jede benötigte Emissionswellenlänge durch Anpassung der Strukturen erreichbar ist. Im Vergleich zu den phosphoreszenten Triplett-Emittern werden zudem keine teuren Übergangsmetalle benötigt, es werden bessere Leuchteffizienzen erreicht und die TADF-Emitter sind häufig stabiler.^[199]

Donor-Verbindungen

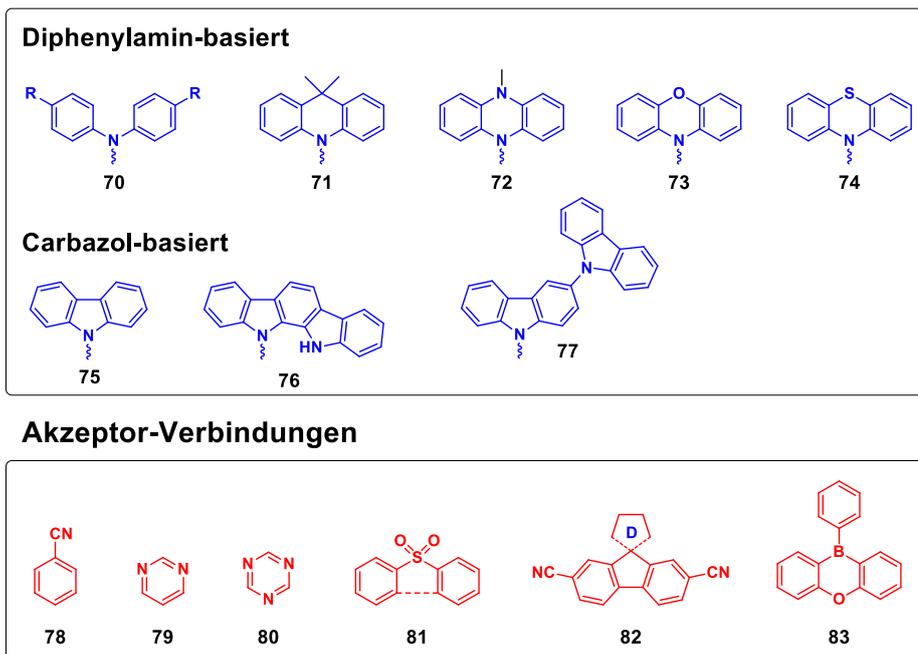


Abbildung 2.24: Übersicht wichtiger Donor- (blau) und Akzeptorverbindungen (rot), welche häufig in derzeitigen TADF-Emittern vorkommen, R = *t*Bu, Ph.

Im Kontext dieser Arbeit kann hinsichtlich der TADF-basierten organischen Leuchtdioden nur ein kleiner Überblick geschaffen werden. Zur detaillierten Übersicht sei auf das Review von DIAS^[89], welches die photophysikalischen Hintergründe behandelt, und auf den Übersichtsartikel von YANG *et al.*^[200] verwiesen.

Abschließend soll ein hocheffizientes TADF-Emittersystem aus dem Jahre 2016 von KOMATSU *et al.* vorgestellt werden.^[201] Dieses ist in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung, da dieses als Emitterstruktur für ein Seitenketten-funktionalisiertes Polymer dient. Das TADF-fähige Acridan-Pyridimin-System (Ac-RPM) **84** ist nach dem Donor-Akzeptor-Donor-Prinzip aufgebaut und trägt als Elektronendonator jeweils eine Acridan-Einheit (Ac) und als Akzeptor einen Pyrimidin-Ring (PM) (siehe Abbildung 2.25). Die erfolgreichste Struktur des Systems ist Ac-MeMPPM (R = Me), welches eine strahlend blaue Emission bei einer sehr hohen maximalen externen Quantenausbeute von 25 %, einer Lichteffizienz von 62 lm/W und einer niedrigen *turn-on*-Spannung von 2.8 V zeigt. Zusätzlich ist die Betriebsspannung bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² sehr gering.

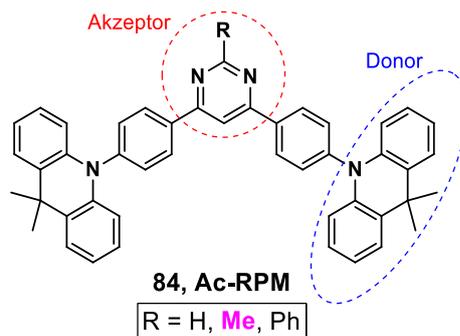


Abbildung 2.25: Blau-emittierender aktueller TADF-Emitter nach KOMATSU *et al.*^[201]

2.3.5 Polymer-basierte Funktionsmaterialien

Im Gegensatz zu zahlreichen *small molecule*-basierten Funktionsmaterialien sind Polymere in der Regel gut in organischen Lösungsmitteln löslich, besitzen gute filmbildende Eigenschaften und können durch *spincoating* oder diverse Druckverfahren verarbeitet werden.^[6, 205] Das ermöglicht eine potentiell deutlich kostengünstigere Produktion (in großem Maßstab) von großflächigen und auch flexiblen bildgebenden Systemen oder Beleuchtungsmedien.^[206] Darüber hinaus besteht bei der Synthese von polymeren Materialien eine größere strukturelle Variabilität,^[171] so dass auch mehrere unterschiedliche Funktionalitäten an ein und dasselbe Polymer gebunden werden können.^[92] Die Polymer-basierten Funktionsmoleküle können nach der Position der Funktionseinheit am Polymer klassifiziert werden (siehe Abbildung 2.26).^[207] Zur ersten Gruppe gehören Polymere, welche ein sp^2 -hybridisiertes konjugiertes π -Elektronensystem als Rückgrat besitzen, das die Funktionalität beinhaltet. Die zweite Gruppe besteht aus Polymeren mit isolierten Chromophoren im Rückgrat. Bei diesen ist die Konjugation durch verschiedenartige Linker wie beispielsweise Ether, Amide, Amine oder Silane unterbrochen. In der dritten Gruppe sind Emitter oder andere funktionelle Einheiten als Seitenketten an das Polymerrückgrat gebunden und somit kein intrinsischer Teil von diesem.

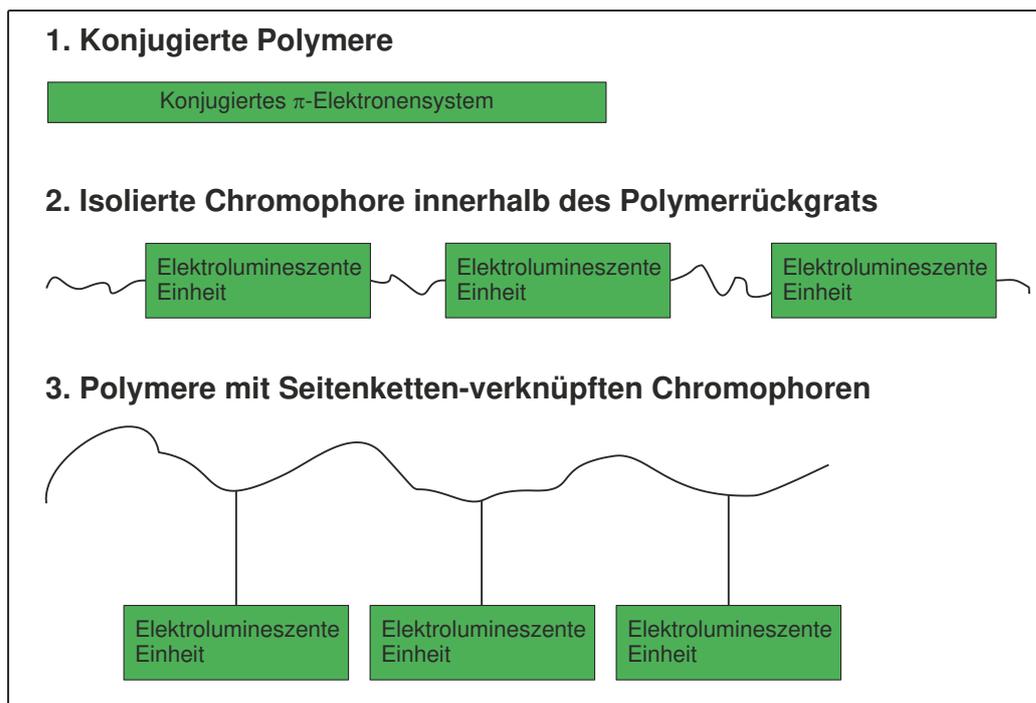


Abbildung 2.26: Klassifizierung Funktionsmolekül-tragender Polymere. Abbildung erstellt in Anlehnung an die Arbeit von SEGURA.^[207]

2.3.5.1 Konjugierte Polymere

Die erste auf konjugierten Polymeren basierende OLED wurde im Jahre 1990 von BURROUGHS *et al.* publiziert.^[208] In diesen diente das unlösliche grün-gelblich fluoreszierende Poly(*para*-phenylen-vinyl) PPV **85** als Funktionsmaterial (siehe Abbildung 2.27), welches durch eine sogenannte „Precursor-Route“ über lösliche Vorstufen aus Lösung verarbeitet werden konnte. Es wurden zahlreiche PPV-Derivate entwickelt, die zur Löslichkeitserhöhung Alkyl- oder Alkoxy substituenten (R^1 , R^2) tragen. Darüber hinaus kann durch diese Substituenten die elektronische Situation und damit die Emissionswellenlänge, das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität variiert und eingestellt werden.^[209] Durch elektronenschiebende Reste kann die Bandlücke verringert und damit die Emissionswellenlänge zu größeren Wellenlängen verschoben werden. Als Beispiel dient das orange-rot emittierende MEH-PPV **86**.^[210] Durch elektronenziehende Reste, die sich vorwiegend an der Vinylen-Einheit befinden (R^3), kann insbesondere die Elektronenaffinität für eine bessere Ladungsträgerinjektion verändert werden.^[207] Ein wichtiges Beispiel hierfür ist CN-PPV **87**.^[211] Weitere Möglichkeiten zur Beeinflussung dieser Parameter ist der Ersatz der Phenylen-Einheit durch andere Aryl-Einheiten und Heterocyclen wie Naphtalin, Anthracen, Thiophen etc.^[207, 212]

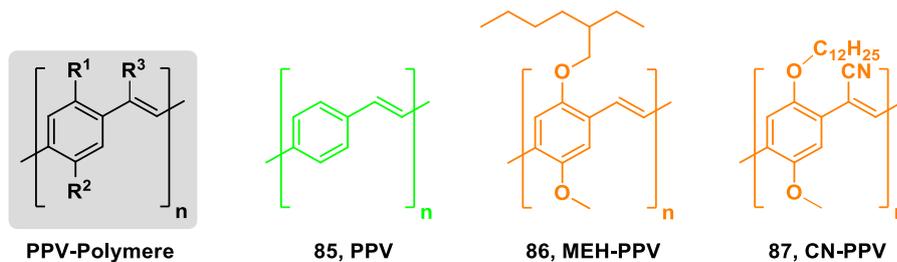


Abbildung 2.27: Auswahl an PPV-Derivaten. $R^1, R^2 = H, \text{ Alkyl, Alkoxy}$, $R^3 = H, Cl, F, CN$.

Die Poly-*para*-phenylene (PPP) **88** und die mit diesen verwandte Polymere bilden eine weitere wichtige Klasse der konjugierten Polymere (siehe Abbildung 2.28). Diese emittieren im blauen Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums, wobei die Emissionswellenlänge durch die Veränderung des Torsionswinkels zwischen den einzelnen Phenylen-Einheiten variiert werden kann.^[213] REHAHN *et al.* entwickelten Synthesemethoden zu Alkyl-substituierten PPPs,^[214] durch welche die Löslichkeit drastisch verbessert wird und der Torsionswinkel zwischen den Phenylen-Einheiten von etwa 23° auf bis zu 60° erhöht werden kann.^[215] Dies bewirkt eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge in den Bereich um 400 nm, bedingt durch eine vergrößerte Bandlücke von 2.7 eV auf 3.5 eV.^[216] Die PPPs sind thermisch stabil und gegenüber der Umgebung inert, jedoch ist die Elektrolumineszenz-Quantenausbeute der Polymere gering und das menschliche Auge im Bereich der Emissionswellenlänge dieser Polymere unsensibel.^[217]

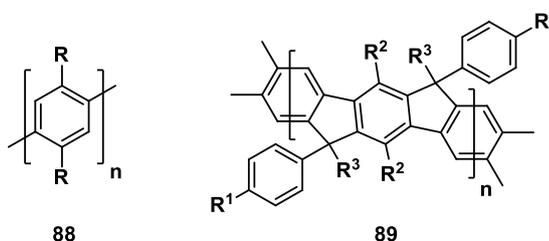


Abbildung 2.28: Allgemeine Struktur von Poly-*para*-phenylenen (PPP) **88** und den daraus abgeleiteten *ladder-type* Poly-*para*-phenylenen (LPPP) **89**. $R = \text{ Alkyl, Alkoxy}$, $R^1, R^2 = \text{ Alkyl}$, $R^3 = H, Me$.^[218]

Um dieses Problem zu umgehen, wurden die sogenannten *ladder-type* Poly-*para*-phenylene (LPPP) entwickelt.^[207] Diese besitzen wie das beispielhaft dargestellte Methylen-verbrückte LPPP **89** ein starres Rückgrat, welches für eine bessere Überlappung der Molekülorbitale sorgt und durch das ausgedehnte π -Elektronensystem die Emissionswellenlänge in den für das menschliche Auge sensibleren Bereich von 450 nm anhebt.^[216] Im Vergleich zu den PPPs kommen in LPPPs weniger nicht-strahlende Prozesse vor, die Polymere sind vergleichbar stabil und besitzen eine große Konjugationslänge.

Ein Nachteil der vollständigen Planarität ist die Neigung zur Aggregatbildung, welche zusätzlich zu der blauen Emission Emissionsbanden im gelben Bereich erzeugt.^[219] Die Neigung zur Aggregatbildung kann durch die Substitution mit sterisch anspruchsvollen Resten vermindert werden.^[220] Vorteilhaft ist auch das Einbringen der LPPPs in eine Polymermatrix aus Polystyrol oder Polyvinylcarbazol (PVK) **3**, da die verringerte LPPP-Konzentration Aggregationsprozesse deutlich reduziert.^[207, 220] Darüber hinaus wurden sogenannte *step-ladder* PPPs entwickelt, deren π -Elektronensystem teilplanarisiert vorliegt, um aggregierende Prozesse zu verhindern. Die wichtigsten Vertreter sind die Poly-Fluorene (PF) **90** und die Poly-Indenofluorene (PIF) **91** (siehe Abbildung 2.29). Diese emittieren blaues Licht, wobei die Emissionswellenlänge mit etwa 420 nm zwischen den PPPs und LPPPs liegt.^[215] Allerdings neigen auch diese Polymere zur Aggregation und damit zu einem bathochromen Shift der Emissionswellenlänge,^[221] die aber durch die Substitution mit raumgreifenden Gruppen erfolgreich verhindert werden kann und somit in Kombination mit einer guten thermischen Stabilität für eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sorgt.

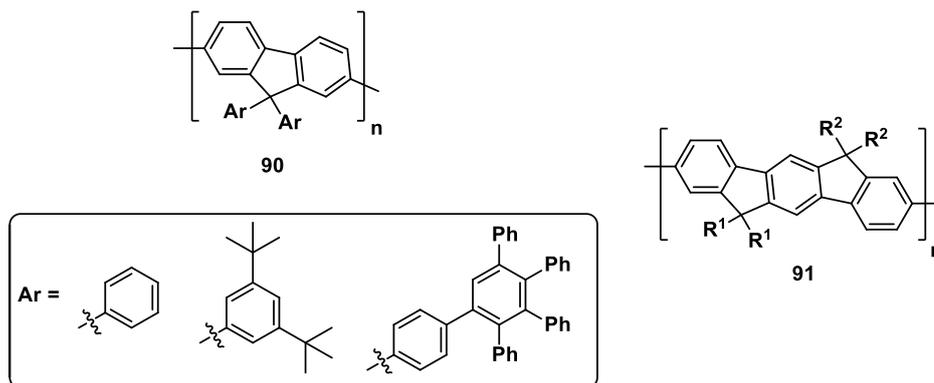


Abbildung 2.29: *Step-ladder*-type PPPs: Beispielhafte Darstellung von Polyfluorenen (PF) **90** und Polyindenofluorenen (PIF) **91**. In gleichmäßig substituierten PIFs ist $R^1 = R^2 = \text{Alkyl}$. Mixed-Indenofluorene (MIF) tragen unterschiedliche Reste $R^1 \neq R^2$, $R^1 = \text{Alkyl}$, $R^2 = \text{Aryl}$.^[222]

2.3.5.2 Polymere mit isolierten Chromophoren innerhalb des Rückgrats

Diese Polymere besitzen konjugierte Bereiche, welche durch nicht-konjugierte Linker wie Ether, Ester, Amide, Amide oder Silane abgegrenzt sind.^[207] Durch die Wahl der Chromophore und der Art und Länge der verwendeten Linker kann die Konjugationslänge für die jeweiligen Anforderungen maßgeschneidert werden. Als Beispiele für solche Polymere sind in Abbildung 2.30 ein Silan^[223] sowie Amin^[224]-verknüpftes PPV **92** und **93** dargestellt.

Der Nachteil dieser Polymere sind die oftmals hohe Ladungsinjektions- und Transportbarrieren sowie die hohe benötigte Betriebsspannung, was durch die Verwendung

eines Ladungstransportmaterials als Linker wie in Polymer **93** signifikant verbessert werden kann.

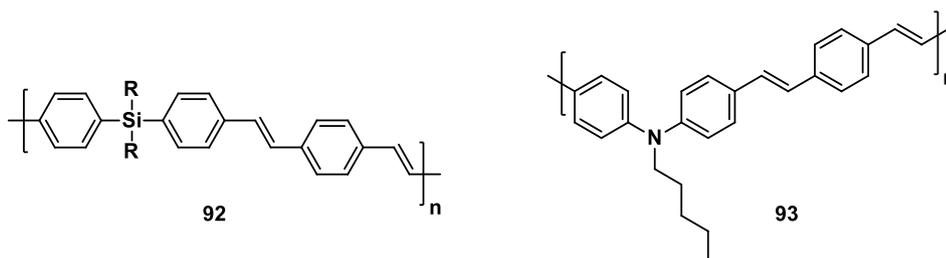


Abbildung 2.30: Exemplarische Darstellung von Polymeren mit isolierten Chromophoren innerhalb des Rückgrats. Gezeigt ist ein Silan^[223]- und ein Amin^[224]-verknüpftes PPV **92** sowie **93**.

2.3.5.3 Seitenketten-funktionalisierte und Multifunktions-Polymere

Seitenketten-funktionalisierte Polymere sind ein sehr vielseitiges Konzept, da sich verschiedene Funktionalitäten mit wenig Aufwand in ein und dasselbe (Co-)Polymer einbringen lassen. Es kann quasi jedes Chromophor oder Ladungstransportmaterial an ein Monomer gebunden werden, welches anschließend polymerisiert wird, womit die Emissionswellenlänge und die Ladungstransporteigenschaften in gewissem Maße gesteuert werden können.^[225] Diese Polymere sind insbesondere im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Polymerklassen mit deutlich weniger Aufwand zu synthetisieren,^[226] da die Co-Monomere nach einem Baukastenprinzip aus gemeinsamen Vorläufern zugänglich sind. Ein Beispiel ist das in Abbildung 2.31 dargestellte multifunktionale Copolymer **94**.^[227] Dieses basiert auf einem Polyacrylat-Rückgrat, welches an den Seitenketten einen Emitter auf Distyryl-Basis (grün), eine Elektronenleiter-Einheit (rot) sowie eine Zimtsäure-basierte Quervernetzungs-Einheit (blau) trägt. Somit ist es möglich verschiedene Funktionalitäten an dasselbe Molekül zu binden, was den Aufbau einer Polymer-basierten OLED im Vergleich zu den SMOLEDs potenziell deutlich vereinfacht.

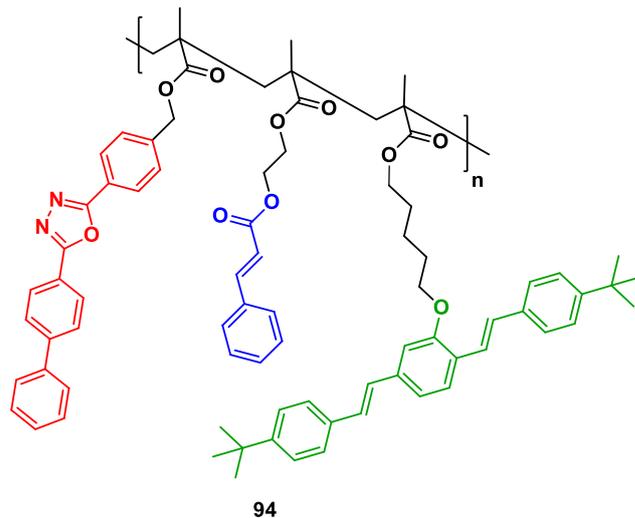


Abbildung 2.31: Acrylsäure-basiertes Copolymer **94**,^[227] welches mit einem Elektronenleiter (rot), einem Zitronensäure-basierten Quervernetzer (blau) und einem Distyryl-Emitter (grün) funktionalisiert ist.

Im Jahre 2009 hat die Gruppe um MEERHOLZ ein beeindruckendes multifunktionales Copolymer für den Einsatz in weiß-emittierenden OLEDs (WOLEDs) vorgestellt (siehe Abbildung 2.32).^[228]

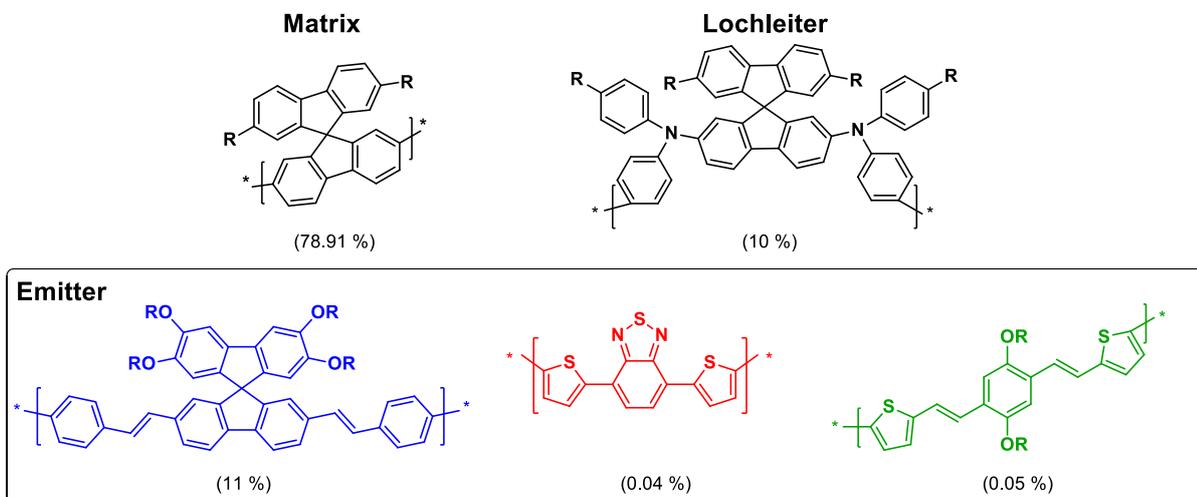
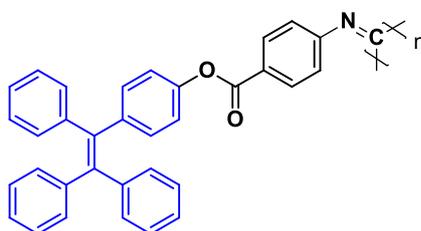


Abbildung 2.32: Darstellung der verschiedenen Komponenten eines von der Gruppe um MEERHOLZ erzeugten multifunktionalen Copolymers für den Einsatz in WOLEDs.^[228] In Klammern ist der Anteil der Komponenten am Gesamtpolymer gegeben. Die Emittermaterialien sind in der Farbe ihres emittierten Lichts dargestellt.

Das Copolymer besteht als Hauptbestandteil aus einer Spiro-Fluoren-Matrix, verbunden mit einem Spiro-Fluoren-Triphenylamin-Lochleiter und drei verschiedenen Emittern, die rot, grün und blau (RGB) emittieren. Die Kombination dieser Emittermaterialien führt zur Emission von weißem Licht.^[92] Die Lebenszeit unter Betriebsbedingungen ist mit 1860 Stunden bei einer anfänglichen Leuchtdichte von 500 cd/m² für eine WOLED beachtlich.

2.4 Polyisotrile

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, eignen sich Polymere zur Kombination von verschiedenen Funktionsmaterialien in ein und demselben Molekül. Dadurch ist es potenziell möglich, organische Leuchtdioden aus einer deutlich verringerten Anzahl an Schichten aufzubauen, als es bei auf niedermolekularen Funktionsmaterialien basierten OLEDs der Fall ist. Dies kann die Herstellung deutlich erleichtern und Kosten möglicherweise deutlich senken.^[6, 92] Insbesondere Polymere beziehungsweise Copolymere mit funktionalisierten Seitenketten sind wegen ihres im Vergleich zu konjugierten Polymeren leichteren synthetischen Zugangs besonders interessant.^[226] Darüber hinaus können strukturell ähnliche Monomere einfach mit verschiedenen Bausteinen wie Ladungstransportmaterialien, Emittern oder auch Quervernetzungs-Einheiten bestückt werden, welche auf gleichen Vorläuferverbindungen basieren. Somit kann ein Baukastenprinzip geschaffen werden, woraus entsprechend der jeweiligen Anforderungen maßgeschneiderte Funktionspolymere zugänglich sind. In dieser Arbeit wurde die Polymerklasse der Polyisotrile als Matrix für organische Halbleiter in Verbindung mit Quervernetzungsmolekülen gewählt. Diese sind unter milden Bedingungen mit hohen Molekulargewichten zugänglich und bilden eine helikal-chirale Struktur aus.^[229] Die Polyisotrile besitzen eine einheitliche Konfiguration des Rückgrats zur stereoregulären Positionierung von Funktionseinheiten. Somit befinden sich diese in einer definierten Mikroumgebung, was bis dato in organischen Leuchtdioden noch nicht erprobt wurde und möglicherweise Vorteile mit sich bringen könnte. Gleichwohl wurde im Jahre 2016 von HE *et al.* ein Emitter-tragendes Polyphenylisotrile **95** publiziert (siehe Abbildung 2.33),^[230] welches sehr gute filmbildende Eigenschaften in Verbindung mit einer hervorragenden thermischen Stabilität zeigt und vielversprechende optische Eigenschaften besitzt, aber nicht in einem OLED-Aufbau untersucht wurde.



95

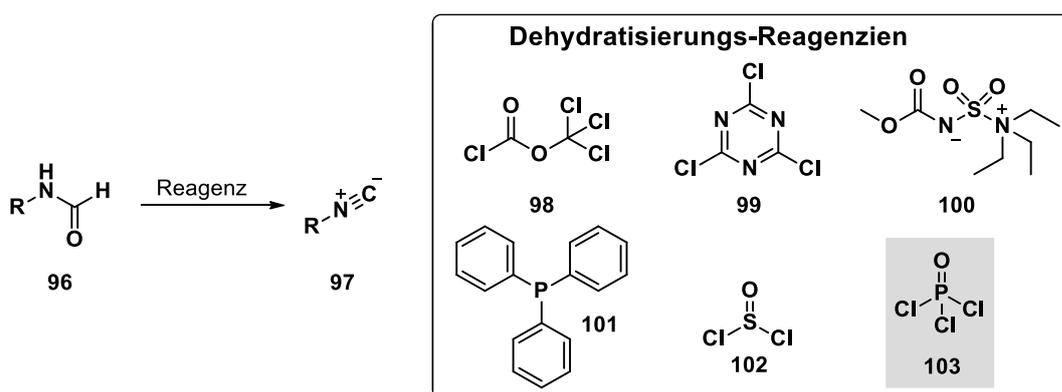
Abbildung 2.33: Tetraphenylethylen(TPE, blau)-funktionalisiertes Polyphenylisotrile.^[230]

Zusätzlich könnten helikal-chirale Emitter-tragende Polymere in der Lage sein, circular polarisiertes Licht zu erzeugen. Dies gelang bereits KATSIS im Jahre 2000 mit helikal-orientierten PPPs und könnte eine weitere Anwendungsmöglichkeit darstellen,^[231] welcher im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter nachgegangen wird.

Die Polyisocyanide sind eine im Arbeitskreis REGGELIN bekannte und vielseitig eingesetzte Polymerklasse, welche als sogenanntes Orientierungsmedium für die NMR-Spektroskopie eingesetzt wird^[232] und mit entsprechenden Liganden bestückt als chirale Katalysatoren erprobt werden,^[233] wobei das Potential zur enantioselektiven Katalyse bereits von DRENTH und NOLTE im Jahre 1979 erkannt wurde.^[234] Somit wird die im Arbeitskreis REGGELIN seit Jahren betriebene Forschung an OLED-Funktionsmaterialien^[222, 235] mit dem Know-how der Polyisocyanide verbunden, um erstmals das Potential stereoregulärer Makromoleküle in der organischen Elektronik auszuloten.

2.4.1 Methoden zur Generierung der Isonitril-Funktionalität

Die erste Synthese von Isonitril-tragenden Verbindungen (auch Isocyanid) **97** gelang LIEKE^[236] im Jahre 1859 und kurze Zeit später MEYER^[237] und unabhängig davon GAUTIER durch die nukleophile Substitution eines Alkyljodids mit Silbercyanid (Gautier-Methode).^[238] Diese Methode war allerdings nicht effizient und auf bestimmte Substrate beschränkt.^[239] Derzeitige Isonitril-Synthesen erfolgen durch die Dehydratisierung eines Formamids **96** (siehe Schema 2.6).



Schema 2.6: Dehydratisierung eines Formamids **96** zu einem Isonitril **97**.

Hierfür eignen sich Wasser-entziehende Substanzen wie zum Beispiel Diphosgen **98**,^[229] Cyanurchlorid **99**,^[240] das sogenannte Burgess-Reagenz **100**,^[241] Triphenylphosphan **101** in Kombination mit elementarem Iod und einem tertiären Amin,^[242] Thionylchlorid **102**^[243] sowie Phosphorylchlorid **103**.^[244] Diese haben einige Vor- und Nachteile, wobei die Isonitril-Synthese unter Einsatz von Phosgen oder Di- und Triphosgen am effizientesten ist.^[239] Eine kostengünstigere Alternative ist die Methode mit POCl₃ in Kombination mit einer Trialkylamin-Base, welche vergleichbare Ausbeuten zu den Phosgen-Methoden erzeugt und die gewünschten Isonitrile oftmals schon in hoher Reinheit erhalten werden können.^[245] Folglich ist dies die Methode der Wahl für Isonitril-Synthesen im Rahmen dieser Arbeit.

2.4.2 Polymerisation von Isonitril-Monomeren

Die ersten Polymerisationen von Isonitril-Monomeren wurden von MILLICH durchgeführt.^[246] Dafür nutzte er säurebeschichtetes Glas in Verbindung mit einem Radikalinitiator beziehungsweise ließ die Polymerisationsreaktionen an der Luft ablaufen. Nach dem aktuellen Stand der Technik werden für die Darstellung von Polyisonitrilen Übergangsmetall-Katalysatoren verwendet (siehe Abbildung 2.34).

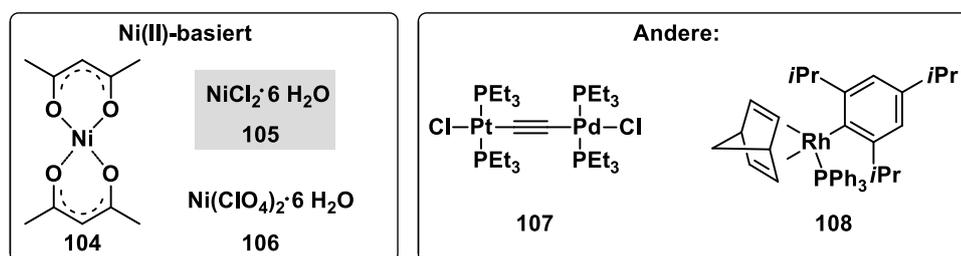
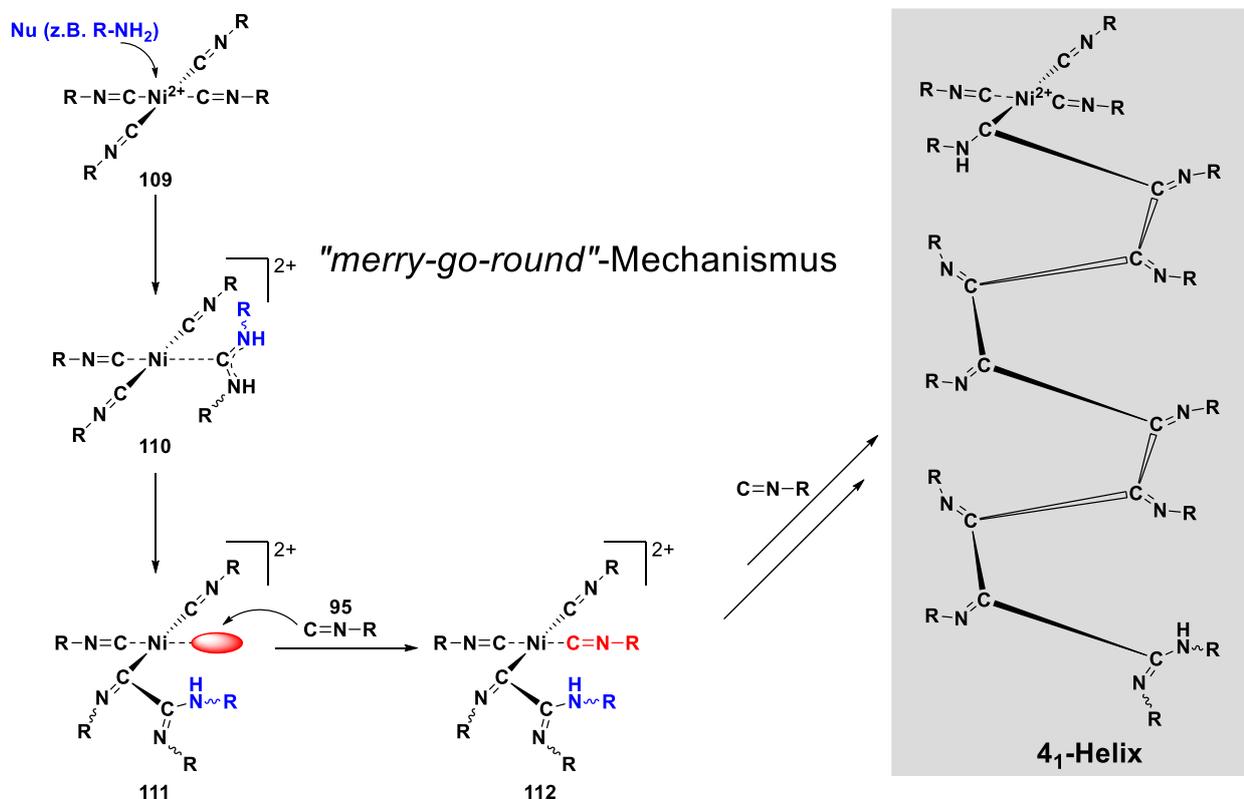


Abbildung 2.34: Häufig genutzte Übergangsmetall-Katalysatoren für die Polymerisation von Aryl-Isonitril-Monomeren. Auswahl erstellt nach SCHWARTZ *et al.*^[229]

Am häufigsten werden Nickel(II)-komplexe wie Ni(acac) **104** oder Ni(II)-Salze wie **105** und **106** genutzt,^[229] da diese sehr effizient und unter milden Bedingungen hohe Molekulargewichte zugänglich sind.^[247] Aufgrund der großen Helix-Inversionsbarriere von 85 kJ/mol bilden die Polyisonitrile eine stabile helikale Struktur (statische Helix).^[229, 248] Darüber hinaus kann unter Verwendung eines chiralen Monomers oder eines chiralen Katalysators eine stereoreguläre Helixstruktur erhalten werden.^[229, 249] Dies kann je nach Konfiguration der die Stereoinformation beinhaltenden Komponenten eine *P*-(rechtsgängig) oder *M*-(linksgängig)-Helix sein. Jedoch wird in der Regel durch die Ni(II)-Katalyse das stereoirreguläre kinetische Produkt erhalten, welches durch eine Wärmebehandlung (engl. *annealing*) in die thermodynamisch stabilste stereoreguläre Form überführt werden kann.^[229, 247]

Im Gegensatz dazu ist nach Polymerisationen mit dem Pd(II)-Pt(II)-Mischkatalysator **107** kein Annealing notwendig, da bereits das thermodynamische Produkt erhalten wird, welches eine stabile stereoreguläre Helix ausbildet.^[250] Die Bedingungen dieser Methode sind allerdings weniger mild als in den Nickel(II)-Protokollen, da die Reaktion in siedendem THF stattfindet. Der Rhodium(III)-Katalysator **108** wird für die Polymerisation von Aryl-Isonitrilen verwendet,^[251] welche in *ortho*-Stellung eine sterisch anspruchsvolle Gruppe tragen und besitzt eine eher geringe Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich das Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat **105** als Katalysator verwendet, da sich die Polymerisation mit diesem System im hiesigen Arbeitskreis bewährt hat. Aufgrund der hohen Effizienz unter milden Reaktionsbedingungen und damit großer Bedeutung der Nickel(II)-katalysierten Synthese von Polyisonitrilen wurde der ablaufende Polymerisationsmechanismus in zahlreichen Publikationen diskutiert und durch verschiedene Methoden untersucht. Es hat sich der sogenannte „*merry-go-round*“-Mechanismus etabliert (siehe Schema 2.7),^[247-248] welcher mithilfe der Röntgenbeugung und der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) verifiziert werden konnte.^[252]



Schema 2.7: Nickel(II)-katalysierter „*merry-go-round*“-Polymerisationsmechanismus von Isonitrilen. Der quadratisch-planare Ni(II)-Komplex **109** wird durch den Angriff eines Nucleophils (blau) aktiviert. Das Schema wurde in Anlehnung an eine Arbeit der Gruppe um NOLTE erstellt.^[252]

An das Ni(II)-Kation koordinieren vier Isonitril-Monomere **97** und bilden einen quadratisch-planaren Komplex **109** aus.^[253] An diesen kann ein Nucleophil (Alkohol oder Amin) angreifen, was zur Bildung der carbenoiden Spezies **110** führt und somit den Katalysator aktiviert.^[252] Der carbenoide Ligand kann nun einen benachbarten Isonitril-Liganden angreifen, wodurch eine Leerstelle (rote Ellipse) **111** entsteht, welche durch ein weiteres Isonitril-Monomer besetzt wird und zur Entstehung von Komplex **112** führt. Dies wird mit weiteren Monomeren **97** fortgeführt, wobei die Polymerisation quasi kreisförmig um das Ni(II)-Zentralion herum stattfindet. Dies führt zur Ausbildung einer 4_1 -Helix, was bedeutet, dass pro Windung der helikalen Struktur vier Monomere eingebaut sind. Somit steht das fünfte Monomer über dem ersten, das neunte über dem fünften und so weiter. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Polyisonitril-Bildung in der Regel einer lebenden Polymerisation entspricht,^[229] wodurch enge Molmassenverteilungen erreichbar sind und definierte Blockcopolymere synthetisiert werden können. Darüber hinaus wurde die Notwendigkeit von Schutzgasbedingungen für die Polymerisation untersucht.^[229] Dabei hat sich herausgestellt, dass die Polyisonitril-Bildung unter dem Einfluss von Luft deutlich effizienter abläuft. Jedoch sollte die Sauerstoff-Konzentration nicht zu hoch sein, da dies zur Oxidation des Isonitrils zu einem Isocyanat führt.



2.5 Prozessierung von organischen Funktionsmaterialien

In den vorherigen Kapiteln wurde erläutert, dass aktuelle Hochleistungs-OLEDs aus einer Vielzahl von Schichten unterschiedlicher Funktionsmaterialien bestehen, von welchen wichtige Vertreter beispielhaft vorgestellt wurden. Die Funktionsschichten aktuell kommerziell erhältlicher organischer Leuchtdioden werden mittels Vakuumabscheidung verarbeitet.^[6, 254] Vorteilhaft hierbei sind die dadurch verbesserte Reinheit der Funktionsmoleküle, die gute Filmbildung sowie die Verhinderung einer Vermischung der aufeinanderfolgenden Schichten. Der entscheidende Nachteil ist jedoch der enorme Anstieg der Produktionskosten mit der Größe des zu beschichtenden Substrats und die Kosten der Aufrechterhaltung des Hochvakuums innerhalb der Beschichtungszelle.^[255] In Abbildung 2.35 ist der Aufbau solch einer Beschichtungszelle veranschaulicht.

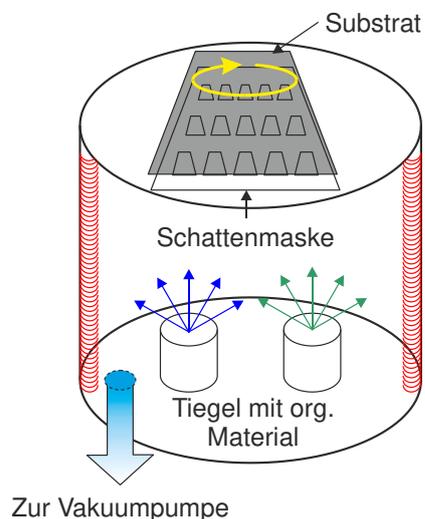


Abbildung 2.35: Aufbau einer Hochvakuumbeschichtungszelle zur Vakuumabscheidung von organischen Funktionsmaterialien (blau, grün). Abbildung in Anlehnung an die Publikation von BISWAS *et al.* erstellt.^[256]

Zur Vakuumabscheidung (engl. *vacuum thermal evaporation*, VTE) eignen sich sublimierbare organische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von bis zu 1000 g/mol.^[256] Diese werden unter Hochvakuum in einem Tiegel durch Heizen oder Bestrahlen mit einem Elektronenstrahl verdampft und auf dem gekühlten drehbaren Substrat abgeschieden. Zur Generierung der einzelnen Pixel in den RGB-Farben werden sogenannte Schattenmasken verwendet, durch welche die Funktionsmaterialien zielgerichtet aufgebracht werden können. Dies ist jedoch technisch anspruchsvoll und für große Substrate nur bedingt realisierbar.^[1, 256]

Zur besseren Materialausnutzung werden in aktuellen Aufbauten die Wände beheizt (*hot wall*-Methode), um die Kondensation der Materialien innerhalb der Sublimationszelle zu verringern. Um die Effizienz der Sublimationsbeschichtung zu erhöhen, wurden weitere Methoden entwickelt, die eine verbesserte Materialausnutzung ermöglichen.

Bei der „*organic vapor phase deposition*“ (OVPD) wird ein heißes Trägergas zum zielgerichteten Transport des verdampften Funktionsmaterials hin zum Substrat verwendet. Die Materialausnutzung kann noch weiter gesteigert werden, wenn dieses Dampfgemisch durch eine Nadel zielgerichtet auf das gekühlte Substrat geleitet wird. Diese Methode wird als „*organic vapor jet printing*“ (OVJP) bezeichnet und ermöglicht einen um Größenordnungen verbesserten Materialeinsatz. Zur Senkung der Produktionskosten und der Verwendung effizienter Rolle-zu-Rolle-Prozessen,^[257] insbesondere im Aufbau großflächiger OLEDs, eignen sich Beschichtungsmethoden aus Lösung, wie beispielsweise die Rotationsbeschichtung, das Rakeln (engl. *blade coating*) oder der Tintenstrahldruck (engl. *inkjet printing*).^[172, 258] Darüber hinaus können durch die lösungsbasierte Prozessierung flexible Substrate verwendet werden und multifunktionale Polymere zum Einsatz kommen, was den Aufbau einer OLED aufgrund der Verringerung der benötigten Schichten vereinfacht.^[92] Problematisch dabei ist jedoch, dass es beim Aufbringen konsekutiver Schichten zur Vermischung, Aufquellen, Penetration und im schlimmsten Falle zur vollständigen Vermischung kommen kann,^[222] was die Leistungsfähigkeit solch einer OLED deutlich beeinträchtigen kann. Zur Lösung dieses Problems gibt es einige vielversprechende Ansätze, die einige Vor- und Nachteile mit sich bringen und nachfolgend beschrieben werden. Zur Prozessierung können einerseits orthogonale Lösungsmittel verwendet oder andererseits die aufgetragenen Schichten nachträglich durch die Abspaltung von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen oder durch die gezielte Quervernetzung (engl. *crosslinking*) unlöslich gemacht werden. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt dabei auf dem Oxetan-vermittelten *crosslinking* und dem neuartigen Einsatz von sogenannten Organogelatoren, welche möglicherweise das Vermischen nachfolgender Schichten durch die Immobilisation der Lösungsmittel- und Funktionsmoleküle verhindern.

2.5.1 Orthogonale Lösungsmittel-Strategie

In dieser Strategie werden die Funktionsmaterialien aus einer Lösung aufgetragen, wobei für aufeinanderfolgende Schichten orthogonale Lösungsmittel verwendet werden müssen. Das bedeutet, dass das schon aufgebrauchte Funktionsmaterial in dem Lösungsmittel der nachfolgend zu verarbeitenden Schicht nicht löslich sein darf, was die OLED-Architektur auf bestimmte Funktionsmaterialien beschränkt. In der Regel werden in Wasser oder niederen Alkoholen lösliche Funktionsmaterialien mit darin unlöslichen kombiniert, die wiederum in organischen Solvenzien löslich sind.^[259] In Abbildung 2.36 sind beispielhaft einige in Wasser und/oder in Alkoholen lösliche organische Halbleitermaterialien dargestellt.

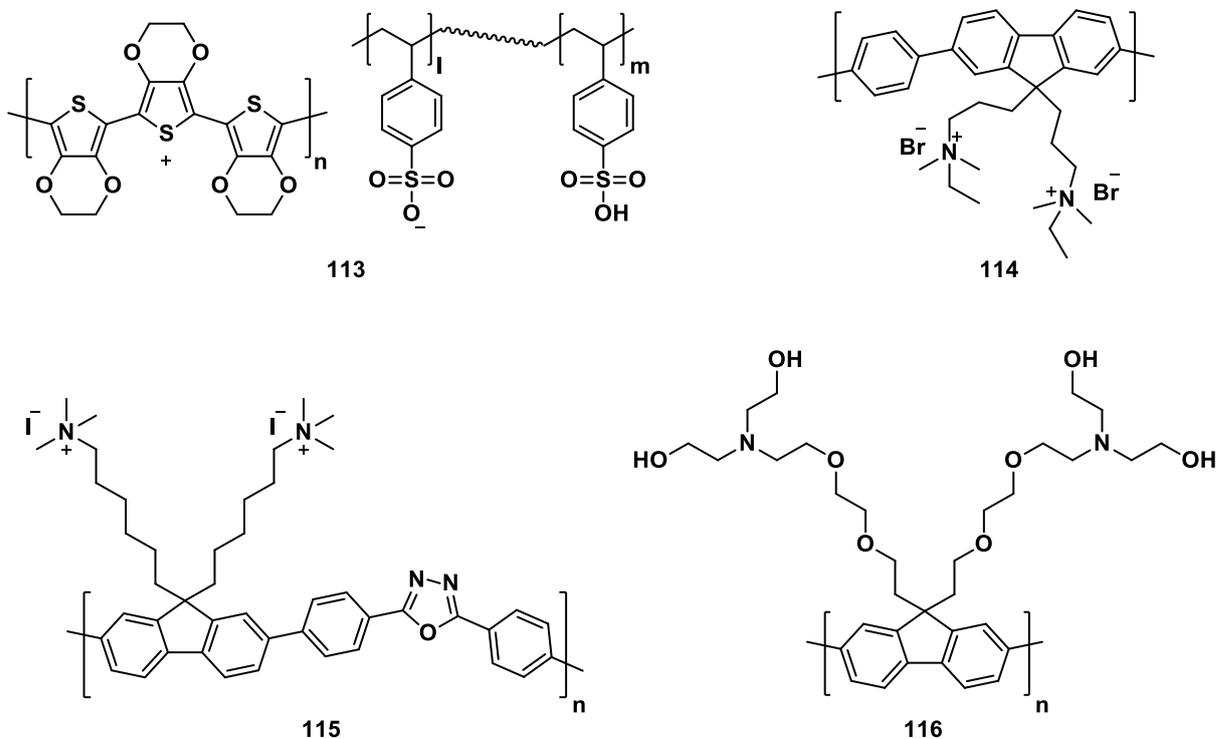


Abbildung 2.36: Auswahl an in Wasser/Alkoholen löslichen organischen Funktionsmaterialien, welche in effizienten, aus Lösung prozessierten, OLEDs Anwendung fanden.

Das Lochinjektions- beziehungsweise Lochleitungspolymer PEDOT:PSS **113** wird häufig in effizienten OLEDs verwendet, ist in polaren Lösungsmitteln löslich und besitzt gute filmbildende Eigenschaften.^[260] Auf diese Schicht kann eine in organischen Lösungsmitteln lösliche Emitterschicht aufgetragen werden, wonach wiederum eine in polaren Solventen lösliche Elektronentransportschicht folgen kann, wofür das Oxadiazol-Fluoren-Polymer **115** mit seinen ionischen Ammonium-Seitenketten ein Beispiel darstellt.^[261]

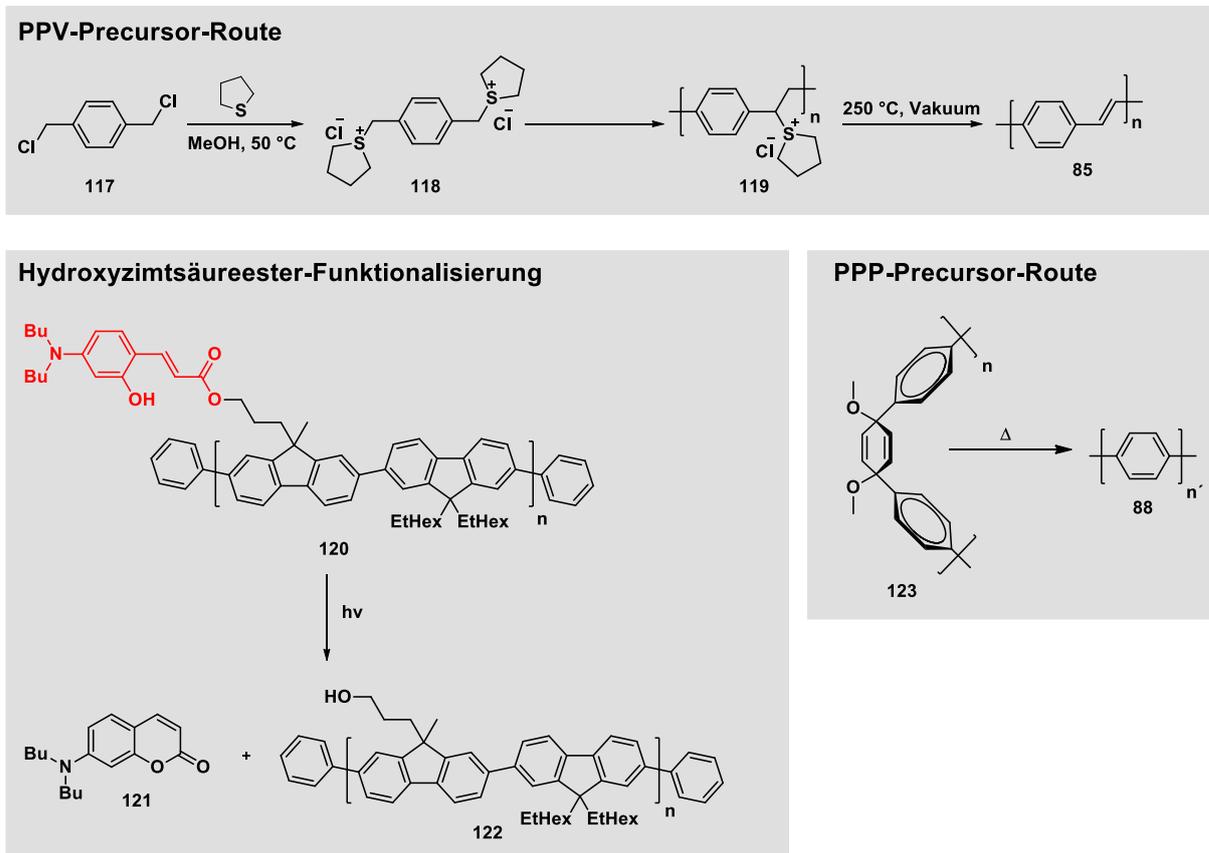
In dem blau emittierenden Polymer **114** wird die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln ebenfalls durch die Ammonium-substituierten Seitenketten generiert.^[262] Das Fluoren-basierte Polymer **116** dient als Beispiel einer hocheffizienten flüssig-prozessierten WOLED, in welcher dieses als Li₂CO₃-dotiertes Elektronentransportmaterial dient.^[263] Als HIL wurde PEDOT:PSS **113** verwendet und als Emittermaterialien auf Iridium und Osmium basierte Triplett-Emitter, eingebettet in eine Polyvinylcarbazol (PVK)-Matrix. Diese OLED-Architektur zeigt eine vergleichbare Leistungsfähigkeit wie ähnliche Vakuumsublimationsverarbeitete Aufbauten. Zudem können in auf dieser Strategie basierten OLEDs organische Funktionsmaterialien mit leistungsfähigen wasserlöslichen anorganischen Materialien wie Nano-Zinkoxid^[128] als Elektronenleiter oder MoO₃, WO₃ und NiO als Lochleiter kombiniert werden.^[141] Der Nachteil dieser Methode ist die Beschränkung auf bestimmte Funktionsmaterialien und der Aspekt, dass die meisten in Wasser/Alkoholen löslichen organischen Funktionsmaterialien aufgrund der aromatischen Strukturen vermutlich eine, wenn auch nur geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen und somit keine wohldefinierten Grenzschichten erzeugt werden können. Zudem ist die Verwendung von polaren Lösungsmitteln problematisch, im Besonderen der Einsatz von Wasser, da Rückstände zu deutlichen Leistungseinbußen und einer verringerten Lebensdauer führen können.^[264]

2.5.2 Verwendung einer Zwischenschicht zur Verhinderung der Vermischung konsekutiver Funktionsschichten

Die Gruppe um TSENG hat im Jahre 2006 ein einfaches Konzept zur Verhinderung der Vermischung aufeinanderfolgender Funktionsschichten entwickelt.^[265] Die Forscher haben verschiedene hochviskose Flüssigkeiten als Zwischenschicht erprobt, wobei 1,2-Propylenglykol die besten Eigenschaften aufwies. Diese wird auf eine bereits prozessierte Schicht aufgetragen und anschließend mit einem weiteren in Toluol gelösten organischen Halbleiter beschichtet. Anschließend werden das Lösungsmittel und das 1,2-Propylenglykol durch eine Temperaturbehandlung entfernt. Durch Verwendung dieser Zwischenschicht konnte die Effizienz gegenüber einer vergleichbaren Referenz ohne Zwischenschicht drastisch erhöht werden. Allerdings ist fraglich, inwieweit die Grenzflächen gleichmäßig definiert vorliegen und ob es nicht zu einem Aufquellen durch die Zwischenschicht oder der Vermischung dieser mit dem nachfolgenden Material kommt.

2.5.3 Verringerung der Löslichkeit verarbeiteter Schichten durch das Abspalten löslichkeitsvermittelnder Gruppen

Bei dieser Methode wird das lösliche Funktionsmaterial durch bekannte Techniken aus Lösung aufgetragen und anschließend durch das Entfernen einer löslichkeitsvermittelnden Gruppe unlöslich gemacht, so dass sich das Material nicht mehr mit der darauffolgenden Schicht vermischen kann. In Schema 2.8 sind drei wichtige Beispiele gezeigt, die dieses Konzept nutzen. Die PPV-Precursor-Route wurde bei der Verarbeitung der ersten auf konjugierten Polymeren basierten OLED von BURROUGHES *et al.* angewandt.^[208] Diese haben aus dem Bis-Benzylchlorid **117** das Sulfoniumsalz **118** erzeugt, welches zu dem löslichen Vorläufer-Polymer **119** umgesetzt wurde. Dieses konnte aus Lösung mittels *spin coating* verarbeitet werden. Anschließend konnte das unlösliche Poly(*para*-phenylen-vinyl) (PPV) **85** durch Erhitzen auf über 250 °C im Vakuum für zehn Stunden erhalten werden.



Schema 2.8: Konzepte zur post-prozessierten Verringerung der Löslichkeit organischer Funktionsmaterialien durch Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Gruppe.

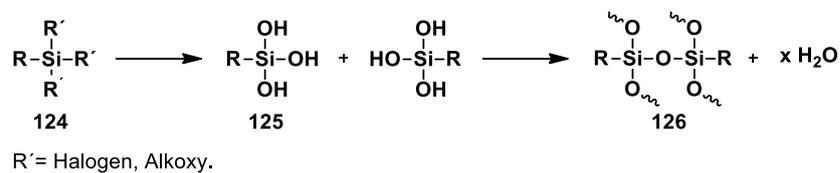
Ein vergleichbares Konzept ist die im Jahre 2016 von der Gruppe um MÜLLEN veröffentlichte PPP-Precursor-Route.^[266] Bis dato konnten Poly(*para*-phenylene) (PPP) **88** durch Aryl-Aryl-Kreuzkupplungen nur als kurze Oligomere^[267] oder durch oxidative Kupplungen mit geringer Regioselektivität und einem signifikanten Anteil an *ortho*-verknüpftem Polymer erhalten werden.^[268] Längere PPPs ($n \geq 30$) konnten durch die Blockierung der *ortho*-Position mit Alkyl- oder Alkoxyketten erzeugt werden. Jedoch haben diese den Torsionswinkel vergrößert und damit zu einer ungewollten hypsochromen Verschiebung der Emissionswellenlänge geführt.^[269] Bei der PPP-Precursor-Route wird durch eine Suzuki-Polykondensation das lösliche Polymer **123** erzeugt, welches eine zweifach substituierte Cyclohexadienyl-Einheit trägt. Diese kann durch eine Temperaturbehandlung (300 °C, 2 h) zu dem PPP **88** aromatisiert werden, welches aus bis zu 75 Phenyl-Einheiten bestehen kann.

Eine weitere Methode ist die Hydroxyzimtsäureester-Funktionalisierung von der Gruppe um BUNZ.^[270] Hierbei wurde ein lösliches Polymer **120** erzeugt, welches durch die UV-aktivierte Abspaltung des Hydroxyzimtsäureester das unlösliche Polymer **122** bildet. Zudem entsteht aus dem Abspaltungsprodukt unter dem Einfluss des UV-Lichts Cumarin **121**, was den Vorteil mit sich bringt, dass die Abspaltungsreaktion via UV-Spektroskopie quantitativ verfolgt werden kann. Nachteile dieser Methoden sind, dass einerseits harsche Bedingungen zur Abspaltung der löslichkeitsvermittelnden Gruppen in Form von hohen Temperaturen oder der Bestrahlung mit UV-Licht über einen längeren Zeitraum notwendig sind und somit das organische Material stark beansprucht wird. Andererseits entstehen zum Teil Abspaltungsprodukte, welche restlos entfernbar sein müssen. Sollten Reste in der Funktionsschicht verbleiben, können diese einen schlechten Einfluss auf die Leistung der OLED haben, da Fremdmoleküle Fallen und Rekombinationszonen für Ladungsträger erzeugen können.^[256] Zusätzlich kann sich die Synthese als schwierig erweisen, da das Vorhandensein der labilen, später abzuspaltenden Gruppe problematisch für gewisse Reaktionssequenzen sein kann. Somit ist diese Methode ein komplexes und unökonomisches Verfahren und wird höchstwahrscheinlich auf bestimmte Einzelanwendungen beschränkt bleiben.

2.5.4 Verringerung der Löslichkeit prozessierter Funktionsschichten durch Quervernetzungsreaktionen

2.5.4.1 Siloxan-basierte Quervernetzung

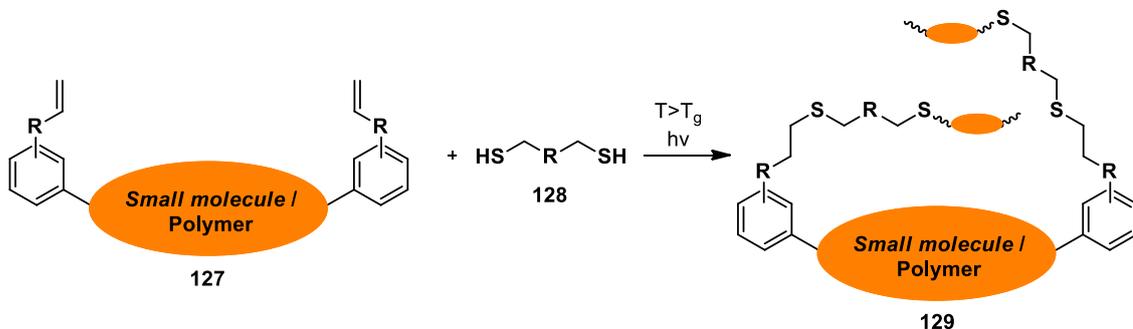
Eine in organischen Leuchtdioden selten verwendete Methode zur post-prozessierten Löslichkeitsverminderung ist die Siloxan-basierte Quervernetzung (siehe Schema 2.9).^[271] Hierbei findet zunächst die Hydrolyse eines Halogen- oder Alkoxysilans **124** statt, gefolgt von der Kondensation der entsprechenden Silanole **125** zu Siloxanen **126**. Vorteilhaft ist, dass der Prozess bei Raumtemperatur abläuft und in einigen Beispielen die Lebensdauer einer OLED deutlich erhöhen konnte.^[272] Allerdings ist die benötigte Feuchtigkeit und das mögliche Entstehen von Nebenprodukten ein großer Nachteil und beeinträchtigt schon beim Verbleib von Spuren drastisch die Performance.^[256, 264]



Schema 2.9: Darstellung der Siloxan-basierten Quervernetzung von Funktionsmaterialien. Das Schema wurde in Anlehnung an die Arbeit von ZUNIGA erstellt.^[272]

2.5.4.2 Thiol-En-Quervernetzung

Ein neuartiges Quervernetzungskonzept von DAVIS und CARTER aus dem Jahre 2015 verwendet die nebenproduktfreie „Thiol-En-*click*-Reaktion“ zum *Crosslinking* verarbeiteter Schichten.^[273] Hierbei trägt ein *Small molecule* oder ein Funktionspolymer eine Vinyl-Einheit in der Seitenkette (**127**), an welche ein Di- oder Mehrfach-Thiol **128** addieren kann und somit unter Einfluss von UV-Licht und Wärme quervernetzte Funktionsmoleküle **129** generiert (siehe Schema 2.10).

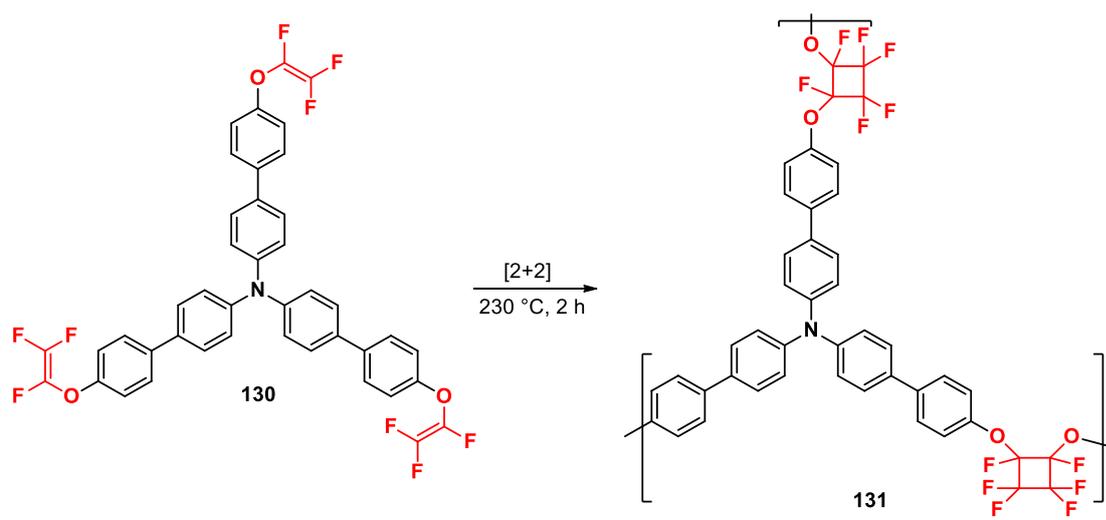


Schema 2.10: Darstellung der Thiol-En-Quervernetzung von Vinyl-substituierten Funktionsmaterialien **127** mit mehrwertigen Thiolen **128**.

Entsprechend der Anzahl der Thiol-Gruppen kann der Quervernetzungsgrad gesteuert werden. Dies nutzten die Forscher zur Investigation des Einflusses des Vernetzungsgrades auf die optoelektronischen Eigenschaften und die Filmmorphologie, was bisher nur unzureichend geschehen ist. Gleichwohl reicht die Leistungsfähigkeit dieser Methode nicht an jene aktuell kommerziell erhältlicher OLED-Architekturen heran.

2.5.4.3 Dimer-bildende Cycloadditionen zur Quervernetzung

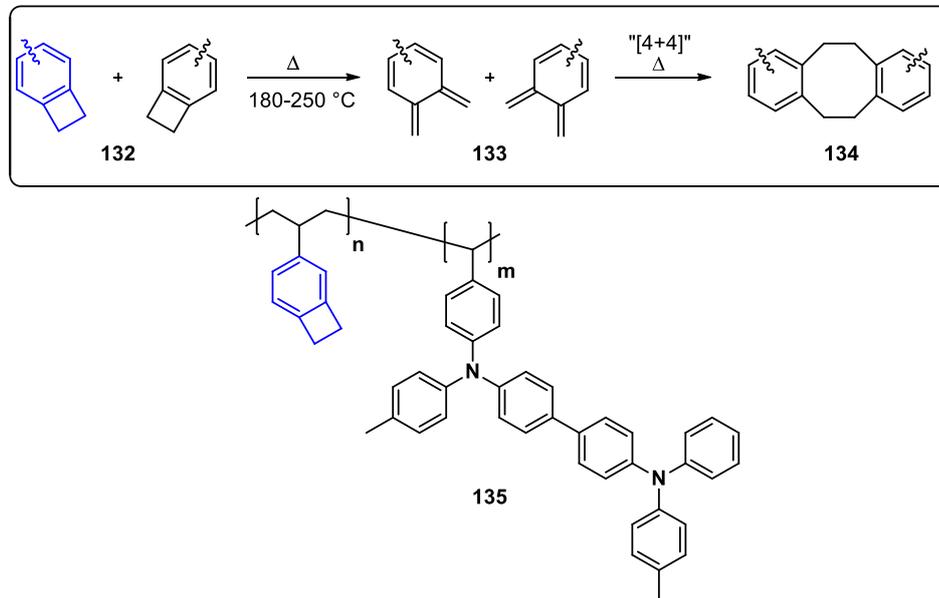
In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Dimerisierungsreaktionen zur Quervernetzung von Funktionsschichten kurz erläutert. Zu diesen zählen die Dimerisierung von Trifluorvinylethern (TFVE), Benzocyclobutenen (BCB) und Cinnamaten. Die thermisch induzierte [2+2]-Cycloaddition von Trifluorvinylether **130** zu den Cyclobutyl-Dimeren **131** erfolgt bei Temperaturen von über 200 °C für mehrere Stunden (siehe Schema 2.11).^[274] In vielen Fällen konnte mit diesem Konzept eine deutliche Verbesserung der Leistung organischer Leuchtdioden erzielt werden.



Schema 2.11: Thermische angeregte Dimerisierung von Trifluorvinylethern. Schema erstellt nach ZUNIGA *et al.*^[272]

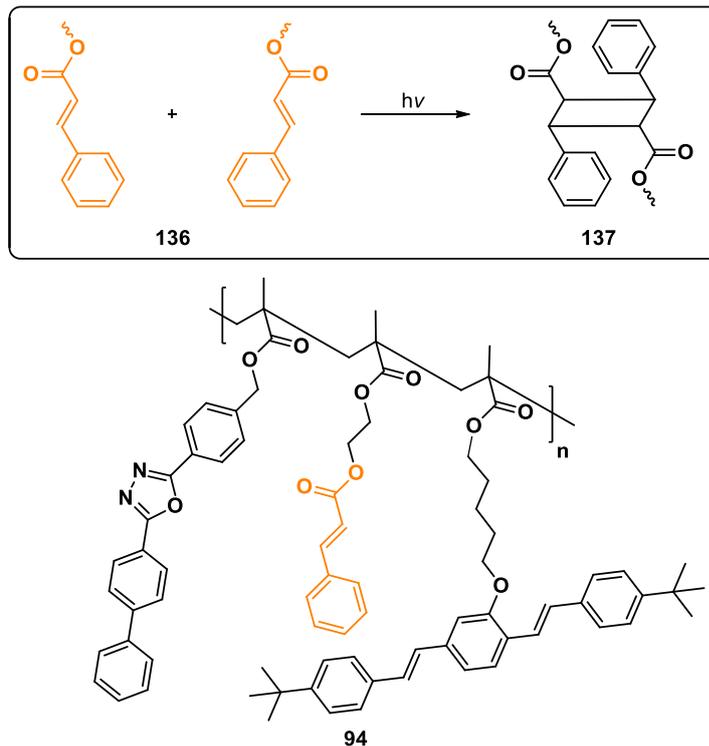
Die Dimerisierung von zwei Benzocyclobutenen **132** erfolgt ebenfalls durch thermische Initiation bei Temperaturen von über 200 °C, wobei zunächst die Zwischenstufe **133** und letztlich ein Dibenzocyclooctadien **134** entsteht (siehe Schema 2.12).^[275] Das gezeigte Copolymer **135** stellt ein praktisches Beispiel eines BCB-quervernetzbares Lochleitermaterials dar, welches infolge der Quervernetzung signifikant verbesserte Eigenschaften aufweist.

Die Vorteile der beiden thermischen Quervernetzungsreaktionen sind, dass keine zusätzlichen Reagenzien benötigt werden und dass keine Nebenprodukte entstehen.^[272] Nachteilig sind die sehr harschen Reaktionsbedingungen über mehrere Stunden, was die organischen Halbleitermaterialien stark beansprucht.



Schema 2.12: Thermisch angeregte Dimerisierung von Benzyocyclobutenen. Schema erstellt nach ZUNIGA *et al.*^[272]

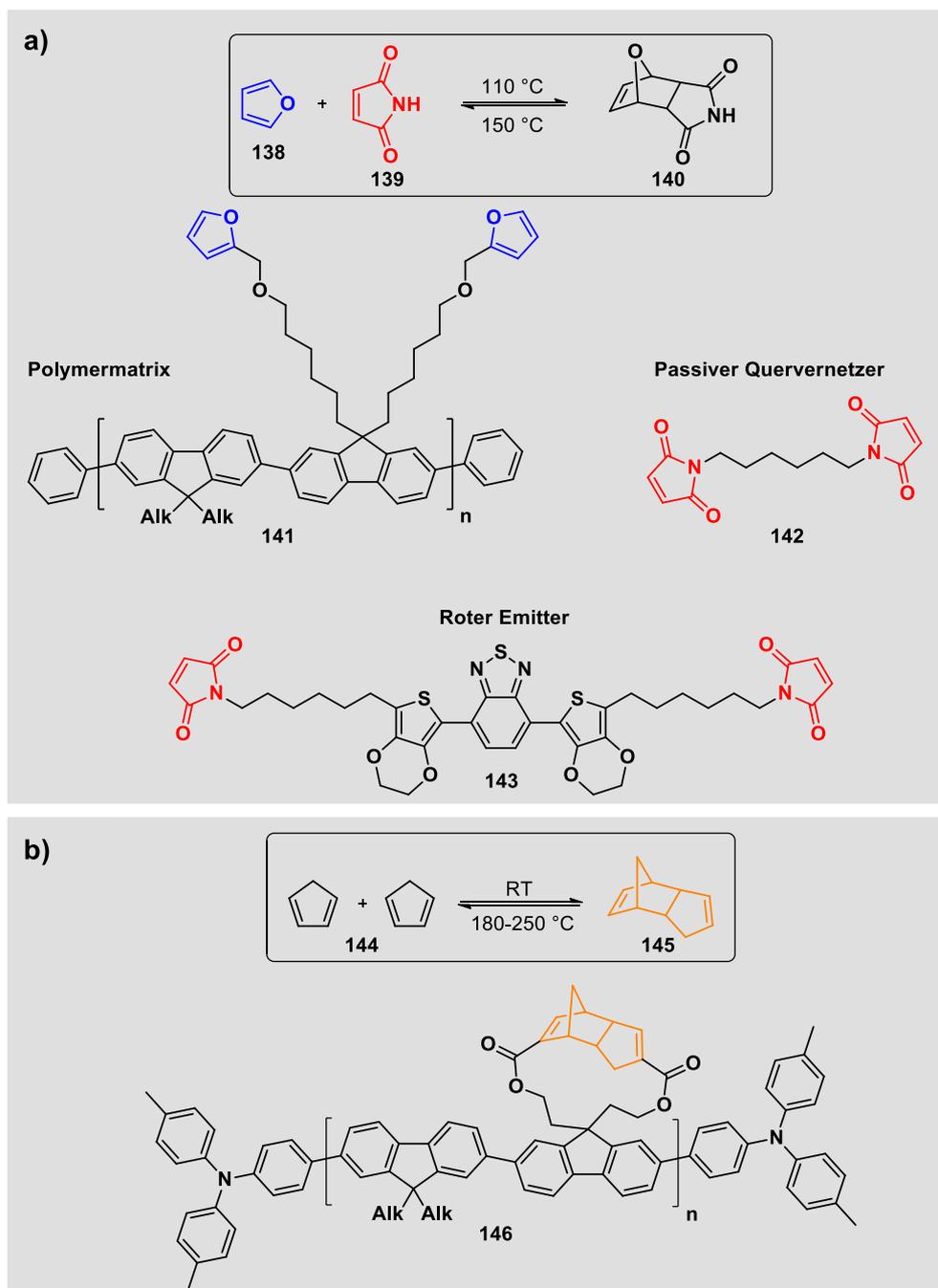
Die UV-vermittelte Dimerisierung von Cinnamaten **136** führt zur Ausbildung einer Cyclobutan-Einheit **137** und findet bereits bei Raumtemperatur statt (siehe Schema 2.13).^[276] Als Anwendungsbeispiel dient hier das bereits in Abschnitt 2.3.5.3 (S. 51) beschriebene multifunktionale Acrylsäure-Copolymer **94**.^[227] Auch bei dieser Methode werden keine zusätzlichen Reagenzien benötigt und es entstehen keine Nebenprodukte.^[272] Darüber hinaus ist eine photolithographische Beschichtung möglich. Dennoch ist in den meisten Fällen eine UV-Belichtung von über einer halben Stunde vonnöten, was das organische Funktionsmaterial nachhaltig schädigen kann.



Schema 2.13: Photo-induzierte Dimerisierung von Cinnamaten. Schema erstellt nach ZUNIGA *et al.*^[272]

2.5.4.4 Diels-Alder-Reaktion zur Quervernetzung von nassprozessierten Funktionsschichten

Eine weitere auf Cycloadditionen beruhende Quervernetzungsmethode bereits prozessierter Funktionsschichten ist die DIELS-ALDER-Reaktion. Diese [4+2]-Cycloaddition kann sowohl thermisch als auch photochemisch initiiert werden, wengleich in der Literatur bislang nur die thermische Variante zur Quervernetzung organischer Funktionsschichten in OLEDs beschrieben ist. PATEL *et al.* haben ein Quervernetzungssystem vorgestellt,^[277] welches auf der Cycloaddition des Diens Furan **138** mit dem Dienophil Maleimid **139** zu dem Bicyclus **140** beruht (siehe Schema 2.14 a). Sie verwenden eine Polyfluoren-Matrix **141**, welche an den Seitenketten mit Furfurylalkohol-Einheiten substituiert ist. Zudem werden der Bismaleimid-Quervernetzer **142** und das rot-emittierende Donor-Akzeptor-Funktionsmolekül **143** eingesetzt. Letzteres ist ebenfalls mit zwei Maleimid-Einheiten bestückt. Durch eine zehnmünütige Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 130 °C können die prozessierten Schichten vollständig vernetzt und unlöslich gemacht werden. Das Bauteil zeigt eine verbesserte Emission (Quantenausbeute) und eine erhöhte Leuchtdichte und Leuchteffizienz. Gleichwohl kann diese Methode der Quervernetzung nicht die Polyfluoren-typische Aggregation verhindern, wie es von den Autoren ursprünglich angenommen wurde.



Schema 2.14: Thermisch angeregte [4+2]-Cycloadditionen (DIELS-ALDER-Reaktionen) zur Quervernetzung von Funktionsschichten. **a)** Reaktion eines Furans **138** mit einem Maleimid **139** zu einem Bicyclus **140**. Beispiel entnommen aus dem Artikel von PATEL *et al.*^[277] **b)** Dimerisierung von Cyclopentadien **144** zu Dicyclopentadien **145**, entnommen aus der Arbeit der Gruppen um BUNZ und MÜLLEN.^[278]

In Schema 2.14 b) ist darüber hinaus ein aktuelles aus dem Jahre 2018 stammendes innovatives Quervernetzungs-konzept der Gruppen um BUNZ und MÜLLEN dargestellt.^[278] Diese nutzen zur Quervernetzung die Dimerisierung von Cyclopentadien **144** zu dem Bicyclus **145**. Am leistungsfähigsten hat sich das „selbst-geschützte“ Polyfluoren **146** erwiesen.

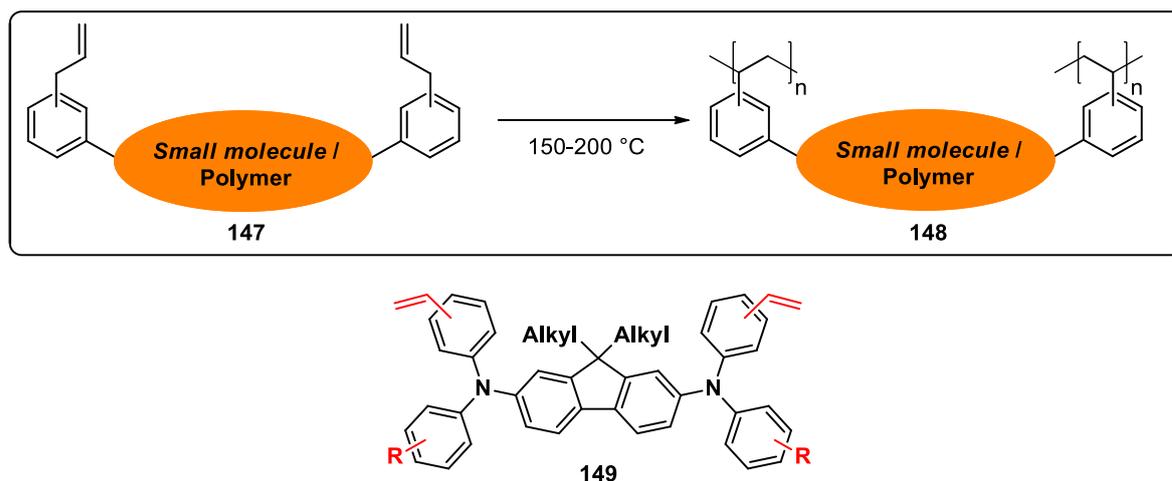
Dieses besitzt bereits das dimerisierte Dicyclopentadien in der Seitenkette, womit die Cyclopentadien-Einheiten vor Nebenreaktionen bei der Synthese des Polymers geschützt werden. Zur Herstellung unlöslicher Funktionsschichten wird das Material durch Rotationsbeschichtung verarbeitet und nachfolgend für fünf Minuten auf 180 °C erhitzt. Dadurch erfolgt eine Retro-DIELS-ALDER-Reaktion unter Bildung einer Cyclopentadien-Einheit pro Seitenkette. Beim Abkühlen erfolgt wiederum die Reaktion mit den Cyclopentadien-Einheiten anderer Seitenketten zu dem Bicyclus **145**, was die Vernetzung des Materials und damit die Unlöslichkeit der Schicht in organischen Lösungsmitteln zur Folge hat.

Die Vorteile der beiden Methoden sind, dass die erforderliche Wärmebehandlung im Gegensatz zu den zuvor genannten thermischen Dimerisierungsreaktionen nur für einen kurzen Zeitraum erfolgen muss, wodurch das Funktionsmaterial weniger stark thermisch beansprucht wird. Zudem werden keine zusätzlichen Reagenzien benötigt, welche in den vernetzten Schichten verbleiben könnten und dort möglicherweise einen negativen Einfluss auf die Performance ausüben.

2.5.4.5 Kettenwachstumsreaktionen zur Quervernetzung organischer Funktionsschichten

In organischen OLEDs wurden bereits Acrylate,^[279] Styrole und cyclische Ether wie Oxetane erfolgreich zur Quervernetzung eingesetzt. Der Vorteil solcher Kettenwachstums-*Crosslinkings* ist die verminderte benötigte Anzahl quervernetzbarer Gruppen im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Quervernetzungsmethoden. Bei diesen muss ein Molekül zur dreidimensionalen Vernetzung drei Quervernetzungs-Einheiten tragen, wohingegen hierfür bei der Kettenwachstums-Vernetzung nur zwei notwendig sind. Weiterhin führt die Polymerisations-Quervernetzung zu einem exponentiellen Anstieg des Molekulargewichts.

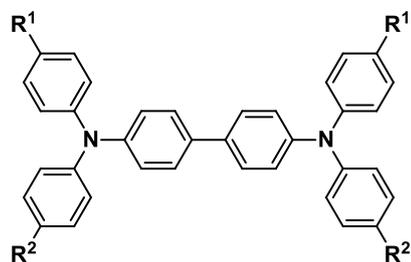
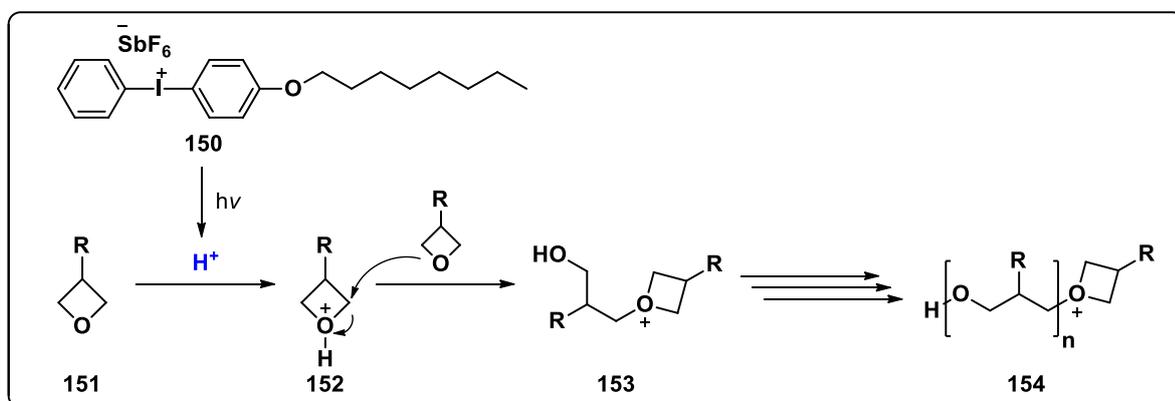
Styrole: Die thermische Polymerisation von Styrolen **147** zu dreidimensional vernetzten Funktionsschichten **148** wurde mit einer Vielzahl organischer Funktionsmaterialien erfolgreich erprobt und eignet sich sowohl für *small molecules* als auch für Polymere (siehe Schema 2.15).



Schema 2.15: Quervernetzung eines Styrol-funktionalisierten organischen Halbleitermaterials **147**.^[272] Als praktisches Beispiel dient das Styrol-funktionalisierte Diphenylamin-tragende Fluoren **149** aus der Dissertation von HEMPE.^[222, 235c]

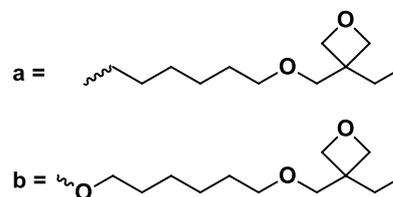
Als Beispiel dient das von HEMPE aus dem hiesigen Arbeitskreis REGGELIN entwickelte Styrol-funktionalisierte Diphenylamin-tragende Alkylfluoren **149**.^[222, 235c] Hierbei wurde eine neue Syntheseroute für literaturbekannte *para*-substituierte und bis dato unbekannte *meta*-substituierte Systeme entwickelt, um einen größeren Handlungsspielraum hinsichtlich der quervernetzenden Polymerisation von Styrolen zu erreichen. Der entscheidende Nachteil dieser Methode ist die Notwendigkeit hoher Temperaturen für einen Zeitraum von oftmals mehreren Stunden.^[272] Diese rigiden Reaktionsbedingungen beanspruchen das organische Material stark und können zu strukturellen und morphologischen Defekten führen.

Oxetane: Die Quervernetzung von Oxetanen wird durch eine sogenannte Photosäure OPPI **150** initiiert, welche durch Bestrahlen mit UV-Licht ein Proton freisetzt. Der Mechanismus der Protonen-Freisetzung wurde in der Literatur von FESER *et al.* ausführlich diskutiert.^[280] Durch dieses Proton wird die sogenannte kationische ringöffnende Polymerisation (engl. *cationic ring opening polymerisation*, CROP) durch die Protonierung eines Oxetans **151** zu der protonierten Spezies **152** gestartet.^[7e] Diese kann nachfolgend durch ein weiteres Oxetan nucleophil angegriffen werden, was zur Ringöffnung von **152** und zur Bildung des Dimers **153** führt. Mit weiteren Oxetan-Monomeren **151** wird somit ein Polymer **154** gebildet (siehe Schema 2.16).



OTPD, **155**: $R^1 = a$, $R^2 = H$

QUPD, **156**: $R^1 = b$, $R^2 = OMe$



Schema 2.16: CROP-Mechanismus der Oxetan-vermittelten Quervernetzung organischer Funktionsschichten (Kasten). Beispiele für Oxetan-tragende Funktionsmaterialien sind die Lochleiter OTPD **155** und QUPD **156**.

Praktisch jedes organische Halbleitermaterial kann mit Oxetanen funktionalisiert und quervernetzt werden. Dies wurde sowohl für Polymere^[281] als auch für jede Art niedermolekularer Funktionsmaterialien (HTM, EM, ETM) publiziert. In dem Kontext hat die Gruppe um MEERHOLZ in 2013 eine OLED-Architektur vorgestellt,^[7c] die aus mehreren Oxetan-vernetzbaaren Schichten aufgebaut ist und im Vergleich zu herkömmlichen, mit der Strategie orthogonaler Lösungsmitteln aus Lösung prozessierten Referenzbauten, vergleichbare oder bessere optoelektronische Eigenschaften aufweist.

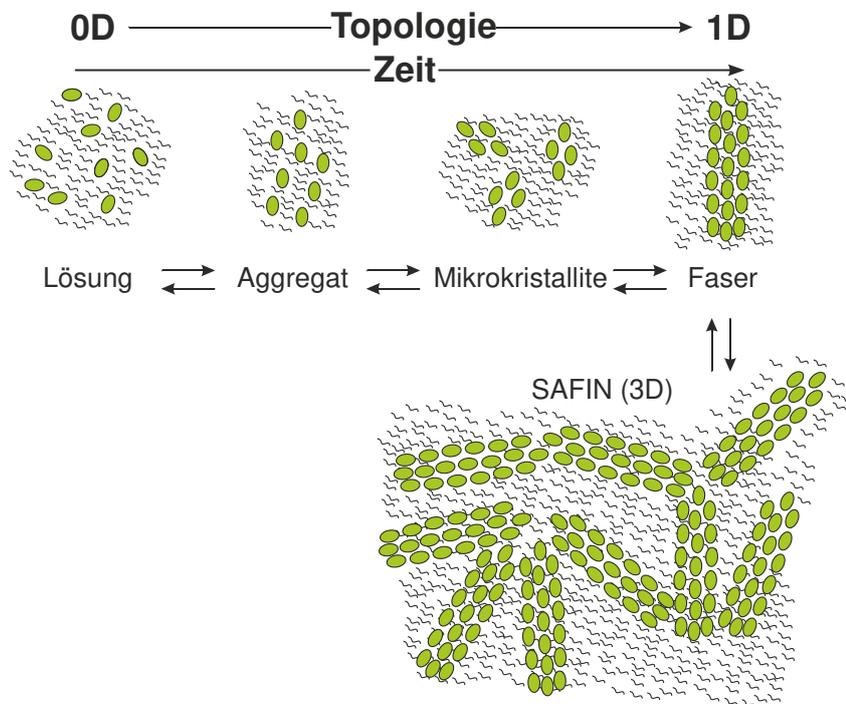
Darüber hinaus bringt die Verwendung von Oxetanen als quervernetzende Einheit eine Reihe von Vorteilen mit sich:

- Die Polymerisationsrate und der Umsatz sind hoch, so dass die Quervernetzung in der Regel schnell und vollständig abläuft. Dies gelingt oftmals sogar bei niedrigen Temperaturen.^[272]
- Bei der CROP findet eine geringe Volumenkontraktion statt (< 5 %), weshalb mittels Oxetanen quervernetzte Filme nur unerheblich zur Rissbildung neigen.^[282]
- Oxetane, insbesondere solche mit längerkettigen Alkyl-*Linkern* zwischen der halbleitenden Einheit und der Quervernetzungseinheit wie OTPD **155** und QUPD **156**, zeigen aufgrund ihrer niedrigen Glasübergangstemperatur T_g hervorragende filmbildende Eigenschaften. Nach erfolgter Quervernetzung steigt die T_g stark an und sorgt somit für eine hohe morphologische Stabilität der Schicht.^[283]
- Oxetane eignen sich zur photolithographischen Strukturierung^[284] und damit zum einfachen Aufbau gepixelter Bauteile, indem die Quervernetzung mittels UV-Belichtung durch Schattenmasken in exakt definierten Bereichen stattfindet.^[7f, 285]
- Die CROP ist eine lebende Polymerisation, was vorteilhaft für den Aufbau von Mehrschicht-OLED-Architekturen genutzt werden kann.^[7e] Zunächst kann die Polymerisation ohne Anwesenheit der Photosäure OPPI **150** bei Verwendung von PEDOT:PSS als Lochinjektionsmaterial durch dessen Acidität gestartet werden, was zur Quervernetzung der nachfolgenden Schicht führt. An der Grenzfläche verbleiben aufgrund des lebenden Charakters der Polymerisation reaktive Kettenenden, welche die Quervernetzung der darauffolgend aufgebrachtten Schicht in Gang setzen kann. Der Prozess wird als *layer-by-layer-crosslinking* (LBLX) bezeichnet und ist wegen des simplen zu erreichenden Mehrschichtaufbaus attraktiv. Insbesondere auch wegen des Fehlens der Photosäure, welche im Film verbleibt und negative Eigenschaften auf die Leistungsfähigkeit der organischen Leuchtdiode haben kann.

Nachteilig an der Oxetan-Quervernetzung sind die mögliche Bildung von Nebenprodukten und die Entstehung mobiler Ionen, welche mit einem Anteil von bis zu 2.5 % im Film verbleiben und die OLED-Performance negativ beeinflussen können. Diese können jedoch durch eine thermische Nachbehandlung bei einer Temperatur von 200 °C zerstört werden, was wiederum für eine hohe thermische Belastung des Materials sorgt. Zudem müssen die Filme häufig geheizt werden, um einen vollständigen Umsatz der Polymerisation zu gewährleisten.^[272]

2.5.5 Organogelatoren zur Immobilisierung von Lösungsmittel- und/oder Funktionsmolekülen

Es gibt mittlerweile eine Bandbreite an niedermolekularen organischen Molekülen, die in geringen Konzentrationen Lösungsmittel, abhängig von äußeren Stimuli wie pH-Wert, Scherkräften, Ultraschall und im Besonderen der Temperatur, reversibel vergelen können.^[286] In dem Vergelungsprozess entstehen zunächst Aggregate, dann Mikrokristallite und letztendlich eindimensionale Fasern, welche sich zu selbstorganisierten, faserartigen Netzwerken (engl. *self-assembled fibrillar networks*, SAFIN) zusammenschließen und darin Lösungsmittelmoleküle durch Kapillarkräfte immobilisieren können (siehe Schema 2.17).^[9, 287] An diesem Gelierungsprozess sind die bekannten zwischenmolekularen Kräfte wie London-Dispersionskräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen und in bestimmten Fällen auch π - π -Wechselwirkungen beteiligt. Die Stabilität solch eines Gels kann durch die Bestimmung von Größen wie der Gelierungstemperatur T_G , der Gelierungsenthalpie (mittels DSC), der Gel-Lebensdauer bei Raumtemperatur und der kritischen Gelatorkonzentration c_{krit} , das ist die minimale Gelatorkonzentration zur Bildung eines Gels bei Raumtemperatur, ermittelt werden.^[287] Diese Werte sind ebenfalls zur Beschreibung der Gelatoreffizienz bedeutsam, wobei in dem Zusammenhang auch die Bandbreite an zu vergelenden Lösungsmitteln eine Rolle spielt.



Schema 2.17: Darstellung der Bildung dreidimensionaler „self-assembled fibrillar networks“ (SAFINs) in Anlehnung an die Arbeit von CARAN *et al.*^[288] Grün: Gelator-Moleküle; schwarzer Schweif: Lösungsmittelmoleküle.

Als sogenannte „*low molecular weight organo gelators*“ (LMOGs) eignet sich eine Fülle niedermolekularer organischer Verbindungen. Hierzu ist eine beispielhafte Auswahl leistungsfähiger LMOGs in Abbildung 2.37 gegeben. Diese wurden wegen ihrer leichten synthetischen Zugänglichkeit und des vorwiegenden Basierens auf natürlichen Vorläuferverbindungen ausgewählt.

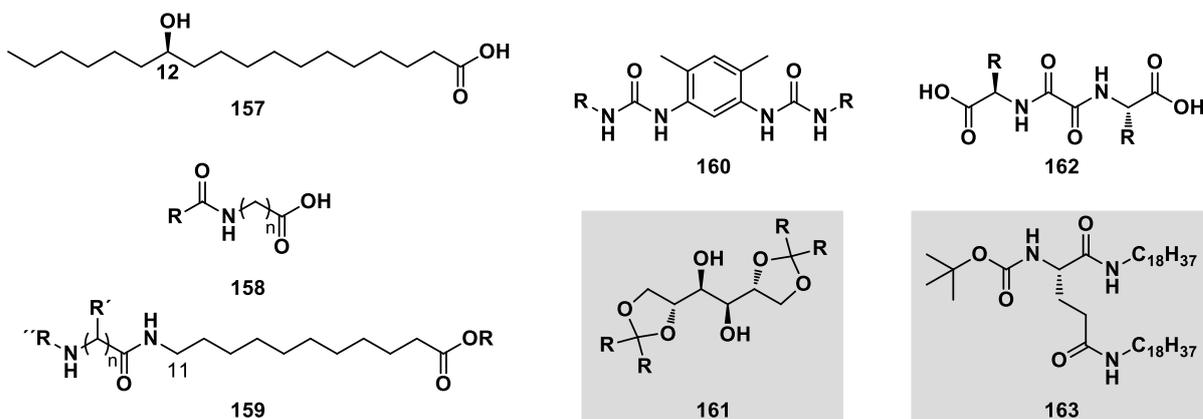


Abbildung 2.37: Exemplarische Zusammenstellung wichtiger LMOGs zur Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen. Die für diese Arbeit wichtigen Strukturen sind mit einem grauen Kasten hinterlegt.

Zur Gelierung von unpolaren Lösungsmitteln eignen sich gut langkettige Alkane^[289] und Fettsäuren mit bestimmten strukturellen Elementen, wie das Hydrierprodukt des Ricinols **157**, bei welchem die 12-OH-Funktionalität für die Gelierungsfähigkeit entscheidend ist.^[290] Darüber hinaus werden oftmals Amide von langkettigen Aminocarbonsäuren **158**^[291] und **159**^[292], Harnstoff-Derivate **160**,^[293] auf Zuckern aufbauende Verbindungen **161**^[294] sowie einfache Derivate von Aminosäuren **162**^[295] und **163**^[296] zur Bildung stabiler Gele mit zahlreichen Lösungsmitteln eingesetzt. Die auf D-Mannitol basierenden Gelatoren (MBG) **161** und der L-Glutaminsäure basierte Gelator (LBG) **163** werden wegen ihrer wichtigen Bedeutung für die Ergebnisse dieser Arbeit innerhalb dieses Kapitels näher beschrieben.

Organogelatoren besitzen eine Vielzahl potentieller Anwendungsmöglichkeiten, weshalb intensiv an geeigneten, maßgeschneiderten Materialien geforscht wird. Jedoch ist bisher nicht abschließend geklärt, welche Voraussetzungen unbedingt notwendig sind für eine effektive Gelierungsfähigkeit, beispielsweise auch zur Vorhersage, ob ein bestimmtes Molekül ein bestimmtes Lösungsmittel gelieren kann.^[287] In dem Kontext werden Organogelatoren als Biomaterialien für den Einsatz in der regenerativen Medizin, der Bildung enzymgesteuerter Hydrogele oder auch zur Biomineralisation erforscht.^[297]

Zudem finden sie Verwendung für „modifizierte adaptive Werkstoffe“ bei der Modifikation von Oberflächen und Polymeren und werden in optischen Technologien eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch der Einsatz dieser Materialien in der organischen Elektronik von maßgebender Bedeutung. Hierbei werden beispielweise Organogelatoren mit einer hohen Ladungsträgermobilität in organischen Feldeffekttransistoren (OFET) oder auf Gelatoren basierende lichtsammelnde Donor-Akzeptor-Systeme in organischen Solarzellen (OSC) eingesetzt.^[8a] Obgleich der hervorragenden Fähigkeit zur Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen wurden Organogelatoren nach bestem Wissen nicht zur Immobilisierung von Funktionsschichten in Mehrschicht-OLEDs zur Vermeidung der Vermischung konsekutiver Schichten eingesetzt.

2.5.5.1 D-Mannitol basierte Gelatoren (MBG)

Die in Abbildung 2.38 dargestellten Diketale des D-Mannitols **164** und **165** wurden als Gelatorsystem für diese Arbeit ausgewählt, da diese in der Lage sind sehr unpolare Verbindungen wie Alkane und *Cyclo*-Alkane effektiv zu gelieren,^[294b] wozu der im nachfolgenden Abschnitt 2.5.5.2 beschriebene LBG **163** nicht fähig ist.^[296a] Darüber hinaus ist dieser Gelator sehr einfach aus dem kostengünstigen D-Mannitol synthetisierbar und bildet robuste, selbstheilende und transparente Gele, wobei der Brechungsindex vergleichbar mit jenem von Glas ist ($n \approx 1.5$).^[294a] Folglich besitzen die MBG-basierten Gele eine hohe Durchlässigkeit für sichtbares Licht und erfüllen damit eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz in einer organischen Leuchtdiode. Weiterhin werden diese Gelatoren in der Literatur wegen ihrer sehr niedrigen kritischen Gelatorkonzentration von 0.2 wt-% (Petrolöl) als „Super-Gelatoren“ bezeichnet.

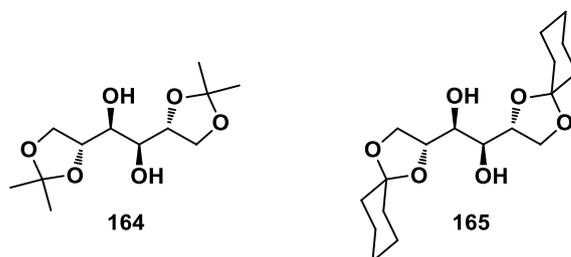


Abbildung 2.38: D-Mannitol basierte Gelatoren (MBG) zur Immobilisierung von unpolaren organischen Lösungsmitteln.

2.5.5.2 L-Glutaminsäure basierter Gelator (LBG)

Das Glutaminsäurediamid **163** ist wegen seiner außergewöhnlichen Eigenschaften von besonderem Interesse für diese Arbeit (siehe Abbildung 2.39).

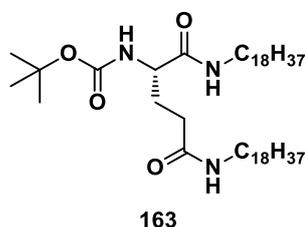


Abbildung 2.39: L-Glutaminsäure basierter Gelator **163** (LBG).

LBG vergelt 40 verschiedene organische Lösungsmittel und erzeugt dabei in den meisten Fällen transparente Gele.^[296a] Der wichtigste Aspekt ist jedoch, dass LBG im Gegensatz zu den meisten anderen Gelatoren mit zahlreichen organischen Verbindungen und Nanopartikeln stabile Co-Gele beziehungsweise sogenannte Co-Gele bildet. Hierbei entstehen faserartige, helikale Strukturen, die untereinander ein dreidimensionales Netzwerk bilden und darin Lösungsmittel- und Funktionsmoleküle immobilisieren können (siehe hierzu die SEM-Aufnahme eines LBG-vermittelten Gels mit dem Funktionsmaterial Alq₃ **1** als Co-Substanz in Abbildung 2.40).

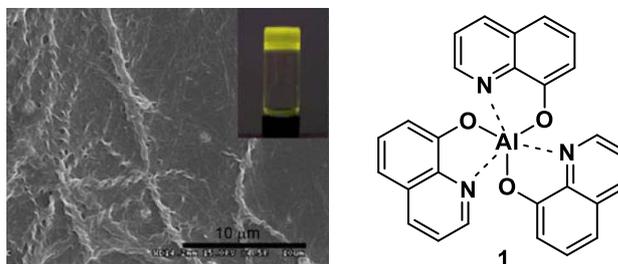
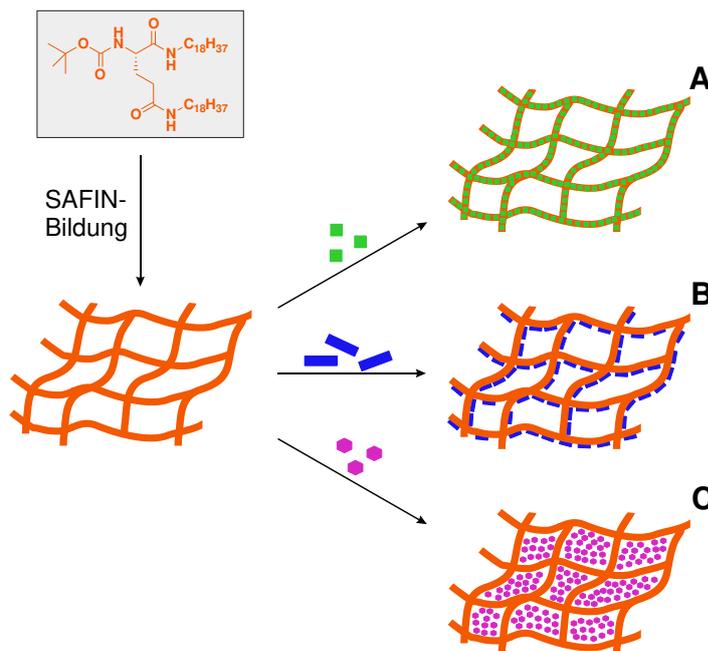


Abbildung 2.40: SEM-Aufnahme eines LBG-basierten Co-Gels aus Alq₃ **1** in DMSO. Die Abbildung wurde aus der Literatur entnommen.^[296a]

Die Wissenschaftler um DUAN haben darüber hinaus festgestellt,^[296a] dass die beschriebenen Co-Gele makroskopisch einheitlich sind, sich aber hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen den Gelator- und den Dopantmolekülen signifikant unterscheiden. Die Interaktionen können dabei einen bindenden Charakter haben, wobei in diesem Falle beide Molekülarten einen Teil des dreidimensionalen Netzwerks bilden (Schema 2.18 A). Sind die Wechselwirkungen semi-bindend, dann bilden LBG-Moleküle das SAFIN aus, woran sich die Beimischungssubstanz anhaften kann (Schema 2.18 B). Als dritte Möglichkeit liegen die Dopantmoleküle ungebunden in der Lösungmittelpase innerhalb des Netzwerks gewissermaßen als Lösung vor (Schema 2.18 C).



Schema 2.18: Darstellung der Anordnung von Dopantmolekülen im dreidimensionalen Netzwerk eines LBG-basierten Organogels. **A:** Dopantmoleküle bilden zusammen mit LBG das Netzwerk. **B:** Die Dopantmoleküle haften an den Fasern des Netzwerks. **C:** Die Dopantmoleküle sind gelöst in der Lösungsmittelphase innerhalb der Poren zwischen den Fasern. Das Schema wurde nach der Arbeit von DUAN *et al.* reproduziert und modifiziert.^[296a]

Die Forscher um YANG *et al.* haben ferner gezeigt,^[298] dass ein LBG-artiger Gelator kovalent mit einem Funktionsmolekül verknüpft werden kann, wodurch die Gelierungsfähigkeit nicht beeinträchtigt wird. In dem Addukt **166** ist ein Tetrathiafulvalen (TTF) über einen Bernsteinsäure-Linker mit einem LBG-verwandten Gelator verknüpft, wobei dieser statt Octadecyl-Ketten Dodecyl-Einheiten trägt (siehe Abbildung 2.41). In der Arbeit von TIAN *et al.* wurde LBG über einen Buttersäure-Linker mit dem aromatischen Polycyclus Pyren verknüpft.^[8b] LPG **167** zeigt ebenfalls gute Gelierungseigenschaften und kann mit einer Vielzahl von Lösungsmitteln stabile, transparente Gele bilden. Offenbar ist jedoch zur Erhaltung der Gelierungsfähigkeit ein Linker zwischen den funktionellen Einheiten und dem Gelator erforderlich.

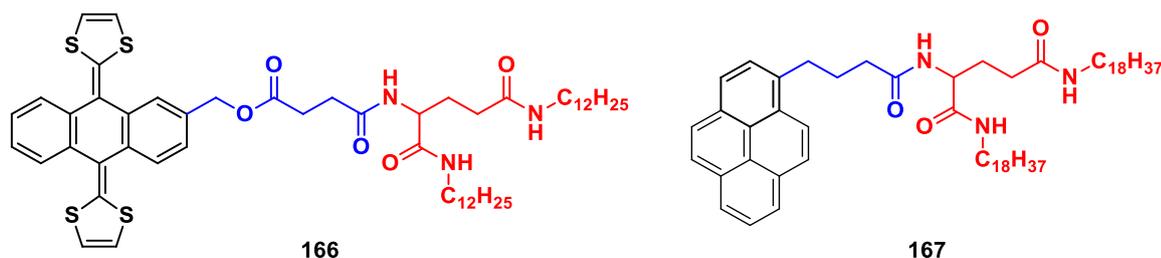


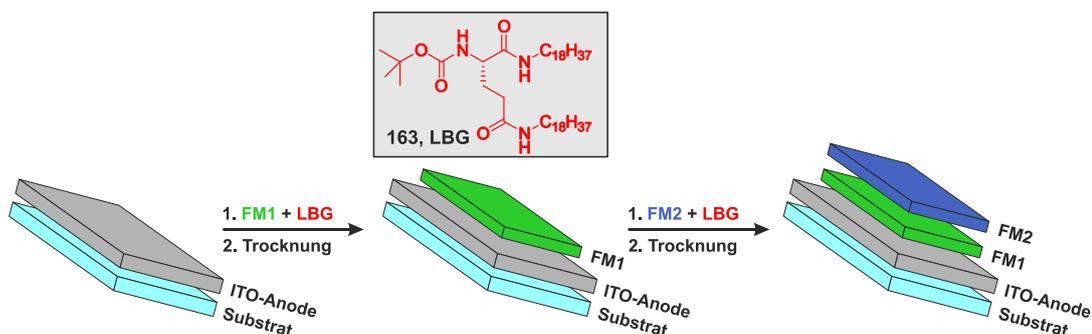
Abbildung 2.41: Kovalent über einen Linker (blau) verknüpfte Organogelator (rot)-Funktionsmolekül-Verbindungen, welche eine Vielzahl organischer Lösungsmittel erfolgreich vergelen können.

3 Aufgabenstellung

Aus den vorherigen Kapiteln ist ersichtlich, dass die Produktion von OLEDs mittels Flüssigphasenprozessen wegen der potenziellen Kosteneinsparung und der möglichen Etablierung von sehr effizienten Rolle-zu-Rolle-Verfahren ein sehr attraktives Ziel ist und an diesem Bereich der organischen Elektronik intensiv geforscht wird. Diesbezüglich findet diese Arbeit im Rahmen des BMBF-Projektes POESIE statt.^[299] Hierbei wird mit zahlreichen Verbundpartnern an druckbaren organischen Halbleitermaterialien geforscht, wobei das Ziel dieser Arbeit in zwei Teilbereiche aufgliedert ist.

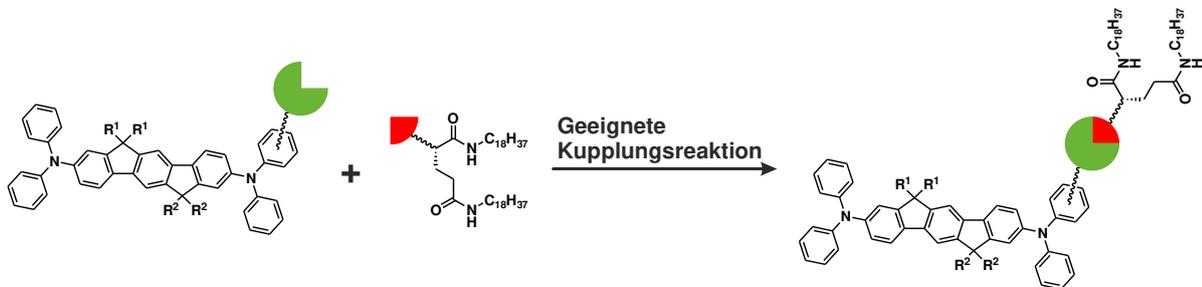
3.1 Teil A: Immobilisierung von Lösungsmittel- und Funktionsmolekülen durch Organogelatoren

Ein Teilprojekt ist die Synthese von Organogelatoren, insbesondere des beschriebenen Glutaminsäurediamids LBG **163**. Mit diesem sollen Mischungen mit Indenofluoren-basierten Funktionsmaterialien erzeugt werden, welche zuvor wegen ihrer guten Lochleitungs- und Emittiereigenschaften näher beschrieben wurden. Die Mischungen sollen auf ihre Gelierungseigenschaften und Verarbeitungsmöglichkeiten untersucht werden und in Zusammenarbeit mit Verbundpartnern optimaler Weise in einer Organogelator-basierten OLED-Architektur erprobt werden (siehe Schema 3.1). Im besten Falle wird dabei eine Funktionsmaterial-Gelator-Mischung als Film aufgetragen, welche kurze Zeit später vergelt und das Lösungsmittel und/oder Funktionsmaterial immobilisiert. Dies könnte eine Durchmischung der Grenzflächen verhindern und stellt einen innovativen Ansatz zur Fluidformulierung für die Herstellung flüssigphasen-prozessierter OLEDs dar. Zusätzlich könnte beim Trocknen der Schichten eine gewisse Vorzugsorientierung der Funktionsmoleküle erreicht werden, was möglicherweise die Performance verbessert.



Schema 3.1: Darstellung der Fertigung einer mehrlagigen OLED-Device unter dem Einsatz vergelter Halbleiterschichten. FM: Funktionsmolekül; LBG: L-Glutaminsäure basierter Gelator **163**.

Darüber hinaus sollen in einem weiteren Ansatz kovalent verknüpfte Funktionsmolekül-Organogelator-Einheiten synthetisiert werden, was wie im vorherigen Abschnitt beschrieben keinen signifikanten Einfluss auf die Gelierungsfähigkeit von LBG haben sollte. Auch hier dienen die Indenofluorene als Referenzfunktionsmaterial, wobei geeignete Methoden zur Verknüpfung der Funktionsmoleküle mit LBG ermittelt werden sollen (siehe Schema 3.2).



Schema 3.2: Allgemeine Darstellung der kovalenten Verknüpfung eines Diphenylamin-substituierten Indenofluorens mit einem Organogelator (LBG).

Hierbei ist ein Vorschlag, das Glutaminsäure-Derivat LBG als Isocyanat einzusetzen und mit einer OH-Funktionalität am Indenofluoren ein Carbamat zu generieren. Dies würde die im LBG vorhandene Carbamoyl-Funktion imitieren und für eine hohe Verknüpfungsausbeute sorgen. Eine weitere Möglichkeit ist die Verknüpfung über eine Amid-Funktionalität, wie es in Abschnitt 2.5.5.2 (S. 77) über kovalent verbundene Funktionsmolekül-LBG-Einheiten beschrieben worden ist. In dem Zusammenhang ist der direkte Vergleich von aus einfachen Gelator-Funktionsmaterial-Mischungen erzeugten Co-Gelen und Gelen aus den beschriebenen kovalent verknüpften Hybriden ein grundlegender Aspekt. Insbesondere soll untersucht werden, ob die synthetisch aufwendige kovalente Verknüpfung von LBG mit Funktionsmaterialien einen Mehrwert hinsichtlich der Gelbildung, Gelstabilität und letztlich auch der Leistung einer organischen Leuchtdiode besitzt.

3.2 Teil B: Anbringung von Funktionseinheiten an helikal-chirale Polyisonitrile

In dieser Strategie sollen organische halbleitende Funktionseinheiten an ein helikal-chirales Polymer als Matrix gebunden werden (siehe Abbildung 3.1), um erstmalig in einer OLED eingesetzt zu werden.

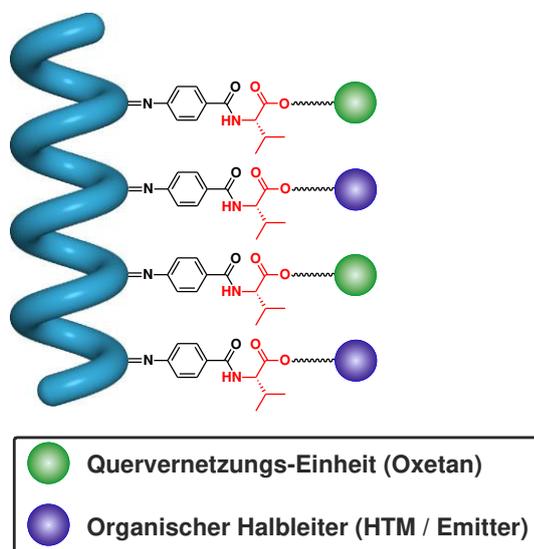


Abbildung 3.1: Darstellung eines funktionalisierten Polyarylonitrils, welches sowohl ein organisches Halbleitermaterial als auch eine Quervernetzungs-Einheit trägt. L-Valin (rot) dient als chiraler Induktor zur Bildung einer einheitlich konfigurierten Helix.

Für diesen Zweck wurden die im Arbeitskreis REGGELIN bekannten Polyisonitrile gewählt. Diese lassen sich unter milden Bedingungen polymerisieren und bilden eine stabile helikale Struktur aus. Zudem ermöglicht der lebende Charakter der Polymerisation die Bildung von sowohl statistischen als auch von Block-Copolymeren. In dem Kontext soll insbesondere der Einfluss einer definierten Mikroumgebung und der definierten räumlichen Anordnung der funktionellen Einheiten auf die optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden. Die Vermeidung der Vermischung aufeinanderfolgender Schichten soll durch die Anbringung von Quervernetzungs-Einheiten gelingen. Für diesen Zweck werden im Rahmen dieser Arbeit die Oxetane wegen ihrer hervorragenden Vernetzungseigenschaften gewählt (siehe Abschnitt 2.5.4.5). Optimal wäre auch hier die Herstellung eines *proof-of-concept*-Bauteils, welches in Kooperation mit der Arbeitsgruppe MEERHOLZ (Universität zu Köln) entstehen soll. Ein weiterer interessanter Aspekt Emitter-tragender helikal-chiraler Polyisonitrile könnte die Aussendung von circular polarisiertem Licht sein.



4 Ergebnisse

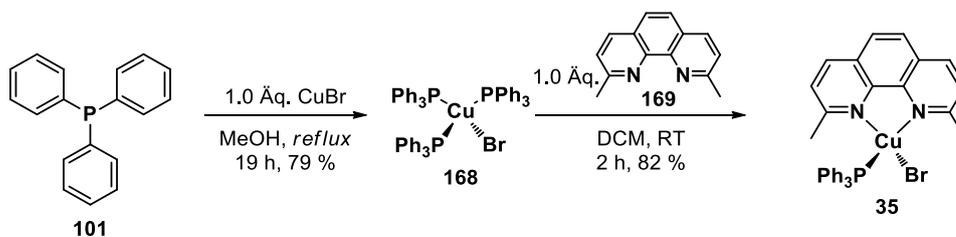
Der Ergebnisteil dieser Arbeit ist basierend auf der Aufgabenstellung in zwei Teilabschnitte aufgeteilt. In Teil A wurden Organogelatoren und kovalent verknüpfte Organogelator-Funktionsmolekül-Einheiten synthetisiert und charakterisiert. In Zusammenarbeit mit dem Lichttechnischen Institut (LTI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) wurden zudem Organogelatoren erstmalig in einer konzeptionellen OLED eingesetzt. In Teil B wird die Darstellung und Charakterisierung von Halbleiter- und Quervernetzer-tragenden Polyisocyanat beschrieben. Als organische Halbleiter wurden einerseits ein TPD-basierter Lochleiter und andererseits ein leistungsfähiger TADF-Emitter eingesetzt, welche mit einem Oxetan-tragenden Monomer als Quervernetzungs-Einheit copolymerisiert wurden.

4.1 Synthese diverser Ausgangsverbindungen

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an Diphenylamin-Derivaten (DPA) zur Funktionalisierung von organischen Halbleitermaterialien benötigt. Diese wurden in der Regel aus einem Arylbromid und einem Anilin dargestellt, wobei diese in vielen Fällen zunächst synthetisiert werden mussten, da sie entweder nicht kommerziell erhältlich oder kostenintensiv waren. Die erhaltenen DPAs wurden anschließend oftmals nach einer effizienten ULLMANN-Kupplungsvorschrift umgesetzt,^[167] wofür zunächst ein Kupfer(I)-Komplex hergestellt werden musste. Die Synthesen dieser Ausgangsverbindungen werden nachfolgend beschrieben und diskutiert.

4.1.1 Synthese eines Kupfer(I)-Katalysators zum Einsatz in ULLMANN-Kupplungen

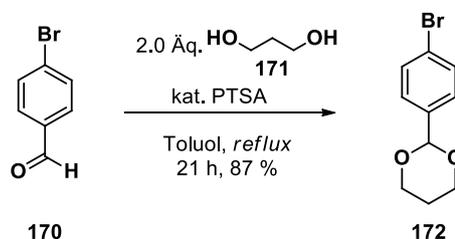
Der Kupfer(I)-Komplex **35** wurde durch eine zweistufige Synthese, ausgehend von Triphenylphosphan **101** und Kupfer(I)-bromid, erhalten (siehe Schema 4.1). Diese Ausgangssubstanzen wurden nach einer Literaturvorschrift^[300] umgesetzt und bildeten zunächst den Komplex $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ **168**, welcher durch einfaches Rühren mit Neocuproin **169** zur Zielverbindung $\text{Cu}(\text{neocup})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ **35** führte.^[167] Die Analytikdaten entsprechen denen der Literatur.



Schema 4.1: Herstellung des Cu(neocup)(PPh₃)Br-Komplexes **35** für den Einsatz in ULLMANN-Kupplungen.

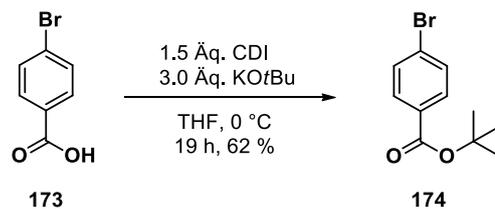
4.1.2 Synthese von Arylbromiden als Bausteine zur DPA-Synthese

In Schema 4.2 ist die Umsetzung von *p*-Brombenzaldehyd **170** zu dem 1,3-Dioxan-geschützten Arylbromid **172** gezeigt. Der Aldehyd **170** wurde dabei nach einer Literaturvorschrift^[301] mit 1,3-Propandiol **171** und katalytischen Mengen an *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA) am Wasserabscheider mit einer hervorragenden Ausbeute umgesetzt.



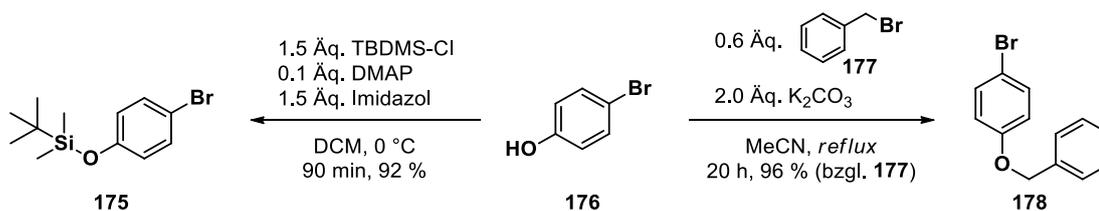
Schema 4.2: Schützung der Carbonylfunktion von *p*-Brombenzaldehyd **170** als 1,3-Dioxan.

In Schema 4.3 ist zudem die literaturbekannte^[302] Esterbildung von *p*-Brombenzoesäure-*tert*-butylester **174** aus *p*-Brombenzoesäure **173** dargestellt. Hierfür wurde die Carboxyl-Gruppe durch die Reaktion mit Carbonyldiimidazol (CDI) als Imidazolyl-Aktivester aktiviert, welcher mit dem *tert*-Butanolat die Zielverbindung bildete.



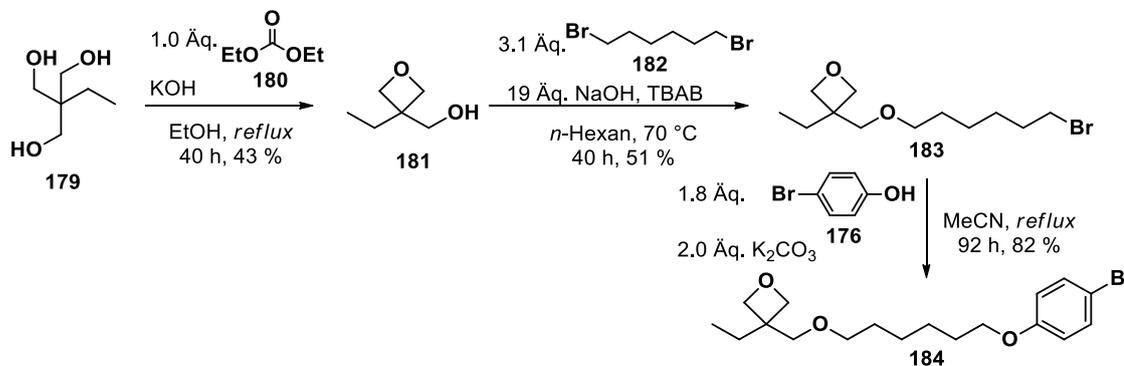
Schema 4.3: Synthese von *p*-Brombenzoesäure-*tert*-butylester **174** nach LA REGINA *et al.*^[302]

Nachfolgend ist weiterhin die nucleophile Substitution von *p*-Bromphenol **176** mit Benzylbromid **177** zu dem Benzyl-geschützten Arylbromid **178** und mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBDMS-Cl) zu dem Silyl-geschützten Arylbromid **175** gezeigt (siehe Schema 4.4). Die letztgenannte Reaktion findet mit Imidazol als Base unter milden Bedingungen in Dichlormethan statt und ist angelehnt an eine Literaturvorschrift^[303]. Bei erstgenannter wird das Phenol durch Kaliumcarbonat im polar-aprotischen Lösungsmittel Acetonitril deprotoniert, wobei das gebildete Phenolat anschließend das Alkylhalogenid angreift. Unter Einsatz dieser Bedingungen waren die entsprechenden Produkte in hohen Ausbeuten zugänglich.



Schema 4.4: Darstellung der Schützung der OH-Funktionalität von *p*-Bromphenol **176** als TBDMS-Silylether **175** und als Benzylether **178**.

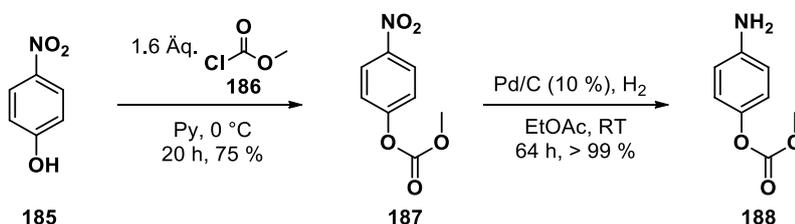
Unter den gleichen Bedingungen wurde das Oxetan-funktionalisierte Arylbromid **184** synthetisiert (siehe Schema 4.5). Dieses wurde aus dem Brom-Hexyloxetan **183** und *p*-Bromphenol **176** mit einer Ausbeute von 82 % erhalten. Das Brom-Hexyloxetan **183** war wiederum aus der Reaktion von (3-Ethylloxetan-3-yl)methanol **181** und 1,6-Dibromhexan **182** zugänglich. Die Ausbeute der Reaktion war nur mäßig, da das Produkt mehrmals destillativ aufgearbeitet werden musste, um den Überschuss des Dibromids **182** vollständig entfernen zu können. Das Oxetan **181** konnte aus der Reaktion von Tris-(Hydroxymethyl)propan **179** mit Diethylcarbonat **180** und Ethanol erhalten werden. Die beiden letztgenannten Verbindungen **181** und **183** wurden nach einer Arbeitskreis-Synthesevorschrift hergestellt.^[222]



Schema 4.5: Herstellung eines Oxetan funktionalisierten Arylbromids **184** mit einem Hexyl-Linker zwischen der Oxetan- und der aromatischen Einheit.

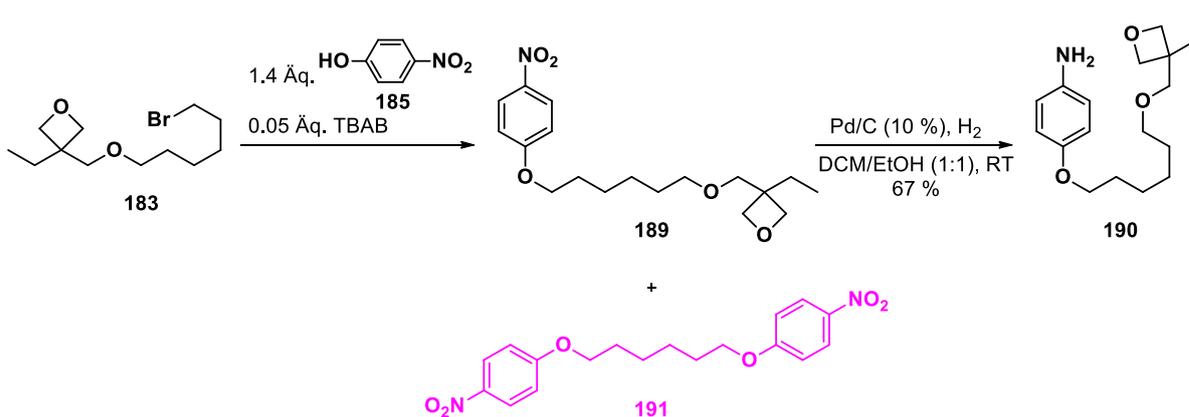
4.1.3 Synthese von Anilin-Derivaten als Bausteine zur DPA-Synthese

In Schema 4.6 ist die zweistufige Synthese eines Anilin-Derivats **188** mit einer *para*-ständigen Carbonat-Funktionalität dargestellt, welche später zur kovalenten Verknüpfung mit einem Gelator genutzt werden soll. Hierzu wurde zunächst *p*-Nitrophenol **185** mit Chlorameisensäuremethylester **186** in Anlehnung an die Literatur^[304] in Pyridin umgesetzt, wodurch das Nitroarylcarbonat **187** erhalten werden konnte. Anschließend wurde die Nitro-Gruppe des Carbonats **187** mittels Wasserstoffes und Palladium/Kohle als Katalysator quantitativ zur Amino-Gruppe reduziert, womit das Anilin **188** in hoher Ausbeute generiert werden konnte.



Schema 4.6: Syntheseweg zu dem Carbonat-tragenden Anilin **188**.

Abschließend ist die Synthese eines Oxetan-funktionalisierten Anilins **190** ausgehend von dem Brom-Hexyloxetan **183** dargestellt (siehe Schema 4.7). Dieses reagiert mit *p*-Nitrophenol **185** zu dem Nitroaryl-Hexyloxetan **189**, wobei in diesem Falle die von CAO *et al.* publizierte Alkylierungsmethode für *p*-Nitrophenole mit Kaliumhydroxid in THF verwendet wurde.^[305] Der Einsatz des zuvor beschriebenen Systems aus Kaliumcarbonat in Acetonitril war nicht zielführend, da unter Anwendung dieser Methode mittels Dünnschichtchromatographie kein Umsatz des Phenols festgestellt werden konnte. Aus dem erhaltenen Nitrophenyl-Hexyloxetan **189** war mittels Reduktion das Anilin-Derivat **190** in genügender Ausbeute zugänglich. Ursächlich für die verringerte Ausbeute der Reduktion ist, dass das eingesetzte Brom-Hexyloxetan **183** offenbar nicht gänzlich frei von 1,6-Dibromhexan war. Dieses hat vermutlich ebenfalls mit *p*-Nitrophenol **185** reagiert und zur Bildung des Nebenprodukts **191** geführt, welches im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts identifiziert werden konnte. Da dieses nicht säulenchromatographisch abgetrennt werden konnte, wurde das mit **191** verunreinigte Produkt **189** in der Reduktion eingesetzt, um die dann erwartungsgemäß größeren Polaritätsunterschiede der Verbindungen zur Trennung zu nutzen. Dementsprechend konnte das Anilin **190** in hoher Reinheit aber verringerter Ausbeute isoliert werden.



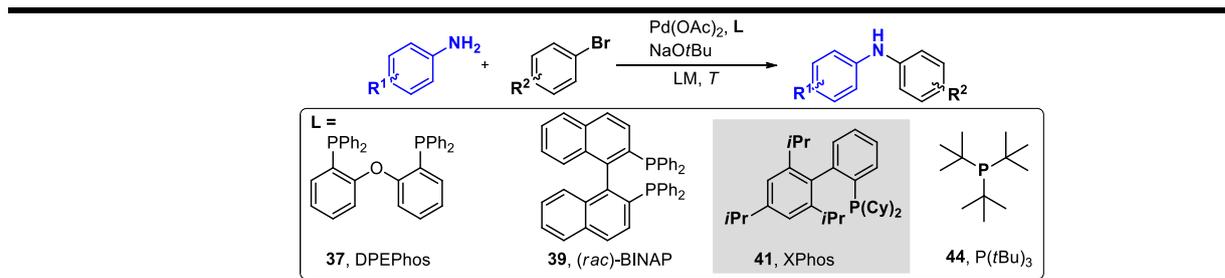
Schema 4.7: Synthese des Oxetan-funktionalisierten Anilins **190**. Bei der Alkylierung von *p*-Nitrophenol **185** entsteht das Nebenprodukt **191**.

4.1.4 Synthese von Diphenylamin-Derivaten

Innerhalb dieser Arbeit wurden zahlreiche verschiedene Diphenylamine benötigt, da DPA-basierte Lochleiter einerseits mit Gelatoren kovalent verknüpft werden und andererseits als Halbleiter-Funktionalität in Polyisotrilen dienen sollten. In diesem Zusammenhang wurden unterschiedliche Katalysesysteme erprobt (siehe Tabelle 4.1), wobei sich das von FORS und BUCHWALD etablierte Wasser-vermittelte Präaktivierungssystem^[169] unter Verwendung von Palladium(II)-acetat, XPhos **41** als Ligand und Natrium-*tert*-butanolat als Base unter Bildung einer Pd(0)L-Spezies aus mehreren Gründen als am leistungsfähigsten erwiesen hat. Im Vergleich zu Tri-*tert*-butylphosphan **44** ist XPhos **41** kaum sauerstoffempfindlich und somit einfacher in der Handhabung. Ferner sind die benötigten Katalysatorbeladungen deutlich geringer (vergleiche mit **#1**, Tabelle 4.1). Auch gegenüber den üblicherweise in DPA-Synthesen eingesetzten bidentaten Liganden DPEPhos **37**^[306] und BINAP **39**^[162b] hat das beschriebene XPhos-basierte System entscheidende Vorteile. Unter Verwendung von **37** und **39** sind in der Regel Reaktionszeiten von 20-27 Stunden bei Temperaturen von größer als 80 °C vonnöten (**#2-#7**). Dabei werden die empfindlichen aromatischen Amine thermisch beansprucht, was zur Bildung von Nebenprodukten führt, was wiederum eine säulenchromatographische Aufreinigung erforderlich macht. Im Gegensatz dazu benötigen die XPhos-vermittelten C-N-Kreuzkupplungen nur Reaktionszeiten von 15 bis 60 Minuten und ein kurzes Erwärmen auf eine Temperatur von 60 °C (**#8-#13**). Nach dem Filtrieren über Kieselgel und dem Entfernen des Lösungsmittels lassen sich die Rohprodukte leicht umkristallisieren und ergeben in den meisten Fällen kristalline Feststoffe.

Darüber hinaus sind die erzielbaren Ausbeuten trotz der sehr milden Reaktionsbedingungen deutlich besser, was im direkten Vergleich von **#7** und **#8** bei der Synthese des Dimethoxy-Diphenylamins **198** ersichtlich ist. Einzig die Einträge **#10** und **#11** liefern mäßige Ausbeuten, was auf die Verwendung des Anilin-Hydrochlorids als Edukt zurückzuführen ist, obwohl ein zusätzliches Äquivalent der Base verwendet wurde. Wurde hingegen das Anilin durch Ausschütteln mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung vorher freigesetzt, so entsprach die Ausbeute mit 89 % den Erwartungen für dieses Katalysesystem.

Tabelle 4.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diphenylamin-Derivate.



#	DPA-Produkt	Pd(OAc) ₂ [mol-%]	L / x _L [mol-%]	NaOtBu [Äq.]	T [°C]	t [h]	Y [%]
1		10	44 / 40	2.4	100	48	57
2 ^{a)}		4	37 / 8	2.0	90	20	57
3		4	37 / 8	2.0	90	20	62
4 ^{a)}		4	37 / 8	2.0	90	21	60
5		5	39 / 11	2.0	90	27	64
6		4	37 / 8	2.3	90	24	70
7		4	37 / 10	2.0	90	23	65
8 ^{b)}		3	41 / 10	1.5	60	30 min	83
9 ^{b)}		3	41 / 10	1.5	60	15 min	89
10 ^{b)}		3	41 / 10	2.5	60	1	55
11 ^{b)}		3	41 / 10	2.5	60	30 min	58
12 ^{b)}		3	41 / 10	1.5	60	40 min	96
13 ^{b)}		3	41 / 10	1.5	60	15 min	96

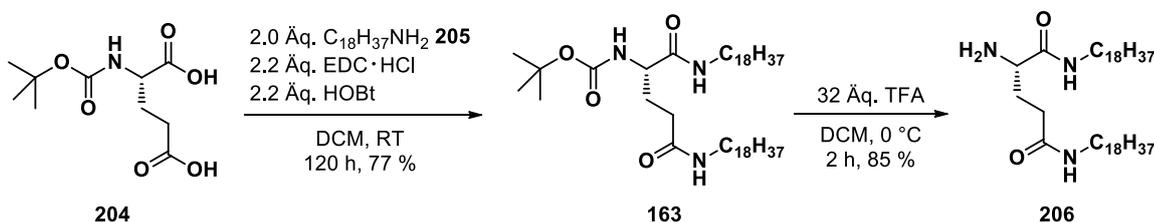
L: Ligand, Y: Isolierte Ausbeute, LM: Lösungsmittel (#1-#7: Toluol, #8-#13: 1,4-Dioxan). a) 2.0 Äq. Cs₂CO₃ als Base; b) Präaktivierung des Kats: Pd(OAc)₂ + XPhos **41** in Dioxan, Zugabe 1 Tropfen H₂O, kurz erhitzen.^[169]

4.2 Teil A: Immobilisierung von Lösungsmittel- und Funktionsmolekülen durch Organogelatoren: Synthese und Charakterisierung

Dieser Abschnitt befasst sich zunächst mit der Synthese von Organogelatoren-tragenden Funktionsmaterialien. In dem Kontext wird unter anderem die Synthese der Organogelatoren vorgestellt, woraufhin die erarbeiteten Strategien zur kovalenten Verknüpfung mit organischen Halbleitern dargelegt werden. Hierfür wurde, wie bereits in vorherigen Abschnitten erwähnt, als potentes Strukturmotiv jenes Diphenylamin-substituierter Indenofluorene gewählt, die sowohl gute lochleitende als auch hervorragende emittierende Eigenschaften aufweisen.^[174b, 307] In dem Zusammenhang wurde auch ein neuartiges Konzept zur Synthese asymmetrisch substituierter Indenofluorene entwickelt, da hierzu in der Literatur keine effizienten Methoden beschrieben sind. Anschließend wird die Charakterisierung der Materialien dargestellt und diskutiert, wobei insbesondere die Konzepte von Gelator-Funktionsmolekül-Mischungen und kovalent verknüpfter Gelator-FM-Einheiten verglichen werden. Zum Abschluss wird ein erstes „*proof-of-concept*“-Bauteil unter Verwendung von Organogelatoren vorgestellt, welches in Kooperation mit T. RÖDLMEIER vom Lichttechnischen Institut (LTI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entstanden ist.

4.2.1 Synthese von Organogelatoren

Der L-Glutaminsäure basierte Gelator (LBG) **163** wurde entsprechend der Literaturvorschrift von DUAN *et al.* synthetisiert,^[296a] indem *N*-Boc-geschützte L-Glutaminsäure **204** in einer EDC-vermittelten Amidierung zweifach mit Octadecylamin **205** umgesetzt wird (siehe Schema 4.8).

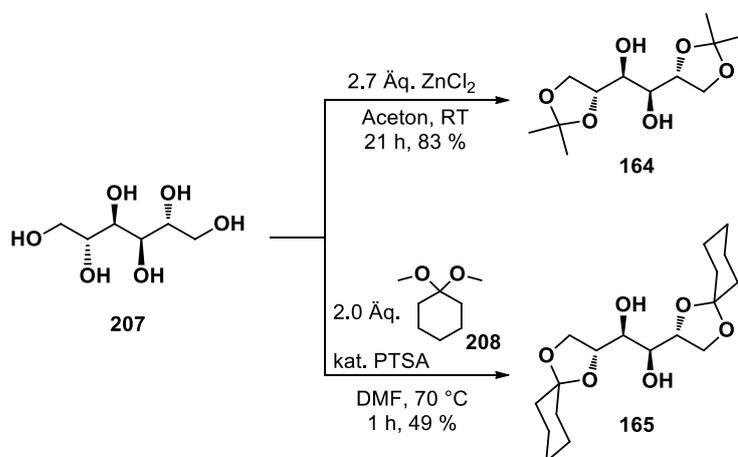


Schema 4.8: Synthese von LBG **163** nach DUAN *et al.* und TFA-vermittelte Entschützung von LBG **163** zu NH₂-LBG **206**.

LBG **163** selbst wird für Co-Gele mit organischen Halbleitermaterialien eingesetzt. Um den Gelator auch für eine kovalente Verknüpfung mit einem Funktionsmaterial verfügbar zu machen, wurde die Boc-Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure (TFA) entfernt und in hoher Ausbeute das freie Amin (NH₂-LBG) **206** generiert.

Dieses könnte unter anderem zu einem Isocyanat umgesetzt werden, um beispielweise mit einem Phenol eine Anbindung über eine Carbamoyl-Funktionalität zu erreichen. Dadurch könnte die ursprüngliche Urethan-Gruppe von LBG restauriert werden, um strukturell möglichst nahe an dem LBG-Archetyp zu bleiben, was wiederum mutmaßlich die optimalen Gelierungsfähigkeiten erhalten sollte. Darüber hinaus kann das LBG-Amin **206** direkt in Amidierungsreaktionen zur kovalenten Verknüpfung mit Funktionsmolekülen (FMs) eingesetzt werden.

Da LBG **163** mit höheren Alkanen wie *n*-Octan und *iso*-Octan untransparente, weiße Gele bildet und mit niederen Alkanen wie Cyclohexan und *n*-Hexan keine stabilen Gele erzeugen kann,^[296a] wurde ein weiteres literaturbekanntes Gelatorsystem ausgewählt, um auch in diesen Lösungsmitteln Co-Gele mit Funktionsmaterialien herstellen zu können. Für diesen Zweck wurden die auf D-Mannitol basierenden Gelatoren (MBG) **164** und **165** gewählt, welche wegen ihrer außerordentlichen Gelierungseigenschaften bereits bei einer geringen Gelatorkonzentration auch als „Super-Gelatoren“ bezeichnet werden.^[294b] Die Synthese der beiden Verbindungen ist in Schema 4.9 gezeigt.

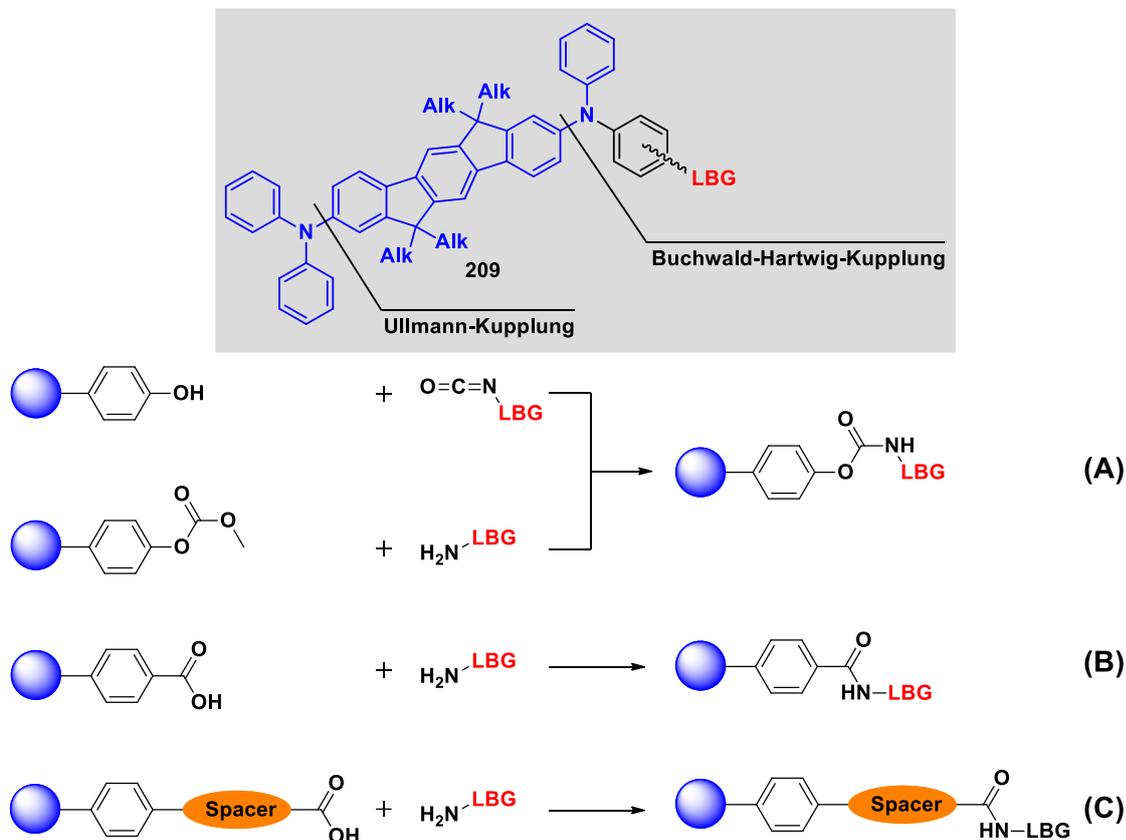


Schema 4.9: Synthese der D-Mannitol basierenden Gelatoren (MBG) **164**^[308] und **165**^[294b].

Die Darstellung des Aceton-Diketals **164** gelang in sehr guter Ausbeute mit zuvor geschmolzenem Zinkchlorid als Lewis-Säure in Aceton. Die Ausbeute bei der Darstellung des Cyclohexanon-Diketals **165** aus D-Mannitol **207** mit Cyclohexanondimethylketal **208** und *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA) als Katalysator war hingegen deutlich schlechter als bei der Synthese von **164**. Ursächlich ist die notwendige säulenchromatographische Aufreinigung in Kombination mit einer nachfolgenden Umkristallisation, wodurch schließlich das elementaranalysenreine Produkt **165** erhalten werden konnte.

4.2.2 Strategien zur kovalenten Anbindung von LBG an organische Funktionsmoleküle

Für die kovalente Anbindung des Gelators LBG **163** an ein Diphenylamin-substituiertes Tetraalkylindenofluoren **209** sind in Schema 4.10 mehrere mögliche Konzepte dargestellt.



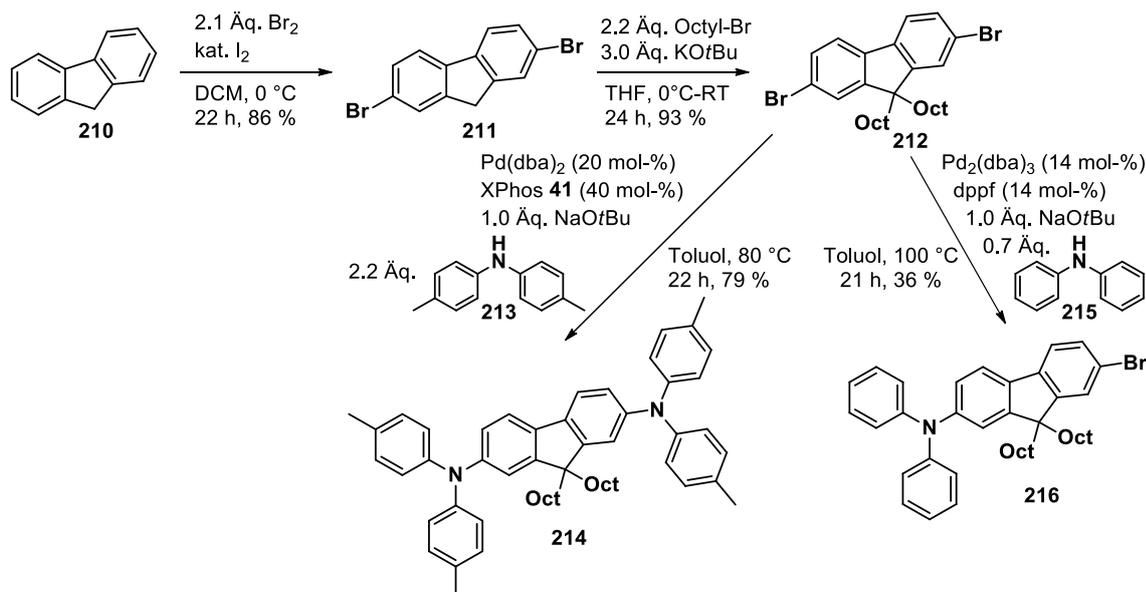
Schema 4.10: Strategien zur kovalenten Anbindung des L-Glutaminsäure basierenden Gelators (LBG) an ein unsymmetrisch Diphenylamin-substituiertes Tetraalkylindenofluoren **209**. **A:** Anbindung über eine Carbamoyl-Funktionalität; **B:** Verknüpfung über eine Amid-Funktionalität; **C:** Verknüpfung über eine Amid-Funktionalität mit einem zwischengeschalteten Spacer, um einen Abstand zwischen der Gelator- und der Funktionsmolekül-Einheit zu erhalten.

Mögliche Synthesewege zu einem dibromierten Indenofluoren wurden bereits in Abschnitt 2.3.4.1 dargestellt. Dieses kann mittels der BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung sukzessive mit verschiedenen Diphenylaminen funktionalisiert werden, um ein asymmetrisch substituiertes Indenofluoren **209** zu erhalten. Eine andere Möglichkeit ist die Herstellung eines auf der einen Seite iodierten und auf der anderen Seite bromierten Indenofluorens, womit zunächst mit großer Regioselektivität das Iodid durch eine ULLMANN-Kupplung und anschließend das Bromid durch eine BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung umgesetzt werden könnten. Da hierzu ein größerer Syntheseaufwand notwendig ist, werden zunächst Synthesemethoden zu den entsprechenden Fluoren-Derivaten entwickelt, welche nachfolgend auf die Indenofluorene übertragen werden sollen.

In Konzept **A** soll die Verknüpfung von LBG und dem Funktionsmolekül über eine Carbamoyl-Einheit stattfinden, um die Boc-Gruppe im ursprünglichen LBG zu imitieren, da diese möglicherweise für die Gelierung benötigt wird. Hierzu sind zwei Ansätze geplant. Einerseits soll das NH₂-LBG **206** in das entsprechende Isocyanat überführt werden, welches im Anschluss mit einer phenolischen OH-Gruppe des Funktionsmoleküls nebenproduktfrei in hoher Ausbeute zum Carbamat umgesetzt werden soll. Weiterhin kann das Funktionsmolekül mit einem Carbonat funktionalisiert werden, welches ebenfalls mit dem NH₂-LBG **206** zum Carbamat reagiert. In Ansatz **B** erfolgt die Verknüpfung über das NH₂-LBG **206** und einer Carboxyl-Einheit des Funktionsmoleküls, wodurch ein Amid erhalten wird. Der gleiche Ansatz wird in Konzept **C** verfolgt, wobei hier ein *Spacer* zwischen die Carboxyl-Funktionalität und das Funktionsmolekül eingebaut wird. Da dieses Konzept auch in der entsprechenden Literatur angewandt wird,^[8b, 298] wird vermutet, dass dieser Abstandhalter zwischen der LBG-Einheit und dem Funktionsmolekül möglicherweise einen wichtigen Faktor für gute Gelierungseigenschaften darstellt.

4.2.2.1 Synthese der Fluoren- und Indenofluoren-Funktionseinheiten als Grundkörper zur kovalenten Anbindung von LBG

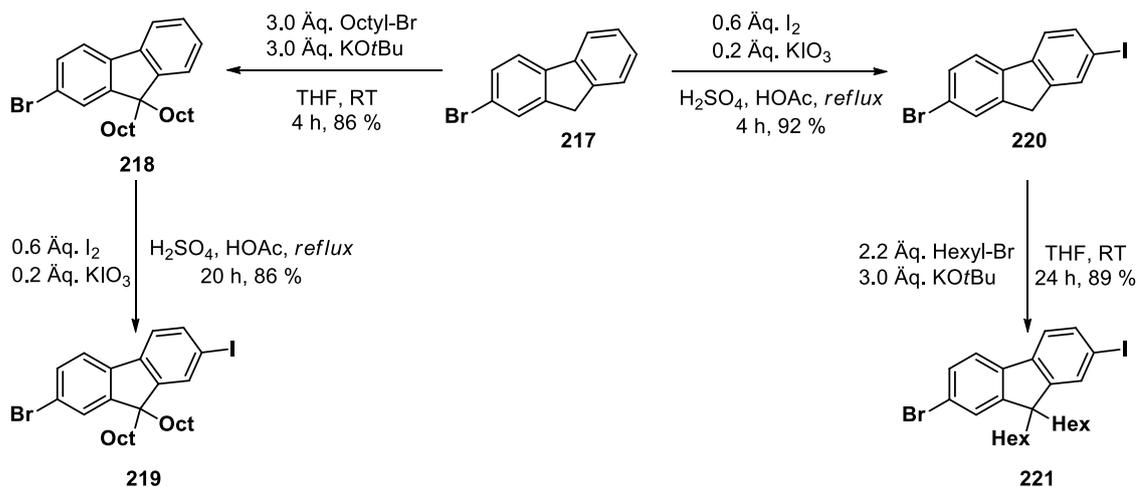
In diesem Abschnitt werden zunächst die Synthesewege der Fluoren- und Indenofluoreneinheiten dargestellt, welche als Grundkörper zur Anbindung von LBG basierenden Gelatoren dienen. Anhand eines Fluorens **210** wurden mögliche Synthesewege erprobt, um diese anschließend auf die synthetisch anspruchsvolleren Indenofluorene zu übertragen. In Schema 4.11 ist die Synthese des einfach Diphenylamin-substituierten Fluorens **216** sowie des zweifach DPA-substituierten Fluorens **214** gezeigt. Hierbei wurde zunächst das Fluoren mit elementarem Brom in den 2,7-Positionen dibromiert und anschließend das bromierte Fluoren **211** nach einer Methode von SETAYESH *et al.* mit Octylbromid alkyliert.^[309] Dieses wurde einerseits durch eine BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung mit Ditolylamin **213** zu dem Fluoren **214** umgesetzt, welches nach erfolgter säulen-chromatographischer Aufreinigung und Umkristallisation in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 79 % erhalten werden konnte. Die Verbindung **214** ist nicht ohne weiteres selektiv funktionalisierbar und wird als Beimischungssubstanz für Co-Gele mit LBG benötigt. Andererseits wurde das Dibromfluoren **212** mit Diphenylamin **215** zu dem monosubstituierten Fluoren **216** umgesetzt, welches nach dem gezeigten Syntheseweg nur in mäßiger Ausbeute zugänglich war.



Schema 4.11: Synthese eines zweifach Diphenylamin (DPA)-substituierten **214** und eines einfach DPA-substituierten Dialkyl-Fluorens **216**.

Zum einen wurden von dem Diphenylamin **215** nur 0.7 Äquivalente (Äq.) bezogen auf das Dibromfluoren **212** eingesetzt, um möglichst selektiv nur ein Bromid des Moleküls umzusetzen. Zum anderen hat sich bei der Reaktionsverfolgung mittels Dünnschichtchromatographie herausgestellt, dass offenbar das gebildete mono-DPA-Fluoren **216** schnell zu dem ungewünschten bifunktionalisierten Produkt weiterreagierte. Aus diesen Gründen konnte nur eine mäßige Ausbeute von 36 % (bezogen auf DPA 51 %) des Zielmoleküls **216** erhalten werden. Auch wenn sich das gewünschte Produkt **216** gut mittels Säulenchromatographie von dem erwähnten Nebenprodukt abtrennen ließ, wurde nach einem selektiveren und damit attraktiveren Weg zur mono-Diphenylamin-Substitution eines Fluorens gesucht, welches als Grundkörper für die kovalente Verknüpfung mit LBG dient.

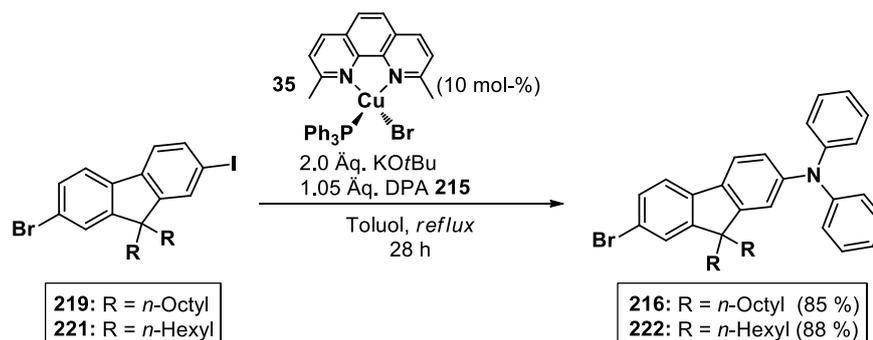
Für dieses Ziel wurden ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 2-Bromfluoren **217** die Alkyl-substituierten 2-Brom-7-iodfluorene **219** und **221** erzeugt (siehe Schema 4.12). Die unterschiedlich halogenierten Fluorene sollten sich deutlich besser für eine unsymmetrische Substitution mit Diphenylaminen eignen, wenn als erste Kupplungsreaktion die Kupferkatalysierte ULLMANN-Kupplung zum Einsatz kommt. Bei dieser werden bevorzugt Aryliodide als Substrat umgesetzt,^[310] weshalb eine möglichst selektive Umsetzung eines Iodids in Anwesenheit eines Bromids möglich sein sollte. Für diesen Zweck wurde zunächst das zweifach octylierte Brom-iodfluoren **219** synthetisiert.



Schema 4.12: Synthese alkylierter 2-Brom-7-iodfluoren-Derivate.

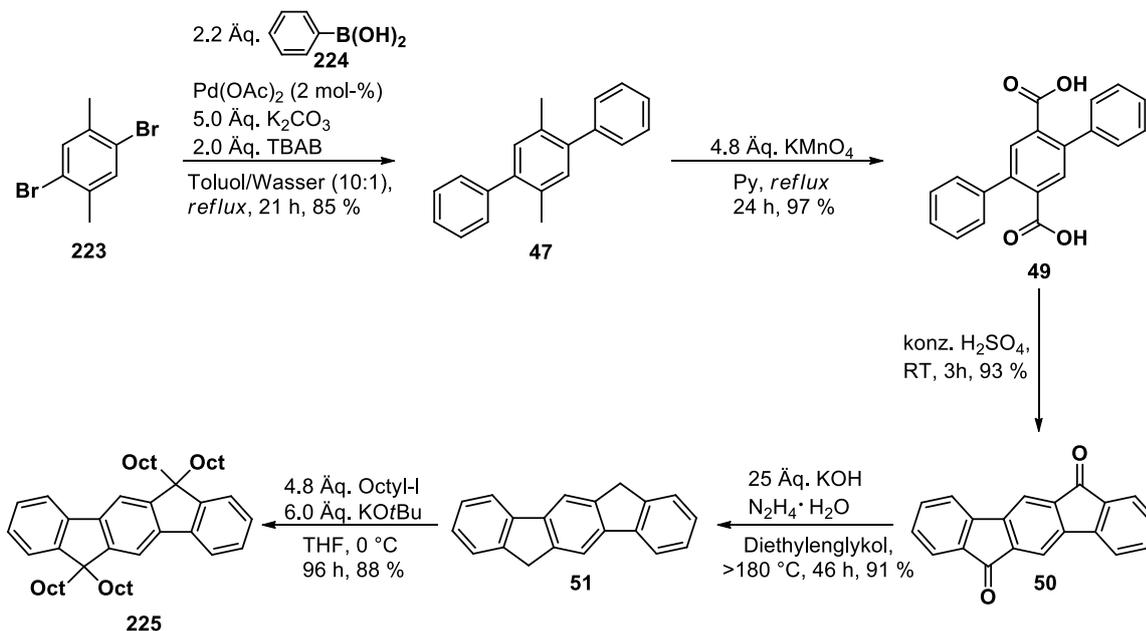
Im ersten Schritt erfolgte dabei die Alkylierung mit Octylbromid in Anwesenheit von Kalium-*tert.*-butanolat als Base mit einer Ausbeute von 86 %. Im zweiten Schritt wurde das octylierte Produkt **218** in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von PETERSON *et al.* in einer hohen Ausbeute von ebenfalls 86 % zu dem 2-Brom-7-iodfluoren-Derivat **219** umgesetzt.^[311] Im Rahmen der Synthesen hat sich herausgestellt, dass die octylierten Fluorene zur Bildung eines hochviskosen Öls neigen, welches sich nicht kristallisieren lässt. Aus diesem Grunde wurde im Laufe der Arbeit dazu übergegangen statt der Octyl-Gruppen Hexyl-Substituenten als löslichkeitsvermittelnde Gruppen einzuführen. Dazu wurde das 2-Bromfluoren **217** zunächst mit einer sehr hohen Ausbeute von 92 % (Lit.: 78 %)^[311] iodiert. Dies hat den Vorteil, dass die Zielverbindung **220** im Laufe der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert. Die anschließende Hexylierung gelang mit einer Ausbeute von 89 %, wobei das Produkt **221** zur Entfernung des überschüssigen Hexylbromids säulenchromatographisch aufgereinigt werden musste. Hierbei wurden farblose, nadelförmige Kristalle von **221** erhalten, welche einfacher zu handhaben sind als das zähflüssige Öl **219**. Diese Verbindungen wurden anschließend nach dem ULLMANN-Protokoll von GUJADHUR *et al.*^[167] mit dem Kupfer(I)-Neocuproin-Komplex **35** selektiv am Iodid mit Diphenylamin **215** umgesetzt (siehe Schema 4.13), wonach das Bromid für weitere Funktionalisierungen weiterhin zur Verfügung steht. Die einfach DPA-substituierten Alkylfluorene **216** und **222** konnten nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung in hohen Ausbeuten von 85 % (Octyl) beziehungsweise 88 % (Hexyl) erhalten werden. Zudem war mittels dünnschichtchromatographischer Reaktionsverfolgung nur ein einziger Produktspot zu erkennen, was dafürspricht, dass die Verbindungen **219** und **221** wie gewünscht selektiv am Iodid reagieren.

Somit ist diese Strategie im Rahmen dieser Arbeit die Methode der Wahl zur Darstellung unsymmetrisch DPA-substituierter Alkylfluorene.



Schema 4.13: Methode zur Darstellung einfach DPA-substituierter Alkylfluorene.

Analog der einseitig DPA-substituierten Fluorene **216** und **222** sollten die entsprechenden Indenofluorene synthetisiert werden, um die später dargestellten Strategien zur kovalenten Anbindung von LBG an Fluorene auf die Indenofluorene übertragen zu können. Die Synthese des Indenofluoren-Grundgerüsts **51** gelang gemäß der Darstellung der literaturbekannten Synthesen in Schema 2.5 in Abschnitt 2.3.4.1 (siehe nachfolgendes Schema 4.14).

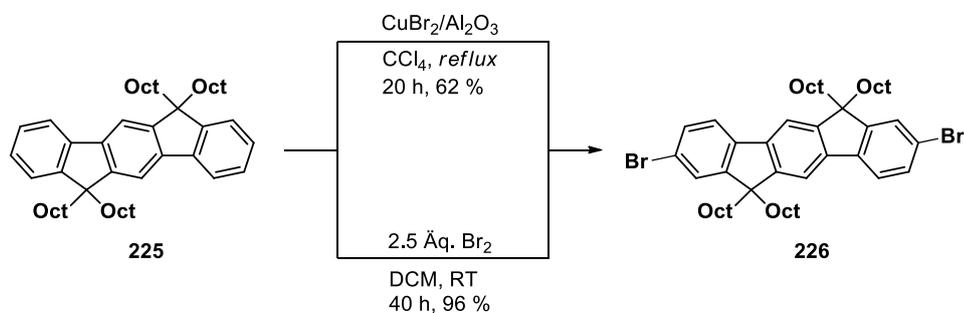


Schema 4.14: Fünfstufige Synthese des Tetraoctylierten Indenofluorens **224**, ausgehend von 2,5-Dibrom-*para*-Xylol **222**.

Als Ausgangssubstanz diente 2,5-Dibrom-*para*-xylol **223**, welches in einer doppelten SUZUKI-Kupplung mit Phenylboronsäure **224** zu dem Terphenyl **47** in einer hervorragenden Ausbeute von 85 % umgesetzt wurde.

Das so erhaltene Terphenyl **47** wurde nach einer Synthesevorschrift von CHARDONNENS *et al.* mit Kaliumpermanganat mit einer Ausbeute von 97 % (Lit.: 92 %) zur Disäure **49** oxidiert.^[178] Anschließend erfolgte ein doppelter Ringschluss durch eine säurekatalysierte FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung zu dem tiefvioletten Diketon **50** mit einer Ausbeute von 93 % (Lit.: 90 %)^[178]. Das Diketon **50** wurde wiederum durch eine WOLFF-KISHNER-Reduktion unter harschen Bedingungen zu dem Indenofluoren **51** mit einer Ausbeute von 91 % (Lit.: 91 %)^[177] umgesetzt. Die Gesamtausbeute der Reaktion von dem Dibromxylool **223** zu dem Indenofluoren **51** beträgt somit über vier Stufen 61 %, wobei alle Stufen mit einer der Literatur vergleichbaren oder besseren Ausbeute durchgeführt werden konnten. Jedoch hat diese Route den entscheidenden Nachteil, dass das Indenofluoren **51** wegen der harschen Bedingungen in Kombination mit dem relativ großen benötigten Lösungsmittelvolumen nicht in größerem Maßstab (> 10 g) zugänglich ist. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Indenofluoren-Grundkörpers **51** wurde dieser nachfolgend nach einer Patentvorschrift^[312] von BUESING mit Octyliodid mit einer Ausbeute von 88 % zu der tetraoctylierten Spezies **225** umgewandelt, welche sich durch eine einfache Umkristallisation aus Ethanol aufreinigen ließ und plättchenförmige Kristalle bildete.

Das so erhaltene tetraoctylierte Indenofluoren **225** sollte anschließend zur Ermöglichung der weiteren Funktionalisierung analog der Fluorene selektiv in den 2,8-Positionen bromiert werden. Um dies zu erreichen gibt es zwei mögliche Methoden. Zum einen die Bromierung mit elementarem Brom bei Raumtemperatur und zum anderen die Bromierung mit dem CuBr₂/Aluminiumoxid-System nach KODOMARI *et al.*^[313] (siehe Schema 4.15). Bei der letztgenannten Methode konnten Fluorene selektiv in 2,7-Position dibromiert werden, was durch SETAYESH auch auf die selektive Bromierung in den 2,8-Positionen von Indenofluoren übertragen werden konnte.^[309]



Schema 4.15: Regioselektive Bromierung von Tetraoctyl-Indenofluoren **225** in den 2,8-Positionen und Vergleich der Bromierungsmethoden mit CuBr₂/Al₂O₃ beziehungsweise elementarem Brom.

Das Dibrom-Indenofluoren **226** konnte durch Anwendung beider Methoden in hoher Reinheit erhalten werden, wobei die Ausbeute der Bromierung mit elementarem Brom in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit 96 % deutlich höher ist als jene der Bromierung mit dem $\text{CuBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System, welche bei 62 % liegt. Zusätzlich wird bei der Bromierung mit elementarem Brom nicht das stark krebserregende Tetrachlormethan als Lösungsmittel benötigt, weshalb in dieser Arbeit diese Bromierungsmethode den bevorzugten Weg darstellt. Zur Verifizierung der Regioselektivität der Bromierung diente einerseits der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit den entsprechenden Literaturspektren^[180], welche sich als übereinstimmend erwiesen haben. Andererseits hat SCHNELLBÄCHER in seiner Dissertation im Arbeitskreis REGGELIN mit einem 1,1-ADEQUATE-NMR-Experiment als Schlüsselschritt die selektive Bromierung der 2,8-Positionen nachgewiesen (siehe Abbildung 4.1),^[235b] da die Daten der HSQC- und HMBC-Spektrensätze für eine eindeutige Zuordnung nicht ausreichen. Hierbei hat SCHNELLBÄCHER zunächst die chemische Verschiebung des Protons H_A des bromierten *mixed*-Indenofluorens (MIF) **227** durch die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung von H_A mit C_B im HMBC-Spektrum bestimmt. Im 1,1-ADEQUATE-Spektrum konnte nachfolgend die Bromierung von C_C durch die $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung von H_A mit C_C belegt werden, wobei die chemische Verschiebung von C_C zuvor bestimmt wurde.

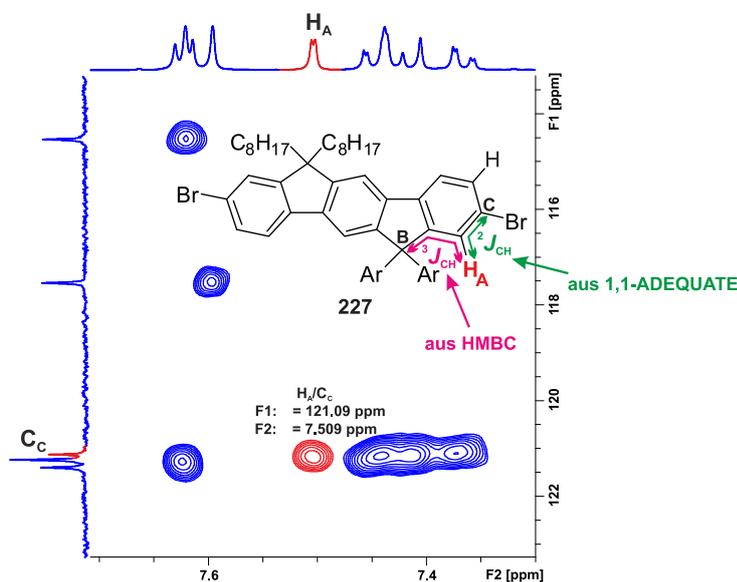
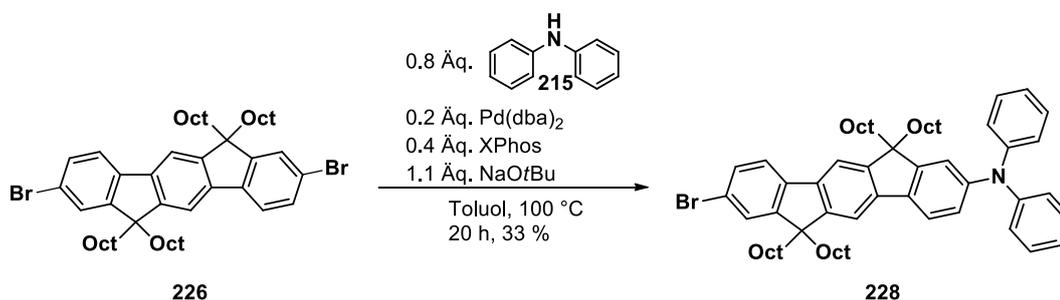


Abbildung 4.1: 1,1-ADEQUATE-Spektrum aus der Dissertation von SCHNELLBÄCHER^[235b] zur Verifizierung der regioselektiven Bromierung eines Indenofluorens in den 2,8-Positionen.

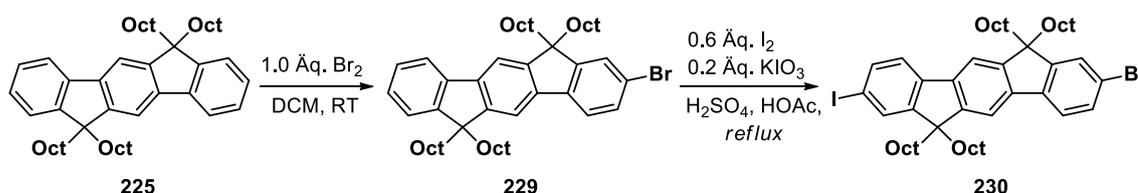
Da die anschließende einseitige DPA-Funktionalisierung des Dibromindenofluorens **226** zu dem gewünschten Produkt **228** wie schon bei den Fluorenen nur in einer mäßigen Ausbeute von 33 % gelang (siehe Schema 4.16), wurde auch bei den Indenofluorenen versucht, diese erst zu bromieren und anschließend zu iodieren.

Dies würde die Anwendung der für die Fluorene entwickelten konsekutiven ULLMANN-
BUCHWALD-Strategie zur unsymmetrischen DPA-Substitution auch bei den Indenofluorenen
ermöglichen.



Schema 4.16: Einseitige DPA-Funktionalisierung eines 2,8-Dibromindenofluorens **226** unter Bildung des
Zielprodukts **228**.

Demgemäß wurde zunächst versucht, das Tetraoctyl-Indenofluoren **225** einseitig zu
bromieren, um anschließend die Iodierung durchzuführen (siehe Schema 4.17).



Schema 4.17: Versuch der aufeinanderfolgenden Bromierung und Iodierung des Tetraoctyl-Indenofluorens
225 zu dem 2-Brom-8-Iod-Indenofluoren **230**.

Bei der dünnschichtchromatographischen Reaktionsverfolgung der Bromierung fiel auf, dass
das Edukt **225** mit 1.0 Äquivalenten an Brom nicht vollständig umgesetzt werden konnte,
aber zwei sich überlappende Produktpots zu erkennen waren. Dies deutet auf die Bildung des
mono- sowie di-bromierten Produkts hin. Da sich diese weder durch Umkristallisation noch
durch eine säulenchromatographische Aufreinigung trennen ließen, wurde versucht das
Rohgemisch von **229** weiter zu iodieren. Das iodierte Produkt **230** wurde anschließend
säulenchromatographisch und via Umkristallisation aufgereinigt, wobei auf dem
Dünnschichtchromatogramm nur ein Produktpot zu beobachten war. Jedoch zeigte die
massenspektrometrische Analyse des Produktgemischs der Reaktion zu **230** die Bildung
verschiedenartig halogener Spezies (siehe Abbildung 4.2). Der Hauptbestandteil ist zwar
das Wunschprodukt **230** (grün), jedoch enthält dieses die zweifach iodierten und bromierten
(rot) Verbindungen, sowie das einfach bromierte (blau) und einfach iodierte Produkt, welche
sich nicht abtrennen ließen.

Dementsprechend ist die unterschiedliche Halogenierung eines Indenofluorens auf diesem Wege nicht erfolgreich und zielführend, weshalb diesbezüglich nach einem anderen Weg gesucht werden musste.

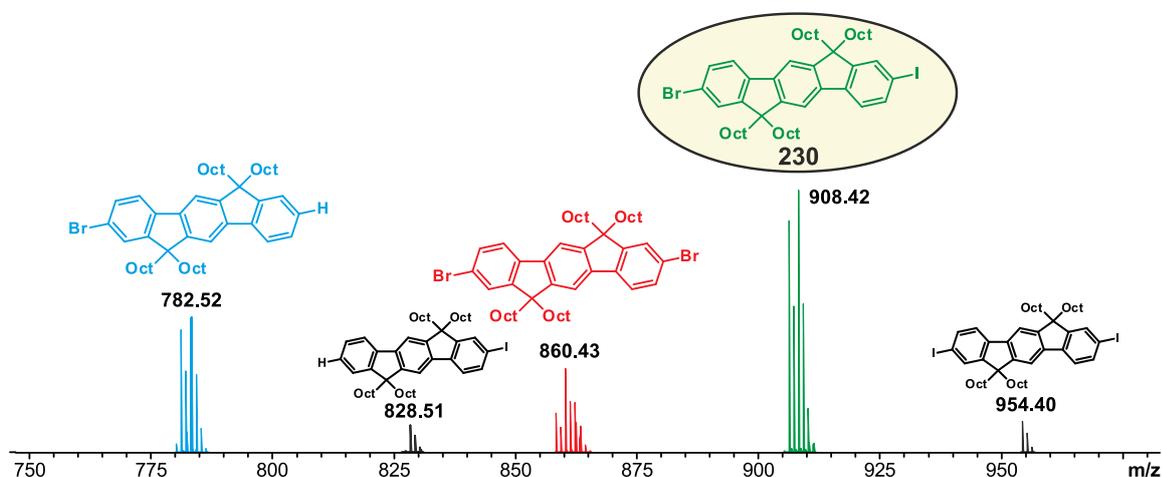
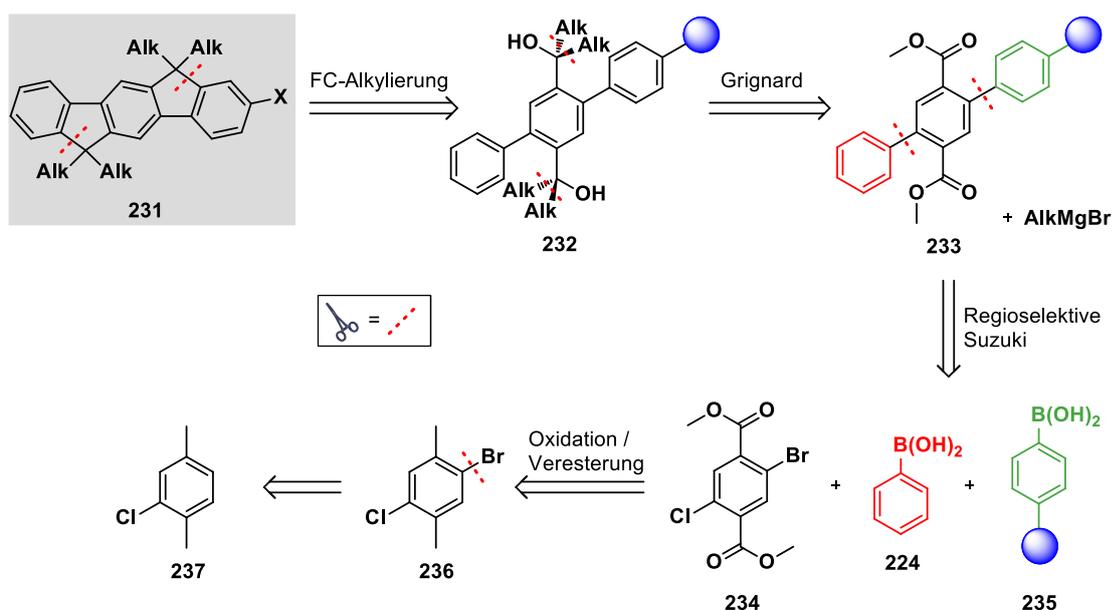


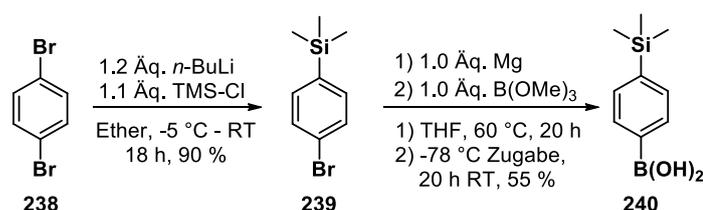
Abbildung 4.2: Massenspektrometrische Analyse (APCI-MS) des Produktgemischs bei der erprobten aufeinanderfolgenden Bromierung beziehungsweise Iodierung eines Tetraalkyl-Indenofluorens.

In Schema 4.18 ist ein retrosynthetisches Konzept zur Darstellung eines mono-halogenierten Tetraalkyl-Indenofluorens **231** dargestellt, bei welchem die Desymmetrisierung schon zu Beginn der Syntheseroute durchgeführt wird. Dabei werden ineffiziente Stufen möglichst am Anfang der Route bearbeitet, da diese Verbindungen noch in größerem Maßstab aus kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffen zugänglich sind.



Schema 4.18: Retrosynthetische Darstellung der entwickelten Syntheseroute zu einem selektiv mono-halogenierten Indenofluoren **231**. Die blaue Kugel stellt eine leicht durch ein Halogen austauschbare Funktionalität dar, da ein weiteres Halogenid ebenfalls in der Suzuki-Kupplung als Substrat dienen und reagieren würde. X = I, Br.

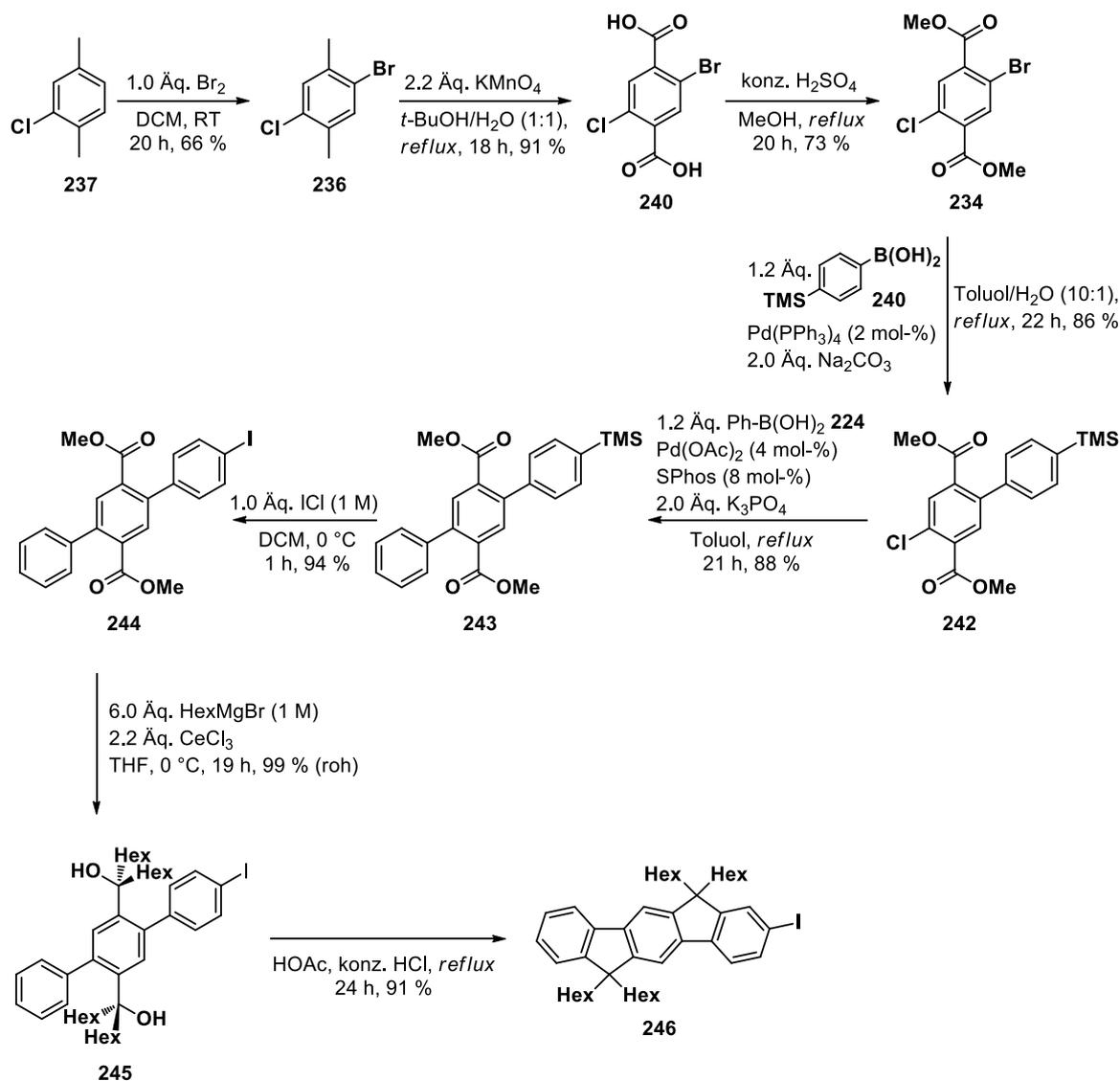
Die gezeigte retrosynthetische Zerlegung erfolgte in Anlehnung an die Synthese von symmetrisch zweifach-Diphenylamin substituierten Indenofluorenen nach PHAM *et al.*^[179] Dabei wurde die Alkylierung ebenfalls durch einen doppelten nucleophilen Angriff eines Alkyl-Grignard-Reagenzes an einen Carbonsäureester **233** bewerkstelligt, wonach der säurekatalysierte Ringschluss der tertiären Alkohole in Verbindung **232** zu einem der Zielverbindung **231** analogen Indenofluoren erfolgte. Dieses Konzept hat den Vorteil, dass die Alkylindenofluorene auf der einen Seite in größeren Mengen synthetisierbar sind und dass auf der anderen Seite eine unvollständige Alkylierung vermieden wird. Somit werden durch die Anwendung dieser Methode die sogenannten effizienzvermindernden Keton-Defekte vermieden, welche typisch für Alkylfluorene und –Indenofluorene sind.^[314] Die Gruppe um PHAM hat das Konzept für die Synthese symmetrisch 2,8-substituierter Indenofluorene entwickelt, wohingegen dieses im Rahmen dieser Arbeit auf die Synthese asymmetrisch 2,8-substituierter Indenofluorene übertragen wurde und hierfür einen neuartigen und zielgerichteten Ansatz darstellt. In der hier beschriebenen Methode tragen der tertiäre Alkohol **232** und der Diester **233** einen Platzhalter (blau), welcher einfach durch ein gewünschtes Halogen substituierbar sein sollte. Hierfür bietet sich beispielsweise eine Trimethylsilyl-Gruppe (TMS-Gruppe) an, welche leicht durch Brom oder Iod austauschbar ist.^[315] Das Diester-funktionalisierte Terphenyl **233** kann wiederum auf den 2-Brom-5-chlorterephthalsäureester **234** und die beiden Boronsäuren **224** und **235** zurückgeführt werden, wobei die Boronsäure **235** den Platzhalter für das Halogenid trägt und für diesen Zweck eigens hergestellt werden muss. In Syntheserichtung können die beiden erforderlichen Suzuki-Kupplungen regioselektiv zuerst am Brom und nachfolgend am Chlor durchgeführt werden, da diesbezüglich Bromide deutlich reaktiver sind. Der benötigte Diester **234** kann ferner aus dem Brom-chlorxylo **236** generiert werden, wobei der eigentliche Schritt der Desymmetrisierung durch die Bromierung der Ausgangsverbindung 2-Chlor-*para*-xylo **237** in der ersten Synthesestufe erfolgen soll. Als Platzhalter für ein Halogenid wurde, wie oben beschrieben, die TMS-Gruppe ausgewählt, weshalb zunächst die 4-Trimethylsilylphenylboronsäure **240** ausgehend von 1,4-Dibrombenzol **238** hergestellt werden musste (siehe Schema 4.19).



Schema 4.19: Synthese von 4-Trimethylsilylphenylboronsäure **240**.

Zunächst wurde 1,4-Dibrombenzol **238** einfach lithiiert und die erzeugte Aryllithium-Spezies mit TMS-Chlorid abgefangen, wodurch das TMS-Arylbromid nach erfolgter Vakuumdestillation in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 90 % erhalten werden konnte. Anschließend wurde die TMS-Phenylboronsäure **240** nach einem Standard-GRIGNARD-Protokoll mit Trimethylborat in einer Ausbeute von 55 % erhalten, womit über zwei Stufen eine Gesamtausbeute von 49 % (Lit.: 37 %)^[316] erzielt werden konnte. Die TMS-Phenylboronsäure **240** ließ sich aus *n*-Hexan umkristallisieren, wonach keinerlei Verunreinigungen im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten waren.

Infolgedessen wurde die Synthese des mono-iodierten Hexyl-Indenofluorens **246**, ausgehend von 2-Chlor-*para*-xylyl **237**, durchgeführt (siehe Schema 4.20).



Schema 4.20: Darstellung der achtstufigen Synthese des mono-iodierten Hexyl-Indenofluorens **246** aus 2-Chlor-*para*-xylyl **237** als neuartiges Konzept zur Synthese unsymmetrisch-substituierter Tetraalkyl-Indenofluorene.

Hierzu wurde das Chlor-*para*-xylol **237** mit elementarem Brom zu dem Brom-chlorxylol **236** umgesetzt, wonach eine Kaliumpermanganat-vermittelte Oxidation zur 2-Brom-5-chlorterephthalsäure **241** und die Veresterung dieser zum Methylester **234** folgten. Die Gesamtausbeute dieser drei Stufen betrug zwar nur 44 %, jedoch ließen sich die Substanzen allesamt einfach mittels Umkristallisation aufreinigen und können somit auch im großen Maßstab (100 g) produziert werden. Anschließend reagierte der Diester **234** unter gewöhnlichen Suzuki-Bedingungen selektiv am Bromid, mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator und TMS-Phenylboronsäure **240** als Kupplungspartner mit einer Ausbeute von 86 % zu dem Biphenyl-Derivat **242**. Dieses wurde unter dem Einfluss eines besonders aktiven Katalysatorsystems für den Umsatz von Arylchloriden nach MOLANDER,^[317] bestehend aus Palladium(II)-acetat und dem Liganden SPhos, zu dem TMS-funktionalisierten Terphenyl-Diester **233** umgesetzt. Die dabei erzielte Ausbeute von 88 % ist hinsichtlich der Verwendung eines Arylchlorids als Substrat bemerkenswert.

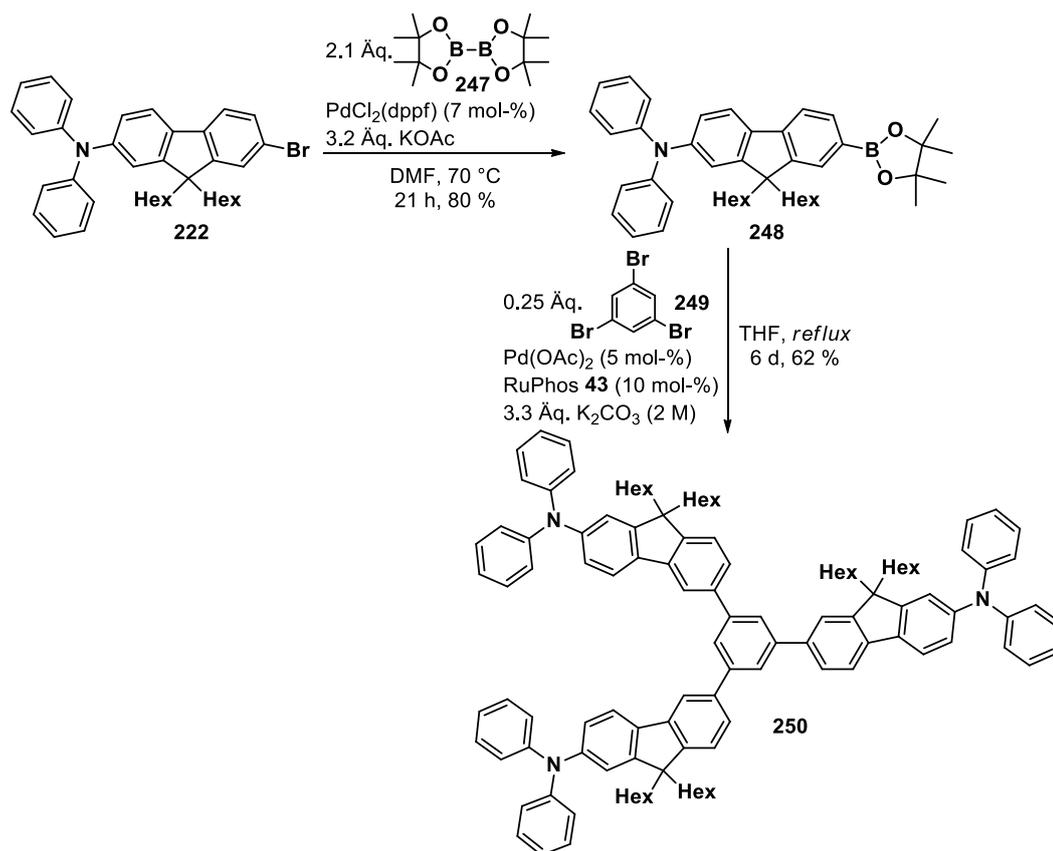
Daraufhin wurde die TMS-Gruppe unter Einwirkung von Iodmonochlorid unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur vollständig durch Iod substituiert und nach erfolgter Umkristallisation eine Ausbeute von 94 % des iodierten Terphenyls **244** generiert. Dieses wurde mit einem Überschuss an Hexylmagnesiumbromid und der Lewis-Säure Cer(III)-chlorid als Katalysator zu dem tertiären Alkohol **245** umgesetzt, wobei dieser in dem darauffolgenden Ringschluss als Rohsubstanz eingesetzt worden ist. Der Ringschluss fand unter stark sauren Bedingungen mit einer Ausbeute von 91 % statt, wobei das Produkt **246** nach erfolgter Aufreinigung mittels Säulenchromatographie und durch Umkristallisation als elementaranalysenreine farblose, kristalline Substanz erhalten werden konnte.

Wenngleich die Gesamtausbeute der Reaktionssequenz über acht Stufen bei nur 42 % lag, ist dieses neuartige Konzept nach Meinung des Autors im Vergleich zur klassischen Tetraalkyl-Indenofluoren-Synthese aus Schema 4.14 nach CHARDONNENS^[178] sowie EBEL und DEUSCHEL^[177] die geeignetste Methode zur Synthese von unsymmetrisch DPA-substituierten Indenofluorenen. Zum einen zeigen die so erzeugten Verbindungen keine Fluorenon-Defekte und sind insbesondere in größerem Maßstab zugänglich.^[179] Zum anderen liegt die Gesamtausbeute zwar nur bei 42 % und ist somit kleiner als die Ausbeute von 61 % bei der klassischen Indenofluoren-Synthese. Wird jedoch die Ausbeute von **246** erst ab dem Diester **234** bestimmt, so liegt diese mit einem Wert von 64 % in einem ähnlichen Bereich.

Für diesen Vergleich spricht, dass die Stufen bis zum Diester **234** im großen Maßstab, verbunden mit einer simplen Aufreinigung via Umkristallisation, durchführbar sind. Darüber hinaus sollte die anschließende Bromierung entsprechend des nicht halogenierten Indenofluorens **225** mit einer Ausbeute von größer als 90 % machbar sein. Die anschließende ULLMANN-Kupplung sollte im Anschluss ebenso selektiv und mit einer ergiebigen Ausbeute ablaufen, wie es für die Fluorene gezeigt werden konnte. Dies stellt den Hauptvorteil gegenüber der einseitigen BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung des Tetraalkyl-Indenofluorens **226** mit einem Diphenylamin dar, bei welcher eine geringe Ausbeute von 31 % erreicht werden konnte. Dementsprechend wird die hier neu entwickelte Methode nicht nur den Arbeitsaufwand vermindern, sondern auch letztlich eine verbesserte Gesamtausbeute ermöglichen, da die ULLMANN-Kupplungen mit einem Iodfluoren Ausbeuten von größer als 85 % generieren konnten (siehe Schema 4.13).

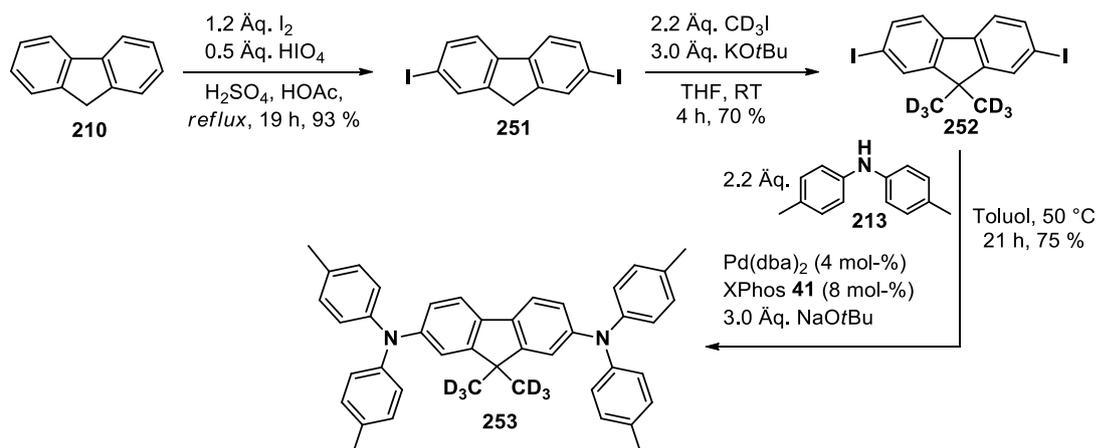
4.2.2.2 Synthese weiterer Funktionsmoleküle zur Charakterisierung von Organogelen

Nachfolgend wird die Synthese zweier Funktionsmoleküle beschrieben, die in späteren Untersuchungen von mit LBG erzeugten Co-Organogelen als Beimischungssubstanz dienen sollen. Die dendrimere Verbindung **250** wird als Co-Substanz für ein LBG-Co-Gel benötigt, um zu überprüfen, ob der sterische Anspruch einen Einfluss auf die Gelierungseigenschaften solcher Co-Gele hat und somit die Gelierungsfähigkeit für diverse gängige Funktionsmaterialien zu gewährleisten. Darüber hinaus sind insbesondere im Kern planare Dendrimersstrukturen, wie Verbindung **250**, in Verbindung mit Organogelen interessant, da möglicherweise beim Trocknen der vergelten Funktionsschicht eine Vorzugsorientierung des Funktionsmaterials mit einer verbesserten Performance erzielt werden kann.^[299] Dies konnte bereits für Funktionsmaterialien in discotisch-flüssigkristallinen Phasen nachgewiesen werden, was eine ähnliche Situation widerspiegelt.^[318] In Schema 4.21 ist die Synthese des dendrimeren Fluoren-basierten Lochleiters **250** veranschaulicht. Zunächst wurde das bereits beschriebene einseitig DPA-substituierte Brom-fluoren **222** in einer sogenannten MIYAURA-Borylierung^[319] zu dem Boronsäure-Pinakolester **248** in guter Ausbeute umgesetzt. Dieser konnte sodann in einer dreifachen SUZUKI-Kupplung mit einem sehr effizienten Katalysatorsystem nach DREHER *et al.*,^[317] bestehend aus Palladium(II)-acetat und RuPhos, mit 1,3,5-Tribrombenzol **249** umgesetzt werden. Es konnte eine Ausbeute von 62 % erzielt werden, wobei die Ausbeute für eine einzige C-C-Bindungsknüpfung bei 85 % lag. Die Reinheit der Substanz konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.



Schema 4.21: Synthese eines im Kern planaren, dendrimeren Lochleiters **250**.

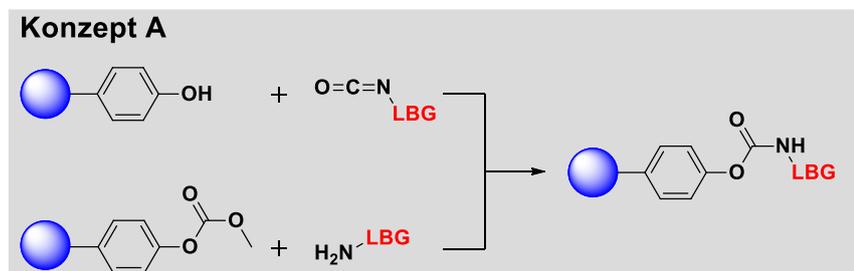
Weiterhin sollte ein einfach synthetisierbares, deuteriertes Funktionsmaterial hergestellt werden, um mittels ortsaufgelöster $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie einen Eindruck vom Vermischungs- bzw. Diffusionsverhalten übereinanderliegender mit LBG vergelter Schichten zu erhalten. Für diesen Zweck wurde das zweifach CD_3 -substituierte Fluoren **253** als Beimischungssubstanz für ein Co-Gel gewählt und wie nachfolgend beschrieben synthetisiert (siehe Schema 4.22). Im ersten Schritt wurde Fluoren **220** in den 2,7-Positionen nach einer Standardmethode iodiert. Das in hoher Ausbeute erhaltene Diiodid **251** wurde anschließend mit deuteriertem Methyljodid alkyliert. Das so synthetisierte deuterierte Fluoren **252** konnte abschließend an den iodierten 2,7-Positionen mit Ditolyllamin **213** in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 75 % zu dem deuterierten Lochleitungsmaterial **253** umgesetzt werden. Das Produkt konnte via säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließender Umkristallisation gemäß dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in hoher Reinheit erhalten werden.



Schema 4.22: Synthese eines deuterierten Fluoren-Derivats **253**.

4.2.2.3 Experimente zur kovalenten Verknüpfung von LBG mit organischen Halbleitermaterialien

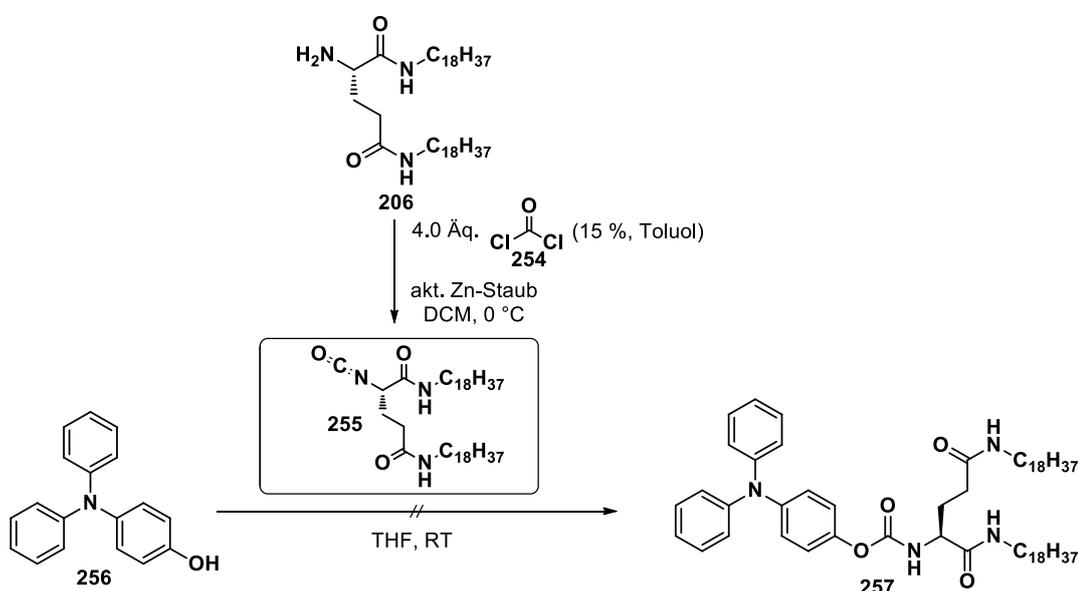
Zur kovalenten Verknüpfung von LBG mit einem Funktionsmaterial (blau) wurde zunächst das beschriebene Konzept A experimentell bearbeitet, bei welchem die Anbindung über eine Carbamoyl-Funktionalität erfolgen soll (siehe Schema 4.23). Diese könnte die entsprechende Carbamat-Einheit des ursprünglichen Organogelators LBG **163** imitieren, da zunächst angenommen wurde, dass diese essentiell für die Gelierungsfähigkeit von LBG ist.



Schema 4.23: **Konzept A:** Kovalente LBG-Funktionsmaterial-Verknüpfung über eine Carbamoyl-Einheit. Die blaue Kugel steht stellvertretend für ein Fluoren- oder Indenofluoren-basiertes Funktionsmaterial.

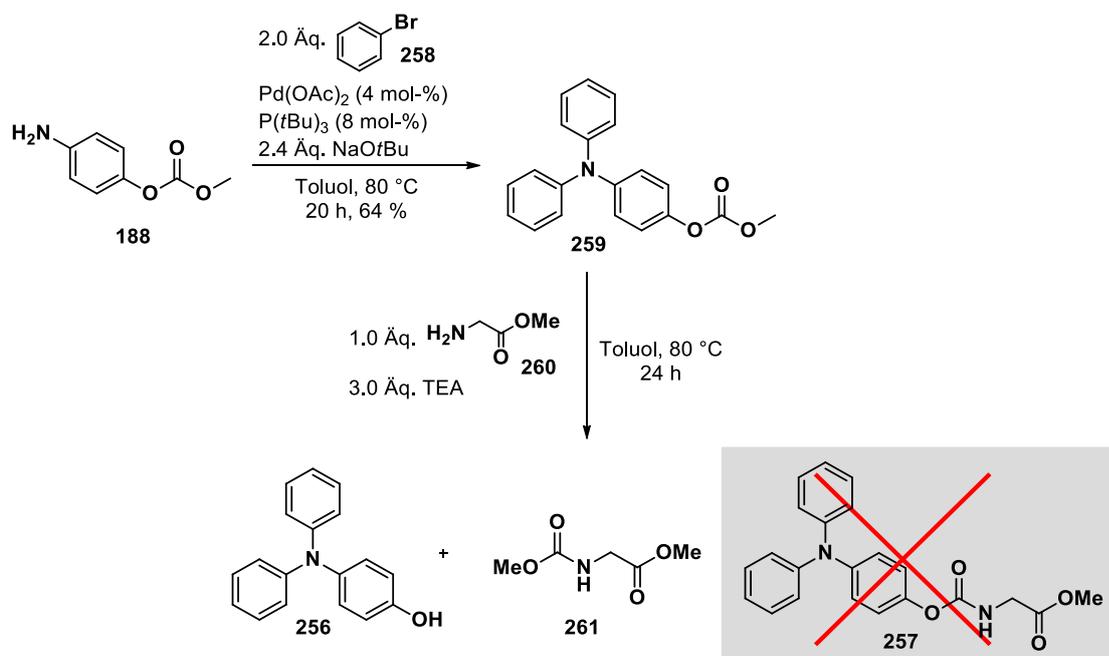
Diesbezüglich wurde anfänglich versucht, das LBG-Isocyanat **255** aus dem Amino-LBG **206** nach einer für Aminosäuren entwickelten Synthesevorschrift von NARENDRA *et al.* mit Phosgen **254** und aktiviertem Zinkstaub herzustellen (siehe Schema 4.24).^[320] Dabei konnte dünnschichtchromatographisch die Bildung eines Produkts festgestellt werden, allerdings wurde das eingesetzte Amino-LBG **206** nicht vollständig umgesetzt. Ursächlich ist vermutlich die schlechte Löslichkeit von Verbindung **206** bei 0 °C, welche sich erst bei erhöhter Temperatur merklich verbessert.

Wird die Reaktion jedoch bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt, so ist die Entstehung zahlreicher Produkte mittels Dünnschichtchromatographie (DC) zu beobachten. Da das Isocyanat instabil ist, kann dieses auch nicht mit den gängigen Methoden aufgereinigt werden. Aus diesen Gründen wurde versucht, das LBG-Isocyanat-Rohprodukt **255** in einer Testreaktion mit dem OH-funktionalisierten Triphenylamin-Derivat **256** als Muster-Verbindung umzusetzen. Hierbei war wieder die schlechte Löslichkeit des LBG-Derivats **255** problematisch, weshalb die Reaktionsmischung bis zum Erhalt einer klaren Lösung auf eine Temperatur von 50 °C erhitzt wurde. Mittels DC konnte dabei jedoch wiederum die Bildung zahlreicher Nebenprodukte beobachtet werden, weshalb diese Syntheseroute verworfen werden musste.



Schema 4.24: Versuche zur Herstellung des LBG-Isocyanats **255** zum Einsatz in einer Testreaktion mit dem phenolischen Triphenylamin **256**, um die kovalent verknüpfte LBG-Funktionsmolekül-Einheit **257** zu erzeugen.

Um die Verknüpfung doch noch über eine Carbamoyl-Einheit zu bewerkstelligen, wurde versucht, dies über das in hoher Reinheit vorliegende Amino-LBG **206** zu realisieren, in dem dieses mit einer Carbonat-Einheit am Funktionsmolekül reagiert. Auch für diesen Fall wurde eine synthetisch wenig aufwendige Testreaktion entworfen, welche die spätere Verknüpfung mit dem entsprechenden Funktionsmolekül imitieren sollte (siehe Schema 4.25). Dafür wurde das Carbonat-funktionalisierte Anilin **188** mit Brombenzol **258** zu dem Carbonat-tragendem Triphenylamin **259** umgesetzt, woraufhin dieses mit dem kostengünstigen Glycin-Methylester **260** als einfache Aminosäurekomponente zu dem Carbamat reagieren sollte.



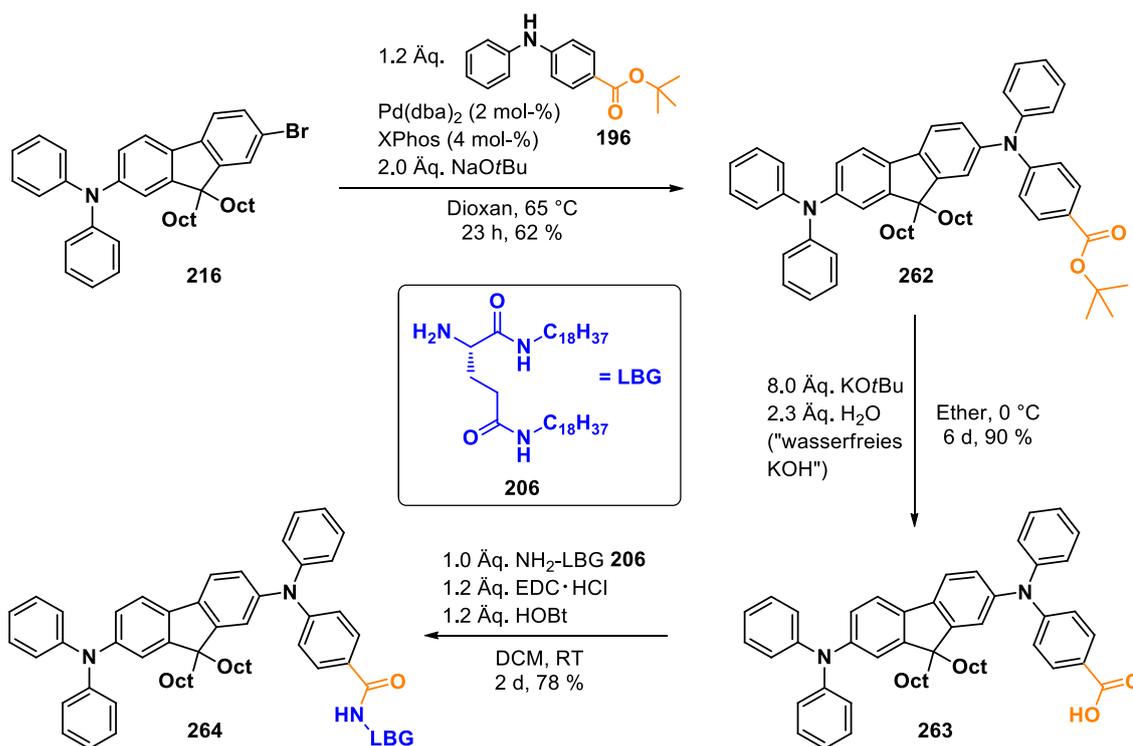
Schema 4.25: Testreaktion zur kovalenten Verknüpfung einer Aminosäure **260** mit einem Aryl-Carbonat **259** unter Ausbildung einer Carbamat-Gruppe.

Bei der Reaktion des Triarylaminocarbonats **259** mit dem Glycin-Methylester **260** hat sich herausgestellt, dass beim Angriff desamins nicht wie gewünscht eine Methoxygruppe als Abgangsgruppe das Carbonat verlässt, was zur Bildung der Zielverbindung **257** geführt hätte. Stattdessen wird ein Phenolat abgespalten, so dass nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Triphenylamin **256** und das *N*-Methylcarbonat des Glycins **261** in hoher Reinheit erhalten werden konnten. Durch diese Erkenntnisse wurden die Anknüpfungsstrategien von LBG an ein Funktionsmolekül über eine Carbamoyl-Einheit verworfen und es wurde dazu übergegangen, dies über eine Amid-Gruppe zu bewerkstelligen (siehe Schema 4.26).



Schema 4.26: Konzept B: Kovalente LBG-Funktionsmaterial-Verknüpfung über eine Amid-Einheit. Die blaue Kugel steht stellvertretend für ein Fluoren- oder Indenofluoren-basiertes Funktionsmaterial.

Anhand des Konzepts B ist ersichtlich, dass das entsprechende Fluoren hierfür mit einer Carboxyl-Gruppe funktionalisiert werden muss, um zusammen mit Amino-LBG **206** eine Amid-Bindung generieren zu können (siehe Schema 4.27).



Schema 4.27: Synthese eines LBG-tragenden DPA-Fluorens **264**.

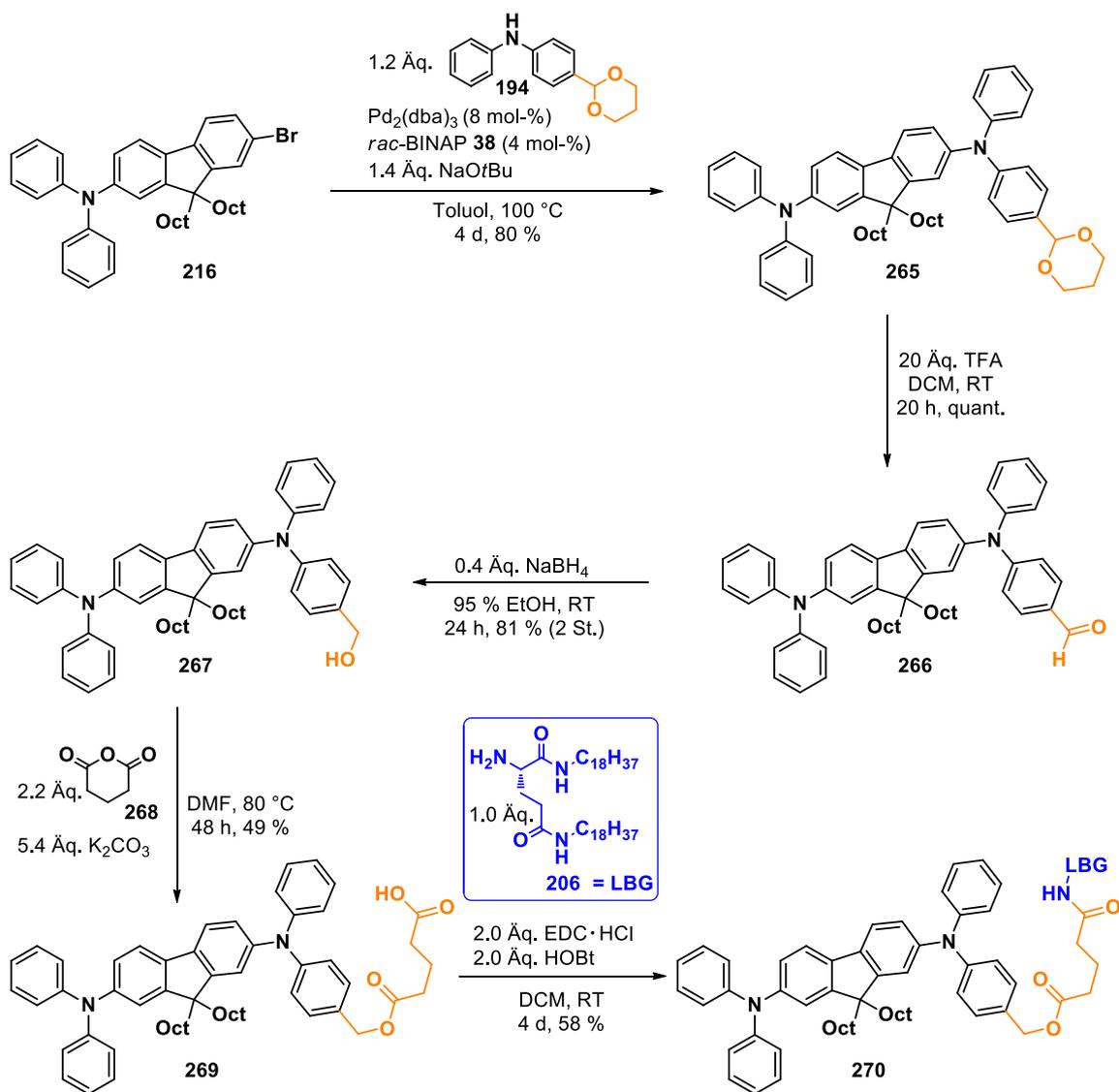
Diesbezüglich wurde zunächst der bekannte Fluoren-Baustein **216** mit dem 4-Carboxy-*tert*-butylester-DPA **196** zu **262** mit einer Ausbeute von 62 % umgesetzt. Zuvor wurde bereits versucht, anstatt des *tert*-Butylesters den entsprechenden Methylester zu verwenden. Da dieser nicht mit der für BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungen leistungsfähigsten Base Natrium-*tert*-butanolat kompatibel ist,^[163] wurde das zu dem DPA **196** analoge Methylester-Derivat **193** unter Verwendung der milden Base Cäsiumcarbonat hergestellt (siehe Tabelle 4.1, S. 89). Dieses ließ sich zwar mit einer Ausbeute von 57 % erhalten, allerdings konnte bei der nachfolgenden C-N-Kupplung des 4-Carboxymethylester-DPA **193** mit dem Bromfluoren **216** unter Verwendung von Cäsiumcarbonat nur ein mäßiger Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie festgestellt werden. Im Gegensatz dazu ist der *tert*-Butylester mit dem Einsatz von Natrium-*tert*-butanolat bei der BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung zu Verbindung **262** kompatibel, so dass diese auf diesem Wege erfolgreich generiert werden konnte. Im Anschluss wurde der *tert*-Butylester **262** nach einer Methode von GASSMANN und SCHENK mit *in situ* erzeugtem „wasserfreiem“ Kaliumhydroxid in hoher Ausbeute zu der freien Fluoren-DPA-Carbonsäure **263** verseift,^[321] welche erfolgreich im Rahmen einer Amid-Kupplung unter Verwendung von 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) und 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt) mit Amino-LBG **206** kovalent verknüpft werden konnte. Die Ausbeute der Reaktion lag nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung bei 78 %.

Der erhaltene Funktionsmolekül-Gelator-Hybrid **264** konnte bedauerlicherweise keine gängigen organischen Lösungsmittel vergelen, weshalb der Schluss nahe liegt, dass ein Abstandshalter (engl. *Spacer*) die Gelator- und die Funktionsmoleküleinheiten räumlich voneinander separieren muss. Diese These wurde bereits unter Berücksichtigung der kontemporären Literatur in Abschnitt 2.5.5.2 aufgestellt. Dementsprechend wurde innerhalb des Konzepts C die kovalente Verknüpfung von LBG an ein Funktionsmolekül über einen zwischengeschalteten *Spacer* erprobt (siehe Schema 4.28). Die eigentliche Anbindung sollte wiederum, vergleichbar zu Konzept B, über ein Carboxy-funktionalisiertes Funktionsmolekül mit dem vorhandenen Amino-LBG **206** über eine Amid-Gruppe stattfinden.



Schema 4.28: **Konzept C:** Kovalente LBG-Funktionsmaterial-Verknüpfung über eine Amid-Einheit mit zwischengeschaltetem *Spacer* (orange). Die blaue Kugel steht stellvertretend für ein Fluoren- oder Indenofluoren-basiertes Funktionsmaterial.

Im Rahmen von Konzept C wurde zunächst versucht, den Organogelator LBG über einen Glutarsäure-Abstandshalter an ein DPA-funktionalisiertes Fluoren anzubinden, welches wie schon zuvor wegen der einfacheren Synthese als Modellsubstanz für die Indenofluorene dient. Die Synthese solch einer FM-Gelator-Einheit konnte erfolgreich durchgeführt werden (siehe Schema 4.29). Als Ausgangssubstanz diente wieder der Bromfluoren-Baustein **216**, welcher im ersten Syntheseschritt erfolgreich mit dem 1,3-Dioxan-funktionalisiertem Diphenylamin **194** verknüpft wurde. Das 1,3-Dioxan fungierte dabei als Acetal-Schutzgruppe für die Carbonyl-Gruppe, welche in dem darauffolgenden Schritt mithilfe von Trifluoressigsäure (TFA) unter milden Bedingungen abgespalten werden konnte. Um aus dem Aldehyd **266** den benötigten Alkohol **267** generieren zu können, wurde die Carbonyl-Gruppe mit Natriumborhydrid reduziert, wobei die Ausbeute über die letzten beiden Stufen in Summe 81 % beträgt. Die so erhaltene Alkohol-Funktionalität reagierte im Anschluss in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[298] von YANG *et al.* mit Glutarsäureanhydrid **268** zu dem mono-veresterten Glutarsäure-Derivat **269**. Die dabei erzielte Ausbeute von 49 % ist mäßig, da die Aufarbeitung von Verbindung **269** via Säulenchromatographie aufgrund der freien Säuregruppe erschwert war.



Schema 4.29: Durchgeführte Syntheseroute zu der über einen Glutarsäure-Spacer verbundenen Organogelator (LBG)-Funktionsmolekül-Einheit **270**. Die wichtigen synthetischen Transformationen sind orangefarben kenntlich gemacht.

Nichtsdestotrotz ist die Verwendung von Glutarsäureanhydrid eine gute Wahl zur Herstellung einer einseitig veresterten Glutarsäure, insbesondere da die zweite Carboxy-Gruppe für die kovalente Anbindung des Organogelators LBG über eine Amid-Gruppe benötigt wird. Im Anschluss wurde die Carbonsäure **269** in einer EDC-vermittelten Amid-Kupplung mit dem bekannten Amino-LBG **206** in 58 %-iger Ausbeute umgesetzt. Die literaturunbekannte DPA-Fluoren-LBG-Einheit **270** konnte nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden. Die Gesamtausbeute über fünf Stufen beträgt 18 %. Darüber hinaus ist Verbindung **270** in der Lage, stabile Organogele ab einer kritischen Gelatorkonzentration c_{krit} von 10 mg/ml (in Toluol) zu bilden (siehe Abbildung 4.3), womit ein Ziel dieser Arbeit erreicht werden konnte.

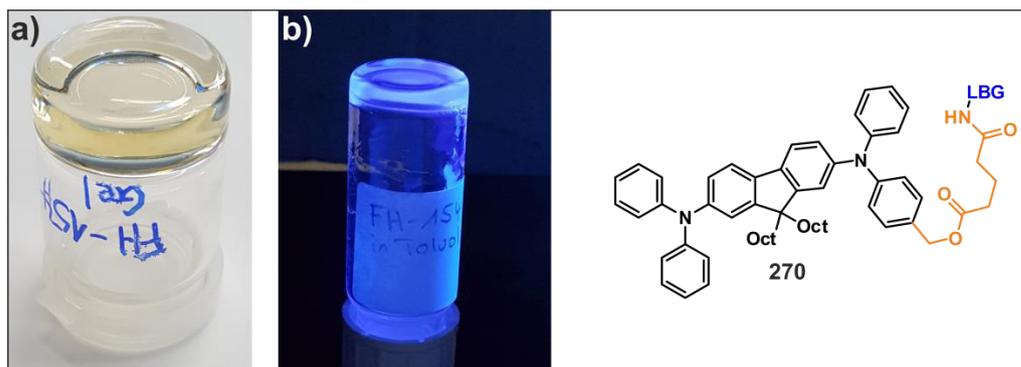
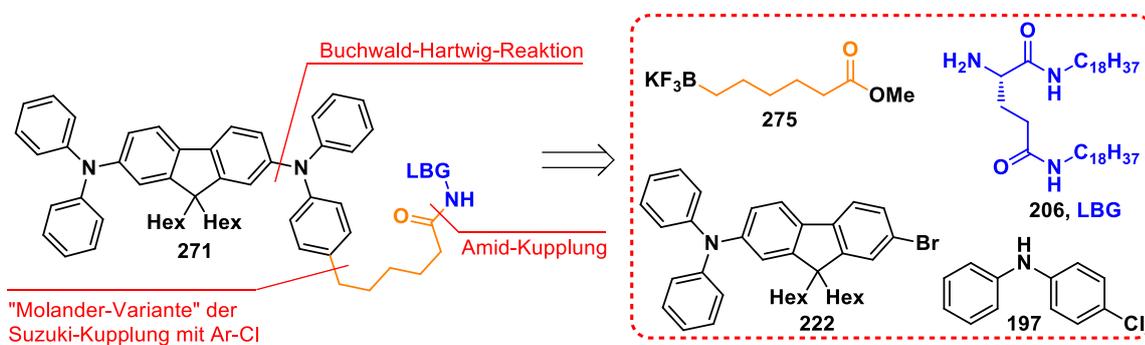


Abbildung 4.3: Photographien der vergelten Funktionsmolekül-Gelator-Einheit **270** in Toluol ($c = 10 \text{ mg/ml}$). **a)** Organogel bei Tageslicht; **b)** Organogel unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Das Probengläschen steht zur Verdeutlichung der Immobilisierung des Lösungsmittels auf dem Kopf.

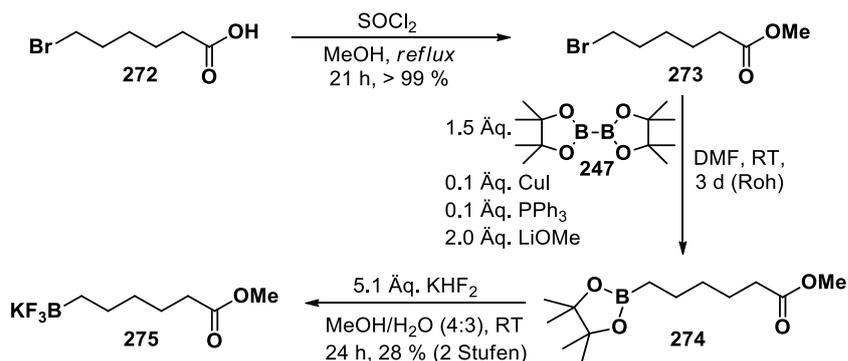
Des Weiteren wurde ein Konzept zur kovalenten Anknüpfung von LBG an ein DPA-substituiertes Fluoren entwickelt (siehe Schema 4.30), um die Anzahl der Syntheseschritte zu verringern und die Ausbeute möglichst zu erhöhen. Die Zielverbindung **271** lässt sich dabei ausgehend von dem bekannten Bromfluoren-Baustein **222** durch drei grundlegende Syntheseschritte aufteilen. Zunächst soll das 4-Chlor-DPA **197** mittels BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung an **222** angebracht werden, wonach das Chlorid für die Verknüpfung mit einem Alkyl-Trifluorborat **275** in einer SUZUKI-Reaktion nach MOLANDER genutzt werden kann.^[317] Da dieses zusätzlich eine Carboxy-Funktionalität trägt, kann über diese die Amid-Kupplung mit Amino-LBG **206**, analog zum vorherigen Konzept, stattfinden.



Schema 4.30: Synthesekonzept für die Herstellung der kovalent verbundenen Funktionsmolekül-LBG-Einheit **271**. Diese Verbindung trägt einen Alkyl-Spacer (orange) zwischen Funktionsmolekül und Gelator (blau).

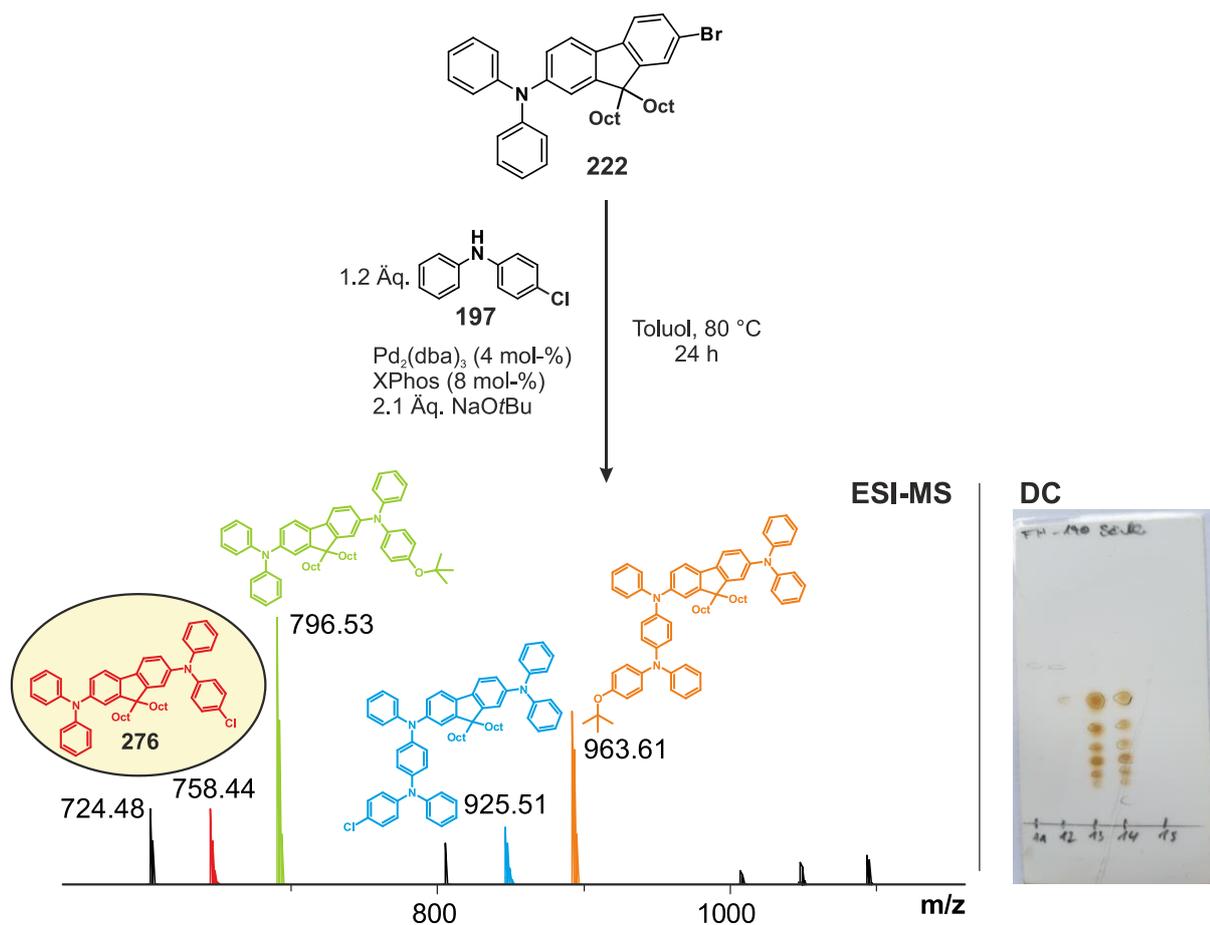
Um dieses Ziel zu erreichen, wurde vorab der 6-Trifluorborat-Capronsäuremethylester **275** für den Einsatz als Abstandhalter synthetisiert (siehe Schema 4.31). Als Ausgangssubstanz wurde 6-Bromcapronsäure **272** verwendet, welche zunächst mit Thionylchlorid in Methanol zum Methylester **273** in nahezu quantitativer Ausbeute umgesetzt wurde. Aus dem Alkyl-Bromid **273** wurde sodann durch eine MIYAUURA-Borylierung^[319] mit Bis(pinacolato)diboron **247** der Boronsäure-Pinakolester **274** als Rohprodukt erhalten,

welches direkt mit Kaliumdihydrogenfluorid zu dem 6-Trifluorborat-Capronsäuremethylester **275** hydrolysiert werden konnte. Ursächlich für die niedrige Ausbeute von 28 % (Literaturausbeute für ähnliches Produkt: 41 %)^[322] ist die Notwendigkeit des mehrfachen Umkristallisierens und Auskochens des Produkts mit heißem Aceton. Dabei werden zwar die Verunreinigungen vollständig entfernt, allerdings ist das Produkt auch in kaltem Aceton teilweise löslich. Die Reinheit und Identität des Produktes konnte mithilfe der ¹H-, ¹³C-, ¹¹B sowie ¹⁹F-NMR-Spektren verifiziert werden.



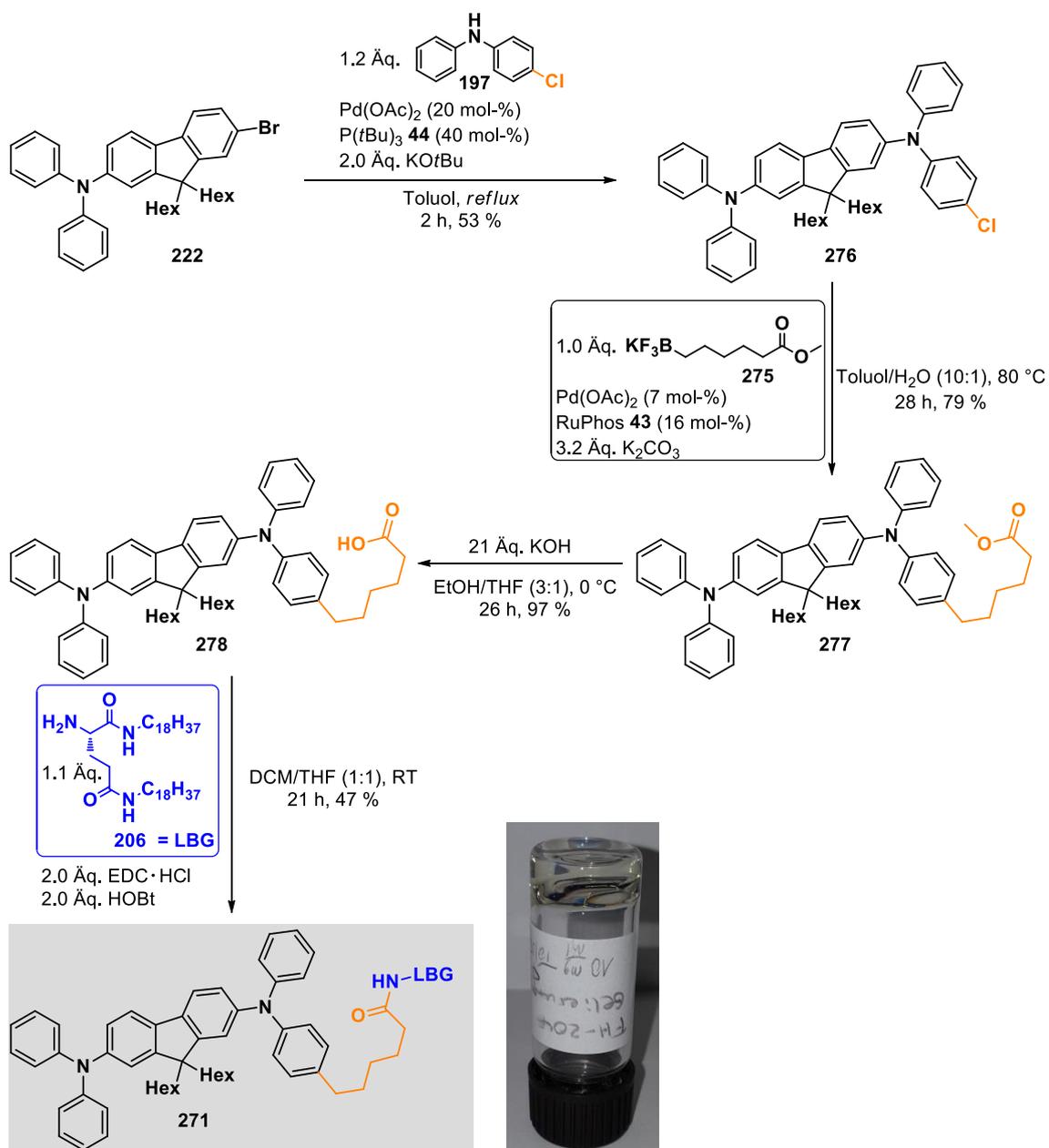
Schema 4.31: Von 6-Bromcapronsäure **272** ausgehende Synthese des Trifluorborats **275**.

Parallel dazu wurde versucht, den Bromfluoren-Baustein **222** mit 4-Chlordiphenylamin **197** in einer XPhos-vermittelten BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung zu einem Chlor-substituierten DPA-Fluoren **276** (rot, siehe Schema 4.32) für die SUZUKI-Reaktion mit dem Trifluorborat **275** herzustellen. Dabei hat sich herausgestellt, dass das verwendete Katalysesystem unter Beteiligung des potenten Phosphanliganden XPhos zu reaktiv für die erfolgreiche Durchführung dieser Reaktion ist. Auf dem Dünnschichtchromatogramm der säulenchromatographischen Aufreinigung der Reaktion in Schema 4.32 kann die Bildung zahlreicher Produkte beobachtet werden, welche sich nicht voneinander abtrennen ließen. Weiterhin ist ein ESI-Massenspektrogramm der aufgereinigten Produktmischung gezeigt, durch welches einige der gebildeten Produkte identifiziert werden konnten. Zum einen reagierte die Zielverbindung **276** (rot) nochmals mit 4-Chlordiphenylamin **197** zu dem zweifach umgesetzten Produkt (blau). Zum anderen reagierten die so gebildeten Aryl-Chloride mit dem in der Reaktionsmischung befindlichen *tert*-Butanolat zu den jeweiligen *tert*-Butylethern (grün und orange). Letztgenannte Reaktion ist zudem literaturbekannt und wird nur unter der Verwendung von Biaryl-Phosphanliganden, wie XPhos, beschrieben.^[323] Deshalb wurde in der Folge auf ein weniger effizientes Katalysesystem unter Verwendung von P(*t*Bu)₃ als Ligand zurückgegriffen.



Schema 4.32: Gescheiterte Synthese eines Chlorid-funktionalisierten DPA-Fluoren-Derivats **276** (rot). Mittels eines Dünnschichtchromatogramms (PE/EE = 50:1) ist zudem die Bildung zahlreicher Nebenprodukte dargestellt, welche teilweise mittels ESI-MS identifiziert werden konnten.

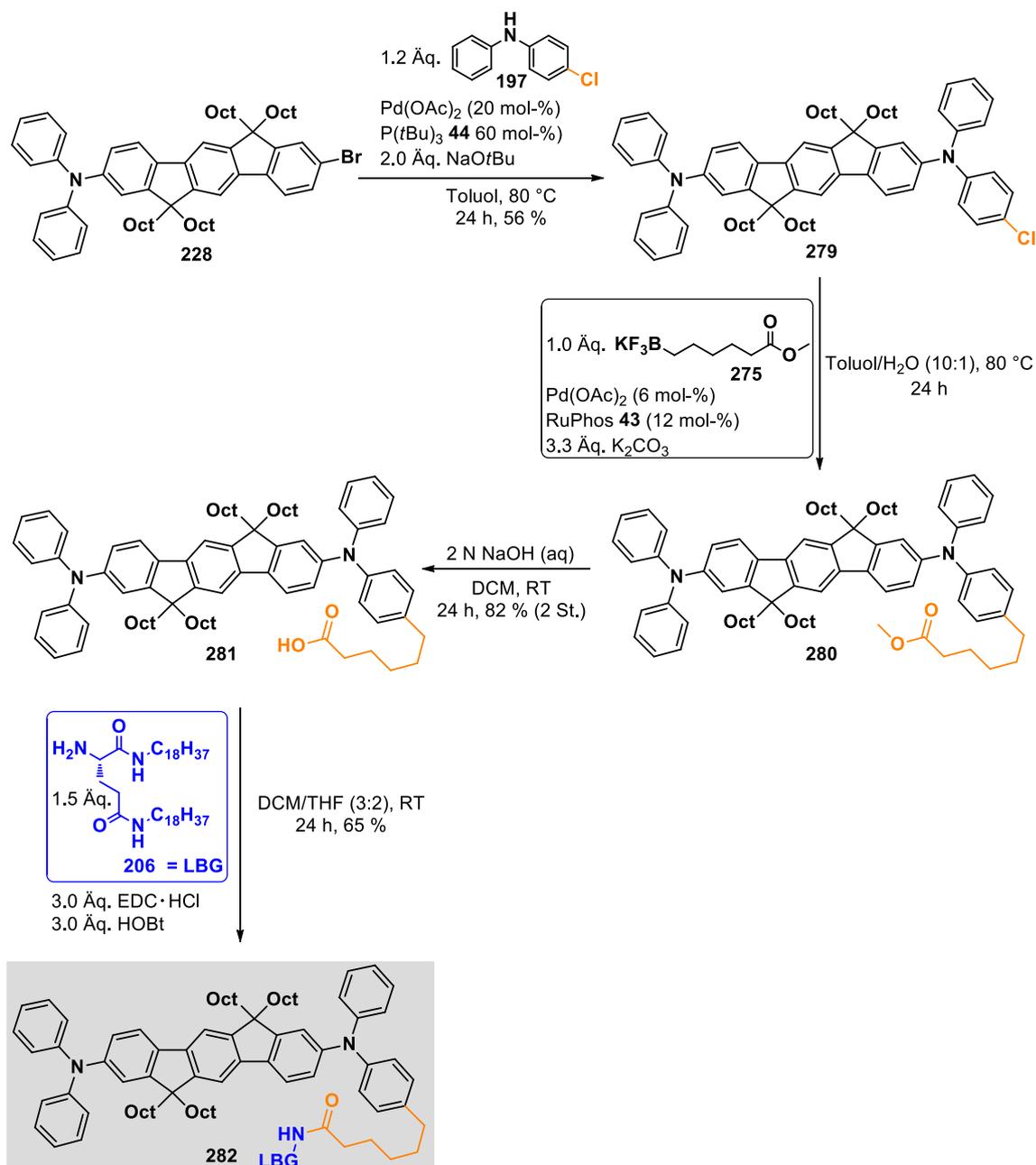
Unter Verwendung dieses Katalysesystems^[222] konnte schließlich das gewünschte Aryl-Chlorid **276** aus dem Hexyl-Bromfluoren **222** und 4-Chlordiphenylamin **197** in einer Ausbeute von 53 % als Reinsubstanz erhalten werden (siehe Schema 4.33). Diese wurde anschließend in einer SUZUKI-Kupplung nach MOLANDER unter Verwendung eines hierfür eigens entwickelten Katalysesystems^[317] aus Palladium(II)-acetat und RuPhos **43** als Ligand mit dem beschriebenen Trifluorborat **275** in einer guten Ausbeute von 79 % zu Verbindung **277** umgesetzt. Der Methylester **277** konnte nachfolgend durch die Verseifung mit Kaliumhydroxid mit einer nahezu quantitativen Ausbeute von 97 % zu der freien Carbonsäure **278** transformiert werden. Aus dieser wurde wiederum, nach der Standardmethode dieser Arbeit, in einer EDC-vermittelten Amid-Kupplung mit Amino-LBG **206** die FM-Organogelator-Einheit **271** erhalten. Das literaturunbekannte Funktionsmolekül wurde letztlich nach erfolgter Aufreinigung mittels Flash-Säulenchromatographie mit einer Ausbeute von 47 % als elementaranalysenreine Substanz erhalten.



Schema 4.33: Durchgeführte Syntheseroute zu der über einen Capronsäure-*Spacer* verbundenen Organogelator (LBG)-Funktionsmolekül-Einheit **271**. Die wichtigen synthetischen Transformationen sind orangefarben kenntlich gemacht. Zudem ist ein Foto eines Organogels von **271** in Toluol (*c* = 10 mg/ml) dargestellt. Das Probengläschen steht zur Verdeutlichung der Immobilisierung des Lösungsmittels auf dem Kopf.

Aufgrund der Verminderung der Synthese um eine Stufe (im Vergleich zur Glutarsäure-*Spacer*-Methode) und der vergleichbaren Gesamtausbeute von 19 % gegenüber 18 % kristallisierte sich dieses Konzept im Rahmen dieser Arbeit als Methode der Wahl zur kovalenten Verknüpfung des Organogelators LBG mit einem Fluoren-basierten Funktionsmolekül heraus und sollte somit auf Indenofluorene übertragen werden. Darüber hinaus zeigt Verbindung **271** ähnliche Gelierungseigenschaften wie **270** und hat eine gleiche *c_{krit}* von 10 mg/ml.

Das Synthesekonzept zur kovalenten Verknüpfung des Organogelators LBG mit einem DPA-Fluoren über einen Capronsäure-*Spacer* wurde schließlich auf die entsprechenden Indenofluorene übertragen (siehe Schema 4.34).



Schema 4.34: Endgültige Syntheseroute zu der über einen Capronsäure-*Spacer* verbundenen Organogelator (LBG)-Indenofluoren-Einheit **282**. Die wichtigen synthetischen Transformationen sind orangefarben kenntlich gemacht.

Die Synthese der Indenofluoren-LBG-Einheit **282** wurde äquivalent zur Darstellung des entsprechenden Fluorens **271** durchgeführt. Dabei konnte mit 30 % sogar eine bessere Gesamtausbeute über vier Stufen erreicht werden. Die Ausbeute für das entsprechende Fluoren lag bei 19 %.

Dies konnte durch geringfügige Anpassungen der Synthesen erreicht werden. Insbesondere konnte die in der letzten Stufe durchgeführte EDC-vermittelte Amid-Kupplung der Säure **281** mit Amino-LBG **206** zu dem Zielmolekül **282** von 47 % auf 65 % gesteigert werden, indem der Anteil an Dichlormethan im Lösemittelgemisch erhöht wurde und für eine bessere Löslichkeit der eingesetzten Komponenten sorgte. Zusätzlich wurde mit jeweils 3.0 Äquivalenten gegenüber 2.0 Äquivalenten eine größere Menge an Kupplungsreagenzien verwendet. Bei den durchgeführten Gelierungsexperimenten zeigte sich zudem, dass auch das Zielmolekül **282** in der Lage ist, stabile Organogele in Toluol zu bilden (siehe Abbildung 4.4), wobei hierfür eine deutlich größere Konzentration von dem Indenofluoren **282** gegenüber dem Fluoren-Derivat **271** notwendig ist. Die c_{krit} erhöht sich auf einen Wert von 30 mg/ml.

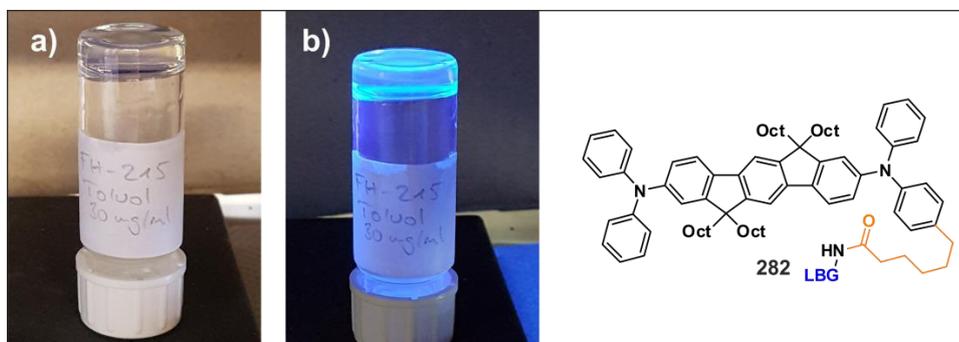
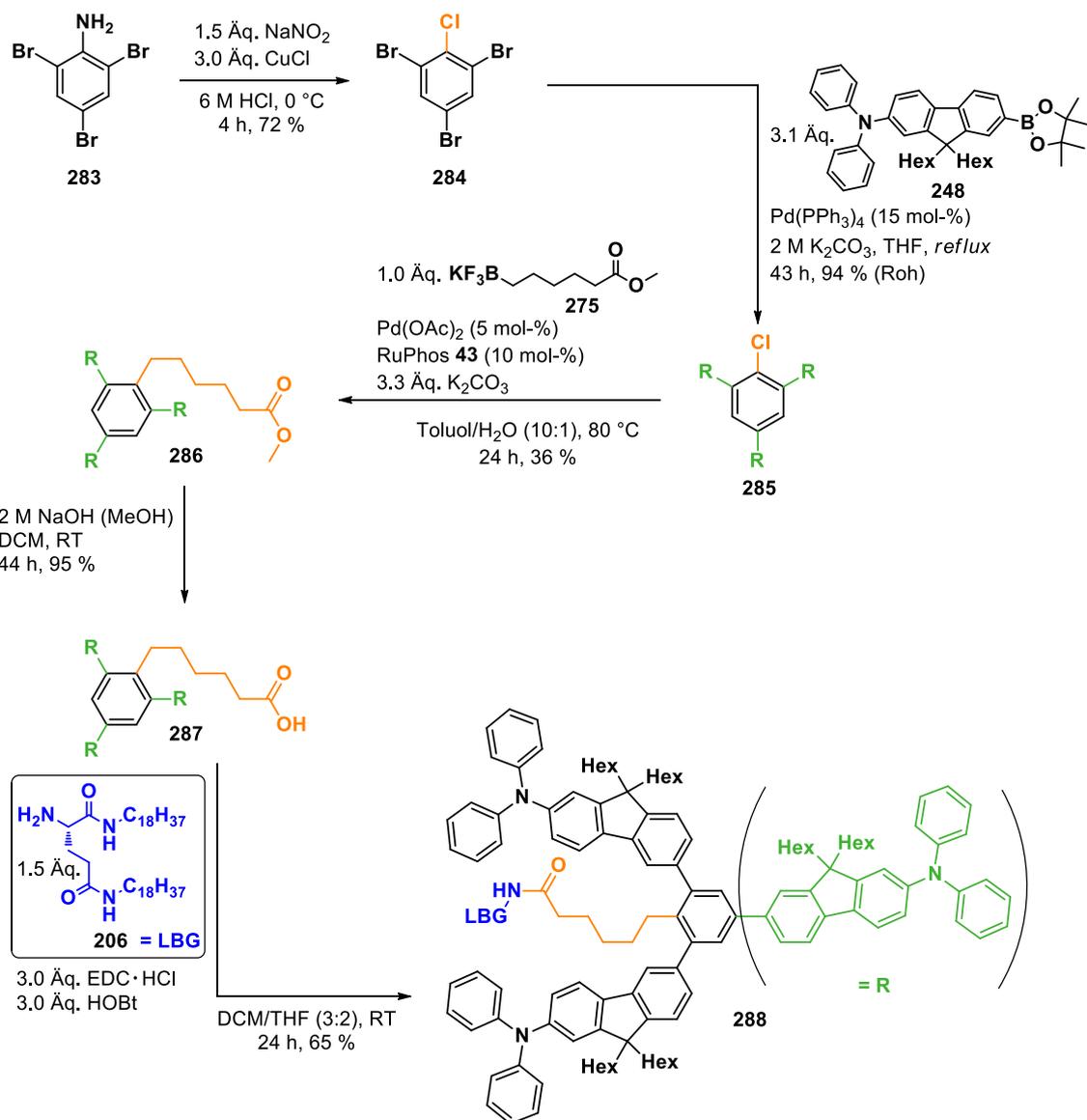


Abbildung 4.4: Fotografien der vergelten Funktionsmolekül-Gelator-Einheit **282** in Toluol ($c = 30$ mg/ml). **a)** Organogel bei Tageslicht; **b)** Organogel unter UV-Licht ($\lambda = 365$ nm). Das Probengläschen steht zur Verdeutlichung der Immobilisierung des Lösungsmittels auf dem Kopf.

Um den Einfluss der Molekülgröße einer kovalent gebundenen Funktionsmolekül-Gelator-Einheit zu untersuchen, wurde ein der dendrimer aufgebauten Beimischungssubstanz **250** (aus Schema 4.21, S. 105) strukturell analoger FM-Gelator-Hybrid **288** synthetisiert (siehe Schema 4.35). Die Synthese ist auch hier auf einem 1,3,5-Tribrombenzol **284** aufbauend, welches hingegen zur späteren Verknüpfung mit LBG ein zusätzliches Chlorid trägt. Dieses wird aus dem Anilin **283** in einer SANDMEYER-Reaktion dargestellt. Das Produkt lässt sich mittels Umkristallisation aufreinigen und kann mit einer Ausbeute von 72 % erhalten werden. Das Chlor-substituierte Tribrombenzol **284** wurde daraufhin, wie bei der dendrimeren Struktur **250**, in einer dreifachen SUZUKI-Kupplung selektiv an den Bromiden mit dem Boronsäure-Pinakolester **248** in einer Rohausbeute von 94 % zu dem Fluoren-Trimer **285** umgesetzt. Diese Verbindung konnte jedoch nicht mit den gängigen Methoden aufgereinigt werden. Dennoch wurde sie in der nachfolgenden SUZUKI-Kupplung nach MOLANDER^[317] mit dem Ziel umgesetzt, das Produkt der nächsten Stufe aufreinigen zu können. Dabei wurde das Arylchlorid **285** mit dem bekannten Trifluorborat **275** zur Reaktion gebracht.



Schema 4.35: Synthese einer dendrimer aufgebauten Funktionsmolekül-Organogelator-Einheit **288**. Die den *Spacer* betreffenden Struktureinheiten sind orangefarben gekennzeichnet. Der DPA-Dihexylfluoren-Rest (= R) ist grün gefärbt.

Der Methylester **286** konnte nach erfolgter Flash-Säulenchromatographie in hoher Reinheit erhalten werden. Allerdings war die Ausbeute mit 36 % gering, was auf die notwendige Abtrennung der von der vorherigen Reaktion verbliebenen Nebenprodukte zurückzuführen ist. Der Methylester **286** konnte im Anschluss mit methanolischer Natronlauge mit einer hohen Ausbeute von 95 % zur freien Carbonsäure **287** verseift werden. Diese konnte wiederum unter den bekannten Bedingungen mit Amino-LBG **206** zu der dendrimer aufgebauten FM-Gelator-Einheit **288** umgesetzt werden. Die Ausbeute der EDC-vermittelten Amid-Kupplung ist mit 65 % zufriedenstellend.

Gleichwohl zeigte sich bei den Gelierungsversuchen in Toluol, *ortho*-Dichlorbenzol und DMSO, dass diese Verbindung keine Organogele bilden kann. Es entsteht jeweils eine klare Lösung, welche auch bei einer Temperatur von 0 °C nicht vergelt.

4.2.2.4 Fazit zur kovalenten Anbindung von LBG an organische Funktionsmoleküle

Durch die Anwendung und Etablierung des *Konzepts C* konnten kovalent verknüpfte Funktionsmolekül-Organogelator-Hybride auf Fluoren- und Indenofluoren-Basis zugänglich gemacht werden. Die Synthese der vorgestellten literaturunbekannten Verbindungen ist ein wichtiges Ziel dieser Arbeit und konnte erfolgreich beendet werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen in der Lage sind, stabile und transparente Organogele in diversen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylolen, *o*-Dichlorbenzol, Indan und Dichlormethan zu bilden. Für diese Fähigkeit ist der eingeführte *Spacer*, wie zuvor bereits vermutet, von entscheidender Bedeutung. Die hier erzeugte FM-Gelator-Einheit ohne diesen Abstandshalter konnte keine Organogele bilden, und fiel beim Abkühlen aus der Lösung aus. Darüber hinaus zeichnete sich ab, dass die Gelierungsfähigkeit mit steigender Molekülmasse der Funktionseinheiten nachlässt. So steigt die kritische Gelatorkonzentration c_{krit} von einem Dialkyl-Fluoren von 10 mg/ml auf 30 mg/ml bei dem entsprechenden Tetraalkyl-Indenofluoren. Dies kann möglicherweise an der Vergrößerung des aromatischen Systems, bedingt durch die zusätzliche Indenyl-Einheit, liegen. Viel mehr besteht jedoch die Annahme, dass sich die Verdopplung der Anzahl vorhandener Alkyl-Ketten im Indenofluoren störend auf den Gelierungsprozess auswirkt, da die zusätzliche Indenyl-Einheit im Vergleich hinsichtlich des hydrodynamischen Volumens einen deutlich geringeren Einfluss haben sollte. Ein Indiz hierfür ist auch, dass LBG nicht in der Lage ist, mit vergleichbaren Alkanen transparente Gele zu bilden.^[296a] Folglich kann die dendrimer aufgebaute Verbindung **288** das Lösungsmittel nicht vergelen, da mit sechs Hexyl-Ketten zu viele störende Faktoren vorhanden sind. Jedoch kann in diesem Zusammenhang die Vergrößerung des Molekülgerüsts bedingt durch die mehrfach vorhandenen Fluoren-Einheiten ebenfalls einen Einfluss haben.

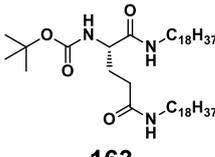
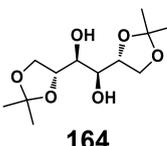
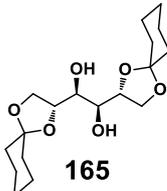
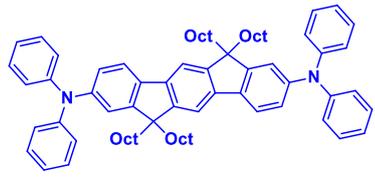
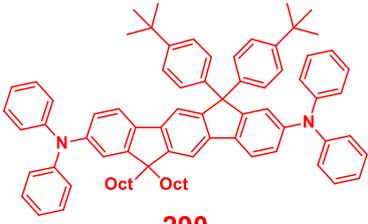
Weitere Charakterisierungen der erzeugten Organogele, insbesondere auch im Vergleich zu nicht-kovalent verbundenen Co-Gelen, befinden sich im nächsten Abschnitt. Darüber hinaus werden Veränderungen physikalischer Größen (Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung) während des Gelierungsprozesses untersucht und schließlich der Einfluss von LBG auf die Performance einer Organischen Leuchtdiode bestimmt.

4.2.3 Charakterisierung von auf LBG basierten Organogelen für den Einsatz in OLEDs

4.2.3.1 Gelator-Funktionsmolekül-Mischungen

Zunächst wurden diverse Mischungen aus Funktionsmolekülen und Gelatoren hergestellt und zur Vergleichbarkeit die jeweiligen kritischen Gelatorkonzentrationen c_{krit} ermittelt. Da LBG **163** nicht in der Lage ist mit Alkanen stabile Organogele zu bilden, wurden zwei strukturell ähnliche, auf D-Mannitol basierende Gelatoren (MBG) **164** und **165** synthetisiert. Mit diesen wurden ebenfalls Mischungen beziehungsweise Co-Gele erzeugt (siehe Tabelle 4.2), da diese fähig sind Alkane zu vergelen.^[294b] Folglich können LBG **163**, sowie die MBGs **164** und **165** zusammengenommen mit nahezu jedem Lösungsmittel ein stabiles Organogel bilden.

Tabelle 4.2: Organogelator-Funktionsmolekül-Mischungen.

Gelator	Toluol	Cyclohexan
 <p>163</p>	$c_{krit} = 2 \text{ mg/ml}^{[296a]}$ c_{krit} (mit Zugabe von 40 mg/ml 289 oder 290) = 5 mg/ml → TG	Gelator fällt aus.
 <p>164</p>	$c_{krit} = 16 \text{ mg/ml}^{[294b]}$ c_{krit} (mit Zugabe von 40 mg/ml 289 oder 290) = 18 mg/ml → leicht diffuses TG	$c_{krit} = 8.3 \text{ mg/ml}^{[294b]}$ c_{krit} (mit Zugabe von 40 mg/ml 289 oder 290) = 10 mg/ml → leicht diffuses TG
 <p>165</p>	Bildet kein Gel.	$c_{krit} = 6.2 \text{ mg/ml}^{[294b]}$ c_{krit} (mit Zugabe von 40 mg/ml 289 oder 290) = 10 mg/ml → leicht diffuses TG
 <p>289</p>  <p>290</p> <p>Vergelte Funktionsmoleküle</p>		

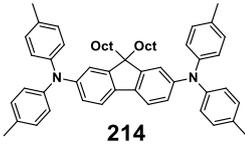
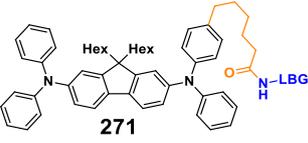
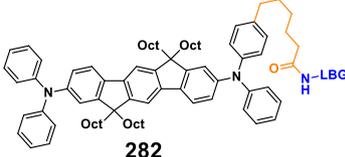
c_{krit} : Kritische Gelatorkonzentration; TG: Transparentes Gel.

In Tabelle 4.2 sind die Zusammensetzungen der Mischungen aus den genannten Gelatoren mit dem eigens dafür synthetisierten Indenofluoren **289** und dem von M. HEMPE erhaltenen *mixed*-Indenofluoren **290**,^[222] sowie die durch die Beimischung veränderten c_{krit} -Werte übersichtlich dargestellt. Erfreulicherweise konnte kein Unterschied auf die kritische Gelatorkonzentration zwischen den beiden Funktionsmolekülen **289** und **290** festgestellt werden, was die Universalität der verwendeten Gelatoren belegt. Dafür spricht auch die Tatsache, dass in späteren Untersuchungen zur Schichtbildung mittels Tintenstrahldruck weitere Funktionsmoleküle und sogar Funktionspolymere mit LBG **163** einfach vergelt werden konnten. Weiterhin hat sich gezeigt, dass Mischungen mit dem MBG **165** in Toluol nicht zur gewünschten Gelierung führten. Anders verhielt es sich mit dem Diacetonid **164**, welches ein leicht diffuses Co-Gel bildete. Im Vergleich zu dem entsprechenden Co-Gel mit LBG **163**, welches ein vollkommen transparentes Gel bildet, ist die benötigte Menge an Gelator hingegen ein Vielfaches. Dementsprechend ist LBG in Lösungsmitteln wie Toluol und in ähnlichem Maße auch in Xylolen und *ortho*-Dichlorbenzol der geeignetste Organogelator zur Bildung stabiler, transparenter Gele. Da diese Lösungsmittel sehr häufig in Tintenformulierungen zur Beschichtung von Substraten in der organischen Elektronik verwendet werden, spielt LBG **163** im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine Schlüsselrolle in der Erzeugung von funktionalen Co-Gelen. Gleichwohl konnte auch gezeigt werden, dass LBG nicht in der Lage ist Alkane zu gelieren. Mit Cyclohexan bildet sich beim Abkühlen ein Niederschlag, wohingegen mit *n*-Hexan immerhin ein nicht-transparentes, weißes Gel (WG) gebildet wird, in welchem sich ebenfalls ein feiner Niederschlag befindet. Im Gegensatz dazu bilden die MBGs **164** und **165** mit diesen Lösungsmitteln stabile Co-Gele. Wenngleich diese nicht gänzlich transparent sind, könnten MBGs eine Alternative zu LBG sein, wenn Alkane als Lösungsmittel verwendet werden sollen, wobei diese für gewöhnlich selten in Tintenformulierungen eingesetzt werden.

4.2.3.2 Vergleich von kovalent gebundenen Funktionsmolekül-LBG-Einheiten und LBG-Funktionsmaterial-Co-Gelen

Zum Vergleich der Stabilität kovalent gebundener Funktionsmolekül-LBG-Einheiten mit LBG vergelten Funktionsmaterialien wurde die Gelierungstemperatur T_G diverser Gele bestimmt (siehe Tabelle 4.3), da diese eine einfach messbare Größe für die Gelstabilität darstellt.

Tabelle 4.3: Gegenüberstellung der Gelierungstemperaturen (T_G) von diversen Co-Gelen und kovalent gebundenen Funktionsmolekül-Gelator-Einheiten in *o*-Dichlorbenzol.

#	Gelator	$C_{Gelator}$ [mg/ml]	 214 [wt-%]		 250 [wt-%]		T_G [°C]
1	LBG	5	-----	-----	30 ^{a)}		
2	LBG	5	20	-----	32 ^{a)}		
3	LBG	5	200	-----	32 ^{a)}		
4	LBG	5	-----	40	30 ^{a)}		
5	LBG	20	-----	-----	39 ^{a)}		
6	LBG	20	20	-----	39 ^{a)}		
7	LBG	20	200	-----	40 ^{a)} (38.5) ^{b)}		
8	 271	20	-----	-----	38 ^{a)} (37.2) ^{b)}		
9	 282	40	-----	-----	28 ^{a)}		

LBG: L-Glutaminsäure-basierter Gelator. a) T_G ermittelt durch folgende Methode: Bei RT stabiles Organogel wird mit dem Kopf nach unten langsam in einem Wasserbad erhitzt, bis das Gel herunterfließt; b) Ermittelt durch DSC-Messung.

Als kovalent verbundene Einheiten dienten die synthetisierten Fluoren- und Indenofluoren-Derivate **271** beziehungsweise **282**. Als Beimischungssubstanz von Co-Gelen wurde das DPA-Fluoren **214** und in einem Fall auch die dendrimer aufgebaute Struktur **250** gewählt. Bemerkenswert an dem Co-Gel aus **250** in *ortho*-Dichlorbenzol (**#4**) ist die Gelierungsfähigkeit dieser Mischung an sich, da die äquivalente mit LBG kovalent verbundene, dendrimer FM-Gelator-Einheit **288** (Schema 4.35, S. 118) nicht zur Gelbildung instande war. Zudem liegt die T_G des Gels in **#4** im Bereich der entsprechenden Gele mit dem deutlich kleineren DPA-Fluoren **214** (**#1-3**). Demzufolge scheinen Beimischungssubstanzen mit einem großen Molekulargewicht oder auch einer hohen Anzahl an Alkylsubstituenten in LBG-Co-Gelen im Vergleich zu den FM-Gelator-Hybriden einen deutlich geringeren Einfluss auf die Gelierungsfähigkeit zu haben. Diesbezüglich werden später in viskoelastischen Messungen Co-Gele mit weiteren strukturell diversen Funktionsmolekülen und sogar Funktionspolymeren erzeugt. Somit können mit LBG vielfältige Funktionsmaterialien als Organogel hergestellt und LBG als universeller Gelator für funktionale Co-Gele angesehen werden.

In der Gegenüberstellung der T_G sind die LBG-Co-Gele mit einer höheren LBG-Konzentration erwartungsgemäß stabiler, das heißt die Gelierungstemperatur steigt an. Anhand der Daten ist darüber hinaus zu beobachten, dass die Beimischung von Funktionsmolekülen nur einen geringen Einfluss auf T_G nimmt. Die Gelierungstemperatur steigt durch die Beimischung sogar leicht an. Dementsprechend sollte selbst die Beimischung einer relativ großen Menge an Funktionsmolekül unproblematisch sein. In einem ähnlichen T_G -Bereich wie die Co-Gele mit 20 mg/ml LBG (**#5-7**) liegt die kovalent verbundene FM-Gelator-Einheit **271** (**#8**), welche eine T_G von 38 °C aufweist und somit ebenfalls ein stabiles Organogel bildet. Für das Indenofluoren-Derivat **282** (**#9**) ist hingegen ein starkes Absinken der T_G zu beobachten, was vermutlich auf die größere Anzahl an Alkylketten im Molekül zurückzuführen ist, wobei dieser Trend einzig für die kovalent verbundenen Einheiten gilt. Bei den Messungen der kovalent verbundenen Strukturen wurde die Gelatorkonzentration so gewählt, dass sie jeweils 10 mg/ml oberhalb der c_{krit} liegt (**#8**: 10 mg/ml; **#9**: 30 mg/ml), um ein für die Messung hinreichend stabiles Gel zu erzeugen. Im direkten Vergleich erscheinen folglich die Co-Gele aus Funktionsmolekül-Gelator-Mischungen gegenüber den an das Funktionsmolekül kovalent angebindenen Organogelatoren als vorteilhaft, weshalb sich die nachfolgenden Charakterisierungen auf erstgenannte beschränken.

Dies hat mehrere Gründe. Der Synthesaufwand für letztere ist nicht unerheblich. Insbesondere der Synthesaufwand zu den unsymmetrisch Diphenylamin-substituierten Indenofluorenen ist beträchtlich. Dieser ist aber notwendig, um das Verhältnis Gelator zu Funktionsmolekül zu minimieren, damit eine intrinsische Verdünnung des Funktionsmaterials verhindert wird. Würde eine synthetisch weniger aufwendige symmetrische Verbindung erzeugt, so läge das Gelator-FM-Verhältnis bei 2:1 im Gegensatz zu 1:1 bei den unsymmetrisch aufgebauten Materialien. In dem Zusammenhang ist der überwiegende Nachteil der Strategie der kovalenten Anbindung das unveränderliche Verhältnis Gelator zu Funktionsmolekül (50:50), welches selbst bei nur einer Bindungsstelle – und der damit notwendigen Synthese unsymmetrischer Verbindungen – sehr hoch ist. Darüber hinaus ist die benötigte Menge an Gelator bei Co-Gelen deutlich geringer und es können ohne signifikante Auswirkungen auf die Gelstabilität organische Substanzen in Mengen von größer als 200 wt-% bezogen auf den Organogelator immobilisiert werden.

4.2.3.3 Viskoelastische Eigenschaften von LBG-Schichten

Die viskoelastischen Messungen von Funktionsmaterialien beinhaltenden LBG-Co-Gelen wurden innerhalb des Verbundprojektes POESIE von TOBIAS RÖDLMEIER am Lichttechnischen Institut des KIT in Karlsruhe durchgeführt. Die Messungen erfolgten dabei mit polymeren Funktionsmaterialien, wie dem Octylketten-tragenden Poly-Indenofluoren-Triarylamin (PIF8-TAA) **291** und dem PPV-Derivat *Superyellow* **292**, sowie mit dem rot-emittierenden, niedermolekularen Farbstoff Lumogen Red F300 **293** (siehe Abbildung 4.5).

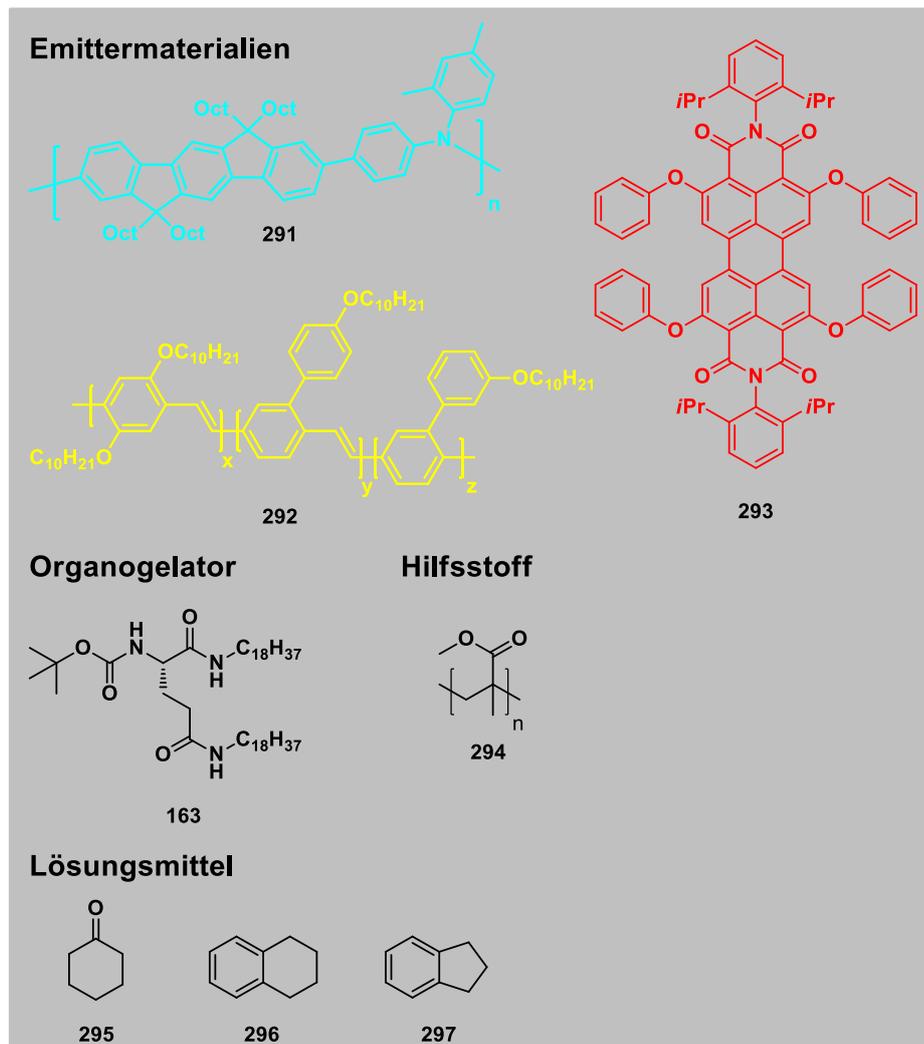


Abbildung 4.5: In Tinten verwendete organische Verbindungen zur Durchführung viskoelastischer Messungen. Die Strukturen der Emittiermaterialien sind in der jeweiligen Emissionsfarbe dargestellt.

In einigen Tintenformulierungen von Lumogen **293** wurde zudem Poly-Methylmethacrylat **294** ($M_w = 15\,000\text{ g/mol}$) als Hilfsstoff für eine optimierte Filmbildung hinzugefügt. Als Lösungsmittel dienten in Tintenformulierungen übliche hochsiedende Flüssigkeiten wie Cyclohexanon **295**, Tetralin **296** und Indan **297**.^[324]

- **Viskositätsmessungen**

Zu Beginn wurde zunächst die Viskosität von LBG **163** in den eben genannten Lösungsmitteln bei einer Temperatur von 45 °C und 15 °C, sowie bei einer hohen Scherrate von 100 000 s⁻¹ und einer niedrigen Scherrate von 5 000 s⁻¹ ohne Zugabe einer weiteren Komponente bestimmt (siehe Abbildung 4.6).

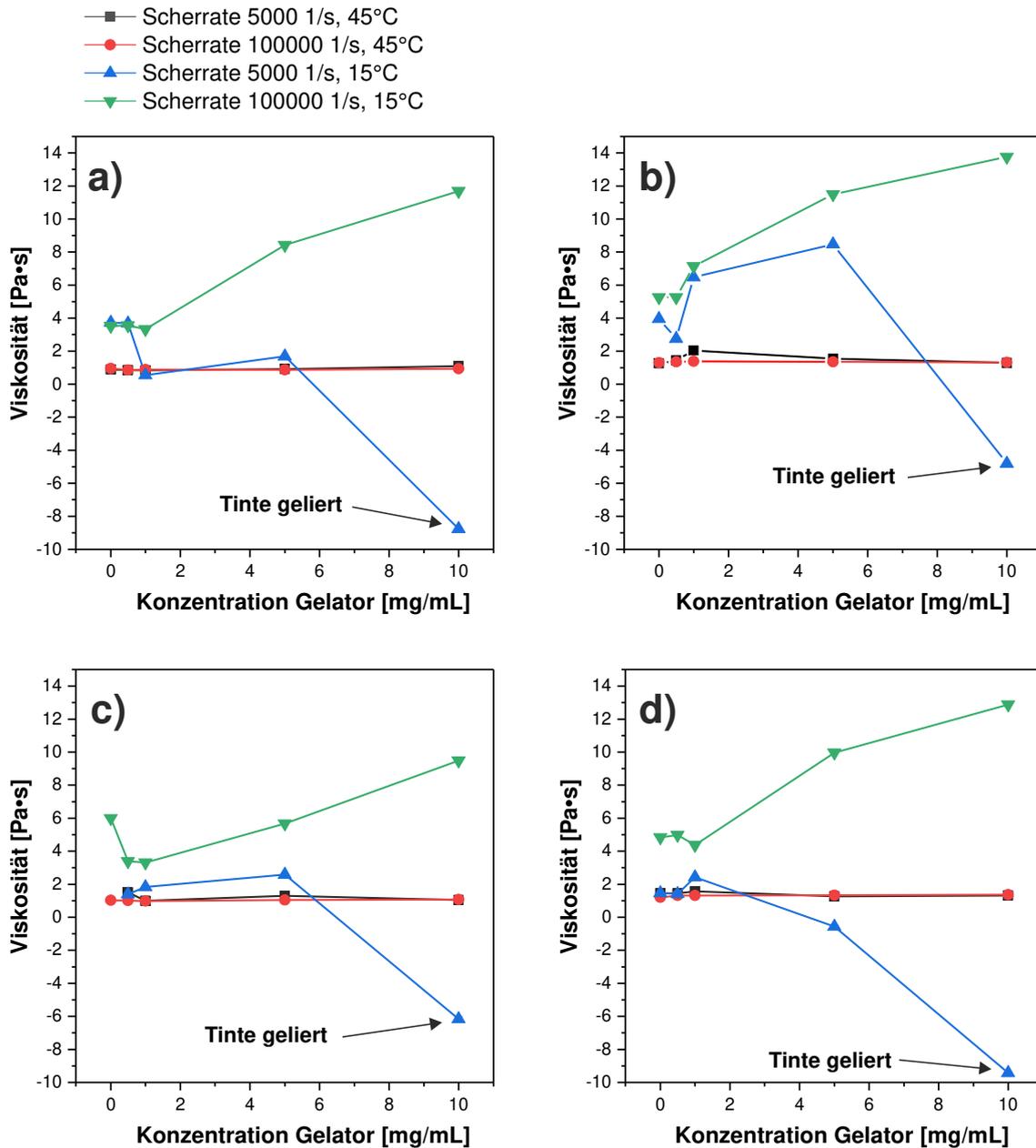


Abbildung 4.6: Viskositätsmessungen von unterschiedlich konzentrierten LBG-Lösungen in: a) Indan, b) Tetralin, c) Indan/Tetralin (7:3), d) Cyclohexanon.^[325]

Die Messung bei der höheren Temperatur von 45 °C sollte dabei in Verbindung mit der hohen Scherrate das Verhalten der Tinte während des Druckvorgangs beim Tintenstrahldruck simulieren.

In diesem Fall ist es wünschenswert, dass die Tinte nicht vergelt und ihre ursprüngliche Viskosität beibehält, um ein gutes Druckergebnis und eine gute Filmbildung gewährleisten zu können. Dies war bei einer Temperatur von 45 °C sowohl bei der hohen als auch bei der niedrigen Scherrate für alle Tinten gegeben. Die Viskosität blieb bei allen Messungen auch bei erhöhten LBG-Konzentrationen konstant, was ein positives Ergebnis für das Drucken LBG-haltiger Tinten darstellt. Im Gegensatz dazu sollte die Messung bei einer niedrigen Temperatur von 15 °C und einer niedrigen Scherrate die Gegebenheiten während des Abkühl- und Trocknungsvorgangs der Schicht auf einem Substrat simulieren. Hierbei konnte bei einer hohen Scherrate eine deutliche Zunahme der Viskosität beobachtet werden, jedoch ist zu vermuten, dass diese Lösungen aufgrund der hohen Scherkräfte nicht gelierten. Bei der niedrigen Scherrate von $5\,000\text{ s}^{-1}$ wurden ab bestimmten Konzentrationen negative Werte für die Viskosität gemessen, was auf eine Gelierung der jeweiligen Schicht hindeutet. Letztlich konnte hiermit gezeigt werden, dass sich LBG-Tinten potentiell für den Einsatz im Tintenstrahldruck zur Erzeugung von Funktionsschichten eignen. Um dies auch für LBG-Co-Gele mit diversen Funktionsmaterialien zu gewährleisten, wurden entsprechende Viskositätsmessungen auch für LBG-Tinten als Mischung mit den zuvor gezeigten Funktionsmolekülen durchgeführt (siehe Abbildung 4.7). Diese Tintenformulierungen zeigten ein ähnliches Verhalten, wie jene Mischungen ohne Beimischung organischer Funktionsmaterialien. Bei einer Temperatur von 45 °C änderte sich die Viskosität im Rahmen der Messungenauigkeit sowohl bei einer hohen Scherrate als auch bei einer niedrigen Scherrate nicht. Bei einer Temperatur von 15 °C und einer niedrigen Scherrate konnte hingegen die Gelierung der Mischungen in Form einer negativen Viskosität festgestellt werden. Daraus folgt, dass LBG-beihaltende Tintenformulierungen mit organischen Funktionsmaterialien zunächst einmal mittels Tintenstrahldruck verarbeitbar sind und bei einer entsprechenden Kühlung des Substrats rasch zur Gelierung gebracht werden können.

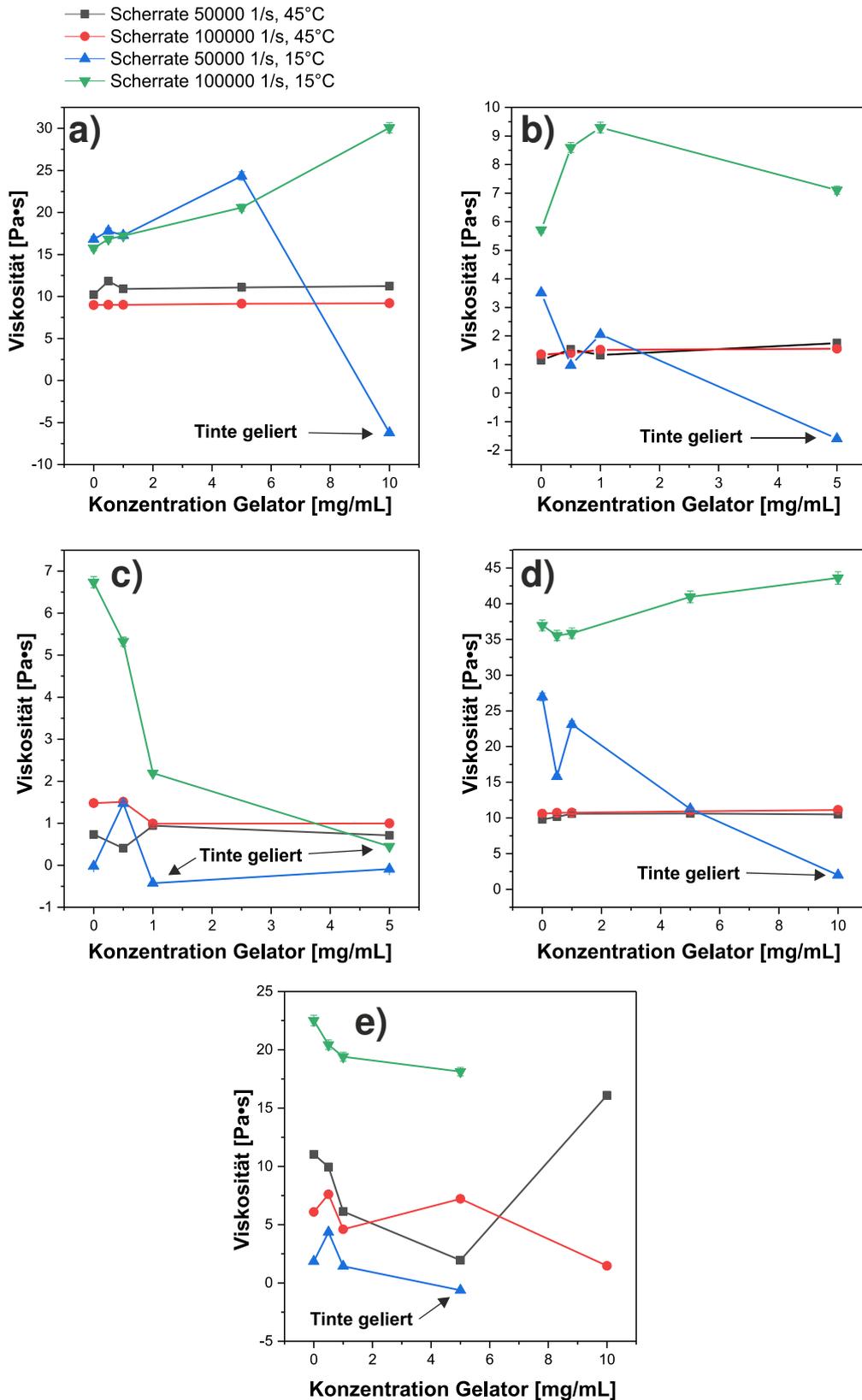


Abbildung 4.7: Von der LBG-Konzentration abhängige Viskositätsmessungen von: a) PIF8-TAA **291** (30 mg/ml) und b) Lumogen **293** (20 mg/ml) in Cyclohexanon, c) Lumogen **293** (20 mg/ml) in Indan/Tetralin (7:3), d) PMMA **294** (230 mg/ml) und Lumogen **293** (20 mg/ml) in Indan/Tetralin (7:3), e) *Superyellow* **292** (10 mg/ml) in Cyclohexanon.^[325]

- **Messung der Oberflächenspannung**

Die Oberflächenspannung ist zusammen mit der Viskosität ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Verwendbarkeit einer Tintenformulierung in diversen Drucktechniken, da Lösungsmittel mit einer hohen Oberflächenspannung keine guten filmbildenden Eigenschaften besitzen und möglichst vermieden werden sollten.^[324] Dementsprechend wurde nach der Methode des „hängenden Tropfens“ die Oberflächenspannung von LBG und von LBG-Funktionsmaterial-Mischungen in den bekannten Lösungsmitteln gemessen (siehe Abbildung 4.8). Die Messungen konnten wegen der bei höheren Konzentrationen stattfindenden Gelierung leider nur bis zu einer LBG-Konzentration von 1 mg/ml durchgeführt werden.

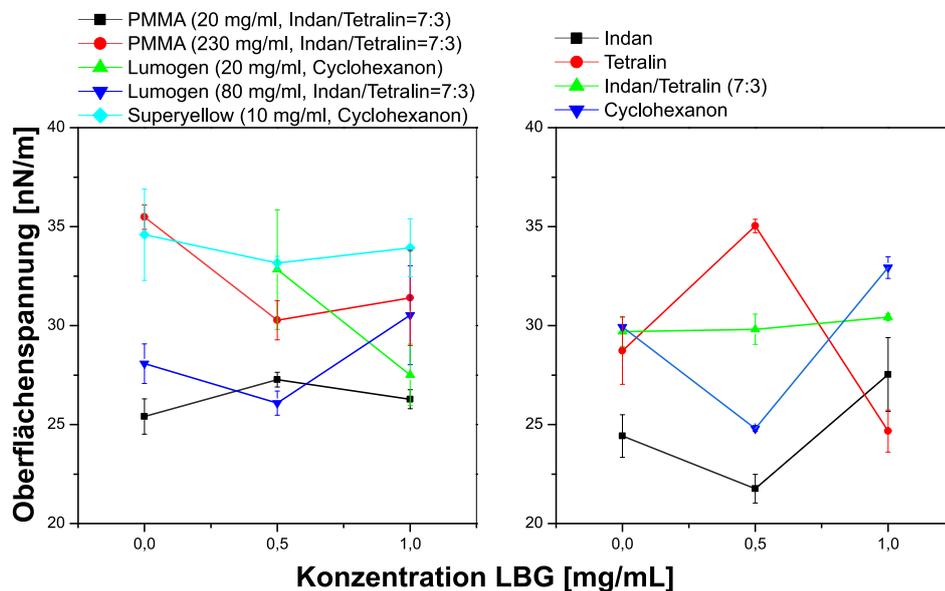


Abbildung 4.8: Messung der Oberflächenspannung diverser Lösungsmittel und Funktionsmaterial-Lösungen in Abhängigkeit der LBG-Konzentration.^[325]

Bei den Messungen war zu beobachten, dass die Beimischung des Organogelators LBG zumindest bis zu einer Konzentration von 1 mg/ml im Rahmen der Messungenauigkeit einen geringen Einfluss auf die Oberflächenspannung einer Tintenformulierung hat. Dies gilt sowohl für reine LBG-Lösungen als auch für Funktionsmaterial-beinhaltende Formulierungen. Am geeignetsten zur Verwendung in Tintenformulierungen erscheint jedoch das Lösungsmittelgemisch aus Indan und Tetralin (7:3), da sich bei diesem die Oberflächenspannung in sehr geringem Maße verändert. Somit erscheint LBG zumindest im Hinblick auf die viskoelastischen Eigenschaften der erzeugten Tintenformulierungen als geeignet zur Verarbeitung mittels Tintenstrahldruck, da die auf dem Substrat gewünschte Gelierung während des Druckvorgangs erfreulicherweise noch nicht stattfinden sollte.

4.2.3.4 Erzeugung und Untersuchung von LBG-Funktionsmaterial-Schichten

- Einfluss der LBG-Konzentration auf die Fluoreszenz

Da in den vorherigen viskoelastischen Messungen gezeigt werden konnte, dass sich LBG-Tintenformulierungen für den Einsatz im Tintenstrahldruck zur Erzeugung von organischen Funktionsschichten eignen, wurden nun die so erzeugten Schichten insbesondere auf ihre Gleichmäßigkeit und den Einfluss des Gelators auf die Fluoreszenz untersucht. Für letzteres wurden Lösungen diverser Emittermaterialien mit unterschiedlicher LBG-Konzentration hergestellt und mittels Fallgießen (engl. *drop casting*) auf einen Objektträger aufgetragen. Dieser wurde mit UV-Licht bestrahlt, um mögliche Veränderungen der Fluoreszenz zu erkennen. Die Beimischung des Gelators hat dabei keinen erkennbaren Einfluss auf die Fluoreszenz, unabhängig von der LBG-Konzentration (siehe Abbildung 4.9).

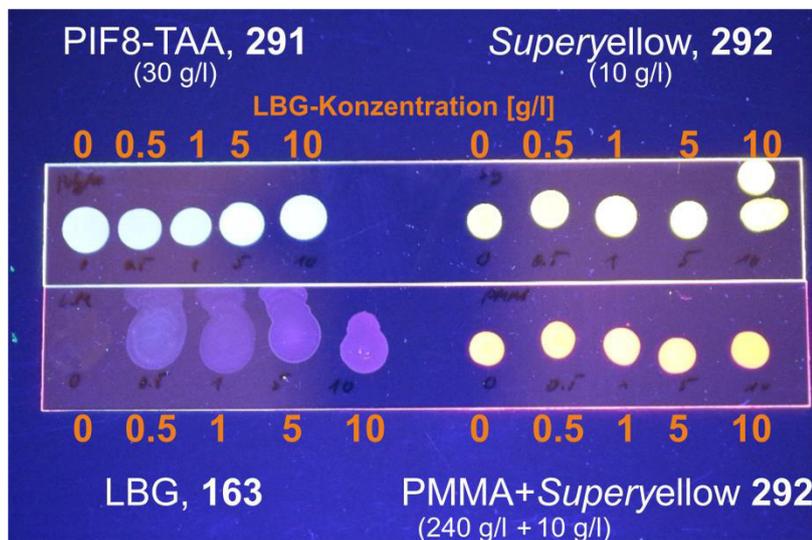


Abbildung 4.9: Mittels *Drop-Casting* erzeugte Co-Gel-Funktionsschichten auf einem Objektträger unter UV-Licht. Die LBG-Konzentration der Co-Gele ist in orangefarbener Schrift angegeben. Als Lösungsmittel diente jeweils das optimale Gemisch aus Indan/Tetralin (7:3). Eine Ausnahme ist *Superyellow 292*, welches aus Cyclohexanon aufgebracht wurde.

- Untersuchung der Uniformität mittels Tintenstrahldruck verarbeiteter Schichten

Um die Uniformität LBG-haltiger Funktionsschichten zu überprüfen, wurden die Profile von mittels Tintenstrahldruck erzeugter Schichten untersucht. Hierbei können vorwiegend zwei störende Prozesse stattfinden, welche zu einer ungleichmäßigen Schichtbildung führen können. Die inhomogene Verteilung von Funktionsmaterialien kann signifikant die Performance einer OLED beeinflussen.^[326] Insbesondere wurde bereits in vorherigen Kapiteln erwähnt, wie wichtig die jeweilige Schichtdicke einer Funktionsschicht und die Steuerung dieser für einen optimalen Ladungstransport ist.

Ein störendes Phänomen ist der sogenannte Kaffeering-Effekt (CRE, engl. *coffee ring effect*), welcher bei jeglicher Art kolloidaler Tropfen auftreten kann. Hierbei wird im Verlauf der Trocknung Material durch Kapillarkräfte von innen nach außen transportiert, um das Verkleinern des Tropfens zu unterbinden.^[327] Dadurch entsteht an der Außenkante des Tropfens ein konzentrierter, erhabener Rand (siehe Abbildung 4.10).

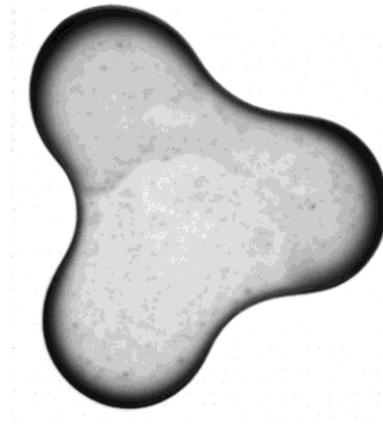


Abbildung 4.10: Darstellung des Kaffeering-Effekts. Dargestellt ist ein Kaffeetropfen, welcher 1 wt-% feste Bestandteile enthält. Die Abbildung wurde aus einer Publikation von DEEGAN *et al.* entnommen.^[327]

Ein dem CRE entgegengesetzter Effekt ist der sogenannte MARANGONI-Effekt,^[328] der bei einigen Lösungsmitteln (zum Beispiel Methanol, Ethanol, Aceton oder *n*-Pentan) auftreten kann und zu einer Strömung in Richtung der Tröpfchenmitte führt.^[329] Dabei bewirkt die ungleichmäßige Verdunstung einen Temperaturgradienten und damit einen Gradienten der Oberflächenspannung, wodurch es zu einem Materialtransport kommt. Ist nun jedoch der Materialstrom gegen den Rand größer als der MARANGONI-Effekt, so bildet sich der Kaffeering aus. Gleichwohl kann der CRE durch Variation der Viskosität, Oberflächenspannung und auch der Trocknungsgeschwindigkeit beeinflusst oder gegebenenfalls verhindert werden.^[330] Dementsprechend sollte die Beimischung von LBG zu Funktionstinten einen positiven Einfluss auf die CRE haben, da die Viskosität während des Trocknungs- und Abkühlprozesses infolge der einsetzenden Gelierung stark ansteigt und somit den Materialfluss zum Rand unterbinden sollte. Im Profil eines mittels Tintenstrahldrucks erzeugten Tropfens diverser Funktionstinten mit PMMA **294** und Lumogen **293** ist ersichtlich, dass der CRE ohne LBG-Beimischung stark ausgeprägt ist und das Profil an den Rändern deutlich höher ist als in der Tropfenmitte (siehe Abbildung 4.11). Durch die Erhöhung der LBG-Konzentration ist erwartungsgemäß ein Abflachen des Profils zu erkennen, welches bei einer LBG-Konzentration von 10 mg/ml nahezu uniform ist und den CRE weitestgehend unterdrückt.

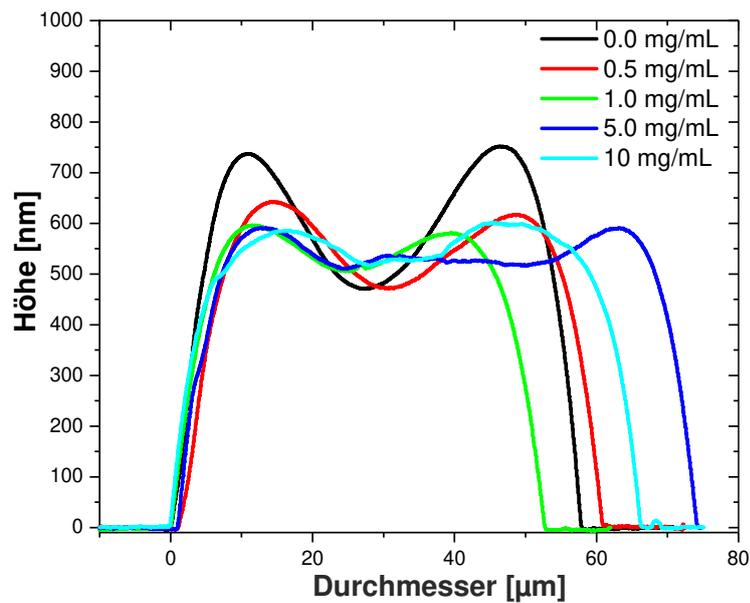


Abbildung 4.11: Profil eines via Tintenstrahl Druck erzeugten Tropfens in Abhängigkeit der LBG-Konzentration in Indan/Tetralin (7:3).^[325] In den Tintenformulierungen befinden sich zudem PMMA **294** (230 mg/ml) und Lumogen **293** (1.2 mg/ml).

Gleichwohl kann die Beimischung von LBG auch nachteilige Auswirkungen auf die Ausbildung glatter und definierter Schichten haben. Ab Konzentrationen von 5 mg/ml wurde zum Teil eine Phasenseparation des Gelators beobachtet, wobei sich lokale Inseln ausbildeten in welchen der Gelator agglomerierte (siehe Abbildung 4.12).

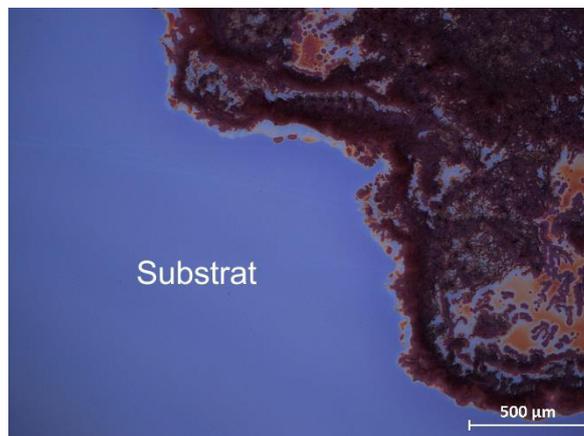


Abbildung 4.12: Vergrößerte Ansicht^[325] eines mittels Tintenstrahltechnik gedruckten Kreuzes (dunkelrot) mit Lumogen **293** (20 mg/ml) und LBG (5 mg/ml) in Cyclohexanon. Es ist eine deutliche Phasenseparation zu erkennen.

- **Untersuchung der Diffusion zwischen zwei Organogelschichten mittels orts aufgelöster ^2H -NMR-Spektroskopie**

Da die Organogelatoren eingesetzt werden sollen, um in effizienten, mehrschichtigen OLEDs das Vermischen konsekutiver Schichten zu vermeiden, wurde ein Versuch entwickelt, mit welchem zumindest eine qualitative Aussage über die Diffusion zwischen zwei aufeinanderliegenden gelierten Schichten getroffen werden kann. Um einen Eindruck von der durch die Gelierung bewirkten Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen oder auch den beigemischten Funktionsmolekülen zu erhalten, wurden orts aufgelöste ^2H -NMR-Spektren^[331] von gelierten Zweiphasensystemen aufgenommen (siehe Abbildung 4.13). Dazu wurde zunächst ein Zweiphasensystem aus geliertem Toluol- d_8 (obere Phase) und geliertem Toluol (untere Phase) spektroskopiert. Zu Beginn der Messung befindet sich das deuterierte Toluol ausschließlich in der oberen Region des Röhrchens (rote Signale in Abbildung 4.13 a). Nach 7 h sind bereits beträchtliche Mengen an deuteriertem Toluol in die vormals Deuterium-freie Phase diffundiert und nach 49 h befindet sich das Deuterium komplett in beiden Phasen.

Darüber hinaus sollte mit einem ähnlichen Versuch die Diffusion eines Funktionsmoleküls untersucht werden, welches einerseits ein deutlich größeres Molekülgerüst besitzt und andererseits im Vergleich zum reinen Lösungsmittel stark verdünnt vorliegt, was die Diffusionsgeschwindigkeit verringert. Für diesen Zweck wurde das zentral deuterierte Diarylamino-fluoren **253** synthetisiert. Dieses wurde mit LBG und Toluol- d_8 co-geliiert und orts aufgelöst vermessen (Abbildung 4.13 b). Nach 22 h ist zwar ein Teil von **253** in die untere Phase diffundiert, allerdings erwartungsgemäß deutlich weniger als dies beim Toluol- d_8 der Fall war. Darüber hinaus beschreibt diese Messung ein „worst-case“-Szenario. Im Zuge der Nassprozessierung einer OLED würde man die untere Schicht erst trocknen, bevor die nächste aufgebracht wird und somit die Interdiffusion weiter stark einschränken. Folglich werden diese Ergebnisse als deutliche Ermunterung und Bestätigung des Konzepts der Nutzung von Organogelatoren für die lösungsbasierte Prozessierung von mehrlagigen Bauteilen für die Organische Elektronik angesehen. Gleichwohl sollte zunächst der Einfluss von LBG auf die Performance einer simplen Einschicht-OLED überprüft werden (siehe nachfolgender Abschnitt), um letztlich eine Organogelatoren-basierte Mehrschicht-Architektur zu entwickeln. In dieser müsste insbesondere die Interdiffusion zwischen benachbarten Schichten mit genaueren Methoden untersucht werden.

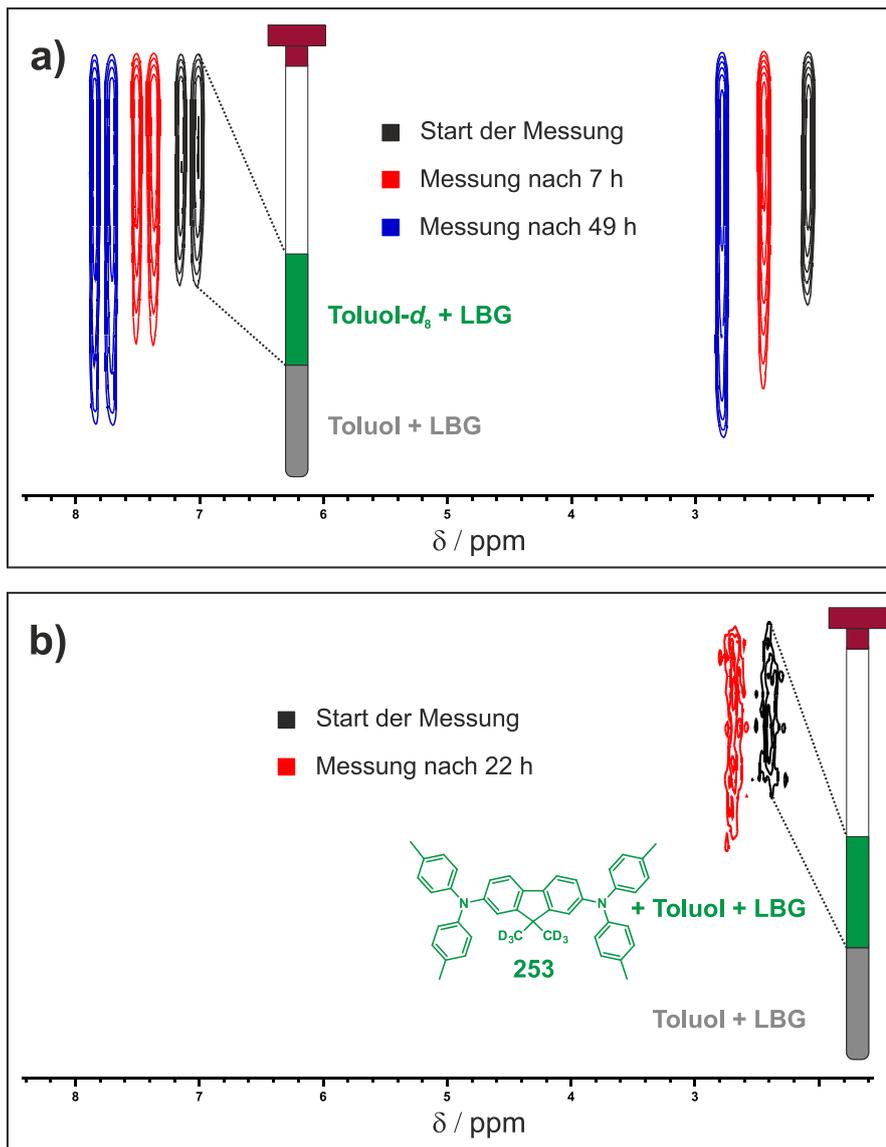


Abbildung 4.13: a) Ortsaufgelöstes ^2H -NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K). Untere Hälfte der Probe: LBG+Toluol, obere Hälfte: LBG+Toluol- d_8 . Die chemische Verschiebung bezieht sich nur auf die roten Signale. b) Ortsaufgelöstes ^2H -NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K). Untere Hälfte der Probe: LBG+Toluol, obere Hälfte: LBG+Toluol+**253**. Die chemische Verschiebung bezieht sich nur auf das schwarze Signal. Die angedeuteten Phasen im NMR-Röhrchen entsprechen nicht der wahren Lage.

4.2.3.5 Untersuchung der Performance einer Einschicht-OLED-Architektur in Abhängigkeit der LBG-Konzentration

In Zusammenarbeit mit T. RÖDLMEIER vom KIT in Karlsruhe wurde eine Einschicht-OLED mit dem polymeren Emitter *Superyellow 292* als Funktionsmaterial hergestellt (siehe Abbildung 4.14 d). Dieser wurden unterschiedliche Mengen an LBG beigemischt und in dem Kontext der Einfluss der Gelator-Konzentration auf die OLED-Performance untersucht (siehe Licht-Strom-Spannungs-Kurven (LIV-Kurven) in Abbildung 4.14 a-c).

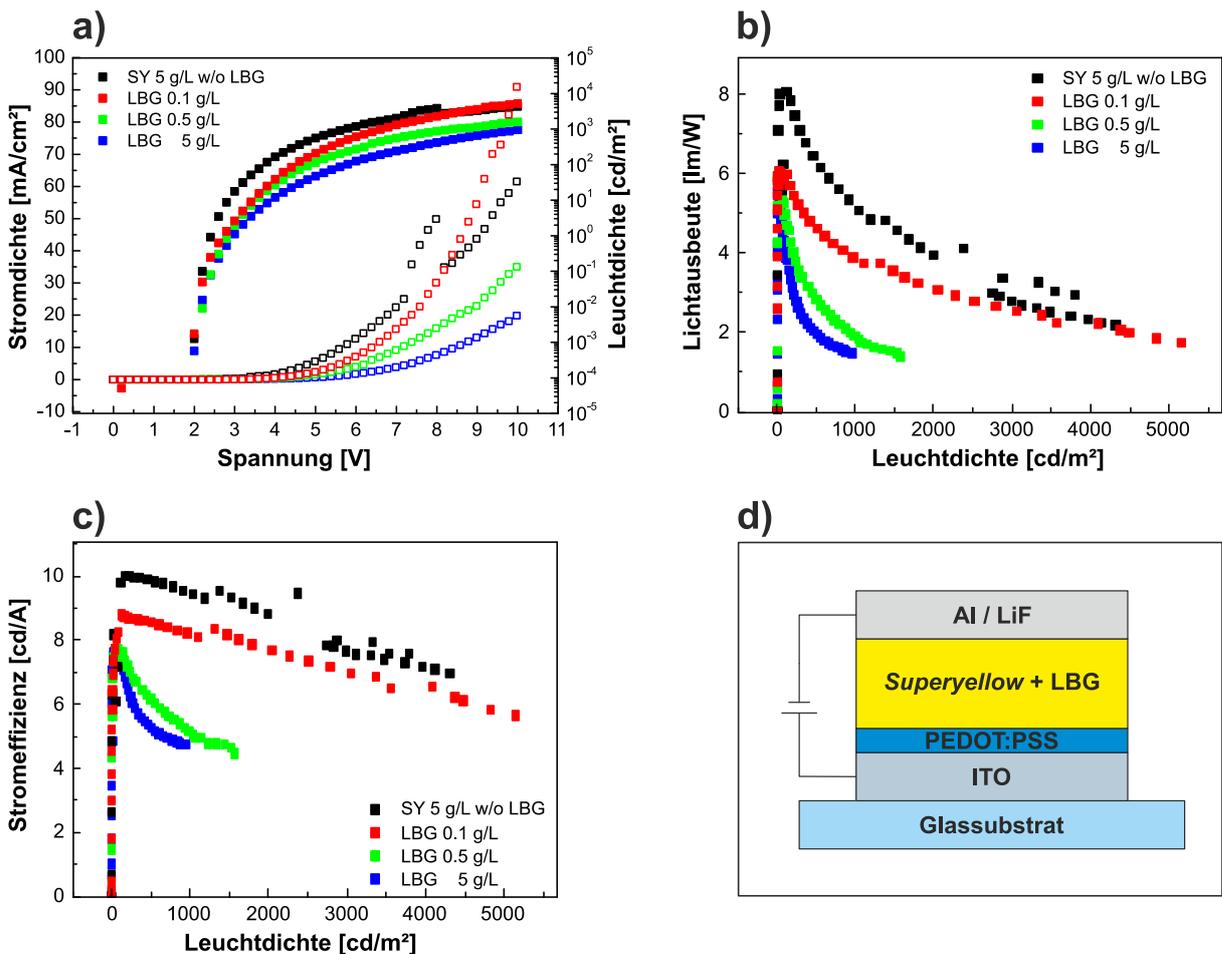


Abbildung 4.14: LIV-Kurven a-c) einer Einschicht-OLED-Architektur,^[325] deren Aufbau in d) dargestellt ist. In a) gehören die ausgefüllten Quadrate zur Leuchtdichte, die ungefüllten zur Stromdichte. Die *Superyellow*-Emitterschicht wurde mit unterschiedlichen Mengen an LBG versetzt. Die Funktionsschichten wurden durch Rotationsbeschichtung verarbeitet.

Bei den Untersuchungen können folgende Beobachtungen gemacht werden:

- In a) ist zu erkennen, dass die für eine bestimmte Spannung erreichte Stromdichte mit der Gelatorkonzentration um mehrere Größenordnungen abnimmt. Ab einer Betriebsspannung von ca. 8.5 V sorgt die Beimischung von 0.1 g/l LBG jedoch für eine höhere Stromdichte und Leuchtdichte als ohne Organogelator.

Hinsichtlich der Leuchtdichte nimmt die Performance mit steigender Gelatorkonzentration deutlich ab. Bei einer Spannung von 10 V beträgt die maximale Leuchtdichte für die OLED ohne Organogelator etwa 5000 cd/m² und nimmt mit steigendem Gelator-Anteil signifikant ab. Bei einer Gelator-Konzentration von 5 g/l, welche für die Gelierungsfähigkeit der Mischung notwendig ist, beträgt die maximale Leuchtdichte nur noch 1000 cd/m².

- In b) kann festgestellt werden, dass zum einen ohne die Beimischung von LBG höhere Lichtausbeuten erzielt werden können und diese mit steigender Leuchtdichte deutlich stärker abfällt als ohne oder mit nur 0.1 g/l LBG der Fall ist. Zudem sind für letztere mit etwa 4000-5000 cd/m² deutlich höhere Leuchtdichten erreichbar, als es mit 0.5 g/l und 5 g/l Gelator-Beimischung der Fall ist. Hierbei werden maximale Leuchtdichten von 1000-2000 cd/m² erreicht. Jedoch unterscheidet sich die Performance zumindest zwischen einer LBG-Konzentration von 0.5 g/l und 5 g/l nur gering und ist im Hinblick auf eine für die Gelierung benötigte Menge von 5 g/l positiv, da eine weitere Steigerung ab 0.5 g/l keinen großen Einfluss zu haben scheint.
- In Abbildung c) ist ersichtlich, dass die Stromeffizienz der OLED bei einer LBG-Beimischung von 0.5 g/l und 5 g/l je nach Leuchtdichte um 20-50 % abnimmt, wobei die Stromeffizienz bei einer geringen LBG-Konzentration von 0.1 g/l nur um etwa 10 % vermindert wird. Allerdings sinkt auch hier mit 0.5 g/l und 5 g/l Organogelator die Stromeffizienz mit steigender Leuchtdichte drastisch ab.
- Resümierend kann festgehalten werden, dass hinsichtlich des in d) gezeigten OLED-Aufbaus die Performance mit steigender LBG-Konzentration bedeutend abnimmt. Nichtsdestotrotz konnte aber gezeigt werden, dass eine OLED-Architektur unter Verwendung des Organogelators LBG zumindest, wenn auch mit verminderter Leistungsfähigkeit, funktioniert und somit als *proof-of-concept* vermerkt wird. Sicherlich kann die Leistungsfähigkeit einer LBG-basierten Organischen Leuchtdiode durch weitere Forschungsarbeiten weiter verbessert werden. Insbesondere hinsichtlich der Herstellung definierter Funktionsschichten besteht Handlungsbedarf, da in zahlreichen Beschichtungsversuchen eine nicht-uniforme Substanzverteilung des Gelators zu beobachten war.

Darüber hinaus sollte LBG mit anderen Funktionsmaterialien, insbesondere niedermolekularen Verbindungen erprobt werden, da der Gelator mit diesen unter Umständen anders wechselwirkt und möglicherweise einen weniger drastischen Einfluss auf die Performance hat.

4.2.4 Zusammenfassung und Fazit

In den bisherigen Experimenten dieser Arbeit (Teil A) konnten einige wichtige und neuartige Funktionsmaterialien hergestellt und notwendige Kenntnisse zur Verwendung von Organogelatoren in OLEDs gesammelt werden. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst:

- Es konnten verschiedene literaturbekannte Organogelatoren hergestellt werden. Hierbei erfolgte die Synthese eines L-Glutaminsäure-basierten Gelators (LBG) und zweier verschiedenartiger D-Mannitol-basierten Gelatoren (MBGs). In dem Zusammenhang kann LBG als universeller Gelator betrachtet werden, welcher in der Lage ist über 40 unterschiedliche Lösungsmittel zu vergelen. Dies auch dann, wenn ein niedermolekulares oder polymeres Funktionsmaterial beigemischt wird. Unter Berücksichtigung der Gelierungstemperatur T_G bleibt die Stabilität eines Co-Gels erhalten, wenn nicht sogar leicht verbessert. Die MBGs dienen als Alternative für unpolare Lösungsmittel, wie *n*-Alkane, da LBG nicht fähig ist diese Lösungsmittel zu immobilisieren.
- Es wurden mehrere Konzepte zur kovalenten Anbindung von LBG an organische Funktionsmoleküle entwickelt. Dabei konnten einige unterschiedliche, kovalent verbundene Einheiten aus LBG und einem FM erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden. Insbesondere das POESIE-Teilprojekt zur Erzeugung kovalent verbundener Diphenylamin-substituierter Indenofluoren-LBG-Einheiten konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Dabei hat sich gezeigt, dass zur Erhaltung der Gelierungsfähigkeit von LBG ein Abstandshalter zwischen Gelierungs- und Funktionseinheit zwingend erforderlich ist. Zudem wurden diese Hybride zur Minimierung der intrinsischen Gelatorkonzentration mit nur einer LBG-Einheit verknüpft, welche für die Gelierungsfähigkeit ausreichend ist.

In dem Zusammenhang konnte eine neuartige, zielgerichtete Syntheseroute zu unsymmetrisch 2,8-substituierten Diphenylamin-Indenofluorenen entwickelt werden, welche jedoch mit einem erhöhten Syntheseaufwand verbunden ist.

- Bei der Charakterisierung von Funktionsmaterial-beinhaltenden Organogelen hat sich herausgestellt, dass die Funktionsmolekül-LBG-Co-Gele bezüglich des Syntheseaufwands, der Gelatorkonzentration, der Stabilität der Gele und insbesondere der Universalität hinsichtlich der zu vergelenden Substanzen im Vergleich zu kovalent verknüpften Funktionsmaterial-LBG-Hybriden die geeignetere Lösung sind.
- Von den LBG-Co-Gelen wurden viskoelastische Eigenschaften gemessen und das Diffusionsverhalten zumindest qualitativ mittels ortsaufgelöster ^2H -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich Co-Gele mit diversen niedermolekularen und polymeren Funktionsmaterialien prinzipiell zur Verarbeitung mittels Tintenstrahldruck eignen. Bei der Erzeugung gelierter Funktionsschichten wird durch die LBG-Beimischung insbesondere eine Verringerung bis hin Vermeidung des sogenannten Kaffeering-Effekts beobachtet. Gleichwohl bestehen Probleme bei der Erzeugung glatter und wohldefinierter Schichten, da die LBG-Schichten während des Trocknungsprozesses zur Phasenseparation und Agglomeration neigen.
- Es konnte eine erste *proof-of-concept*-OLED konstruiert werden, welche unter Verwendung des Organogelators LBG funktionsfähig ist. Jedoch verschlechtert sich die Performance dieser Einschicht-OLED mit steigender Gelatorkonzentration, so dass Leistungseinbußen von etwa 50 % entstehen. Es wurde allerdings nur ein einziges System mit dem polymeren Emitter *Superyellow* als Funktionsmaterial getestet und es ist fraglich, ob die Erkenntnisse auch auf andere Materialien, insbesondere niedermolekulare Funktionsmoleküle, übertragbar sind.

4.3 Teil B: Anbringung von Funktionseinheiten an helikal-chirale Polyisonitrile

Das nachfolgende Kapitel befasst sich zunächst mit der Synthese von mit organischen Halbleitermaterialien funktionalisierten Polyisonitrilen, was ein weiteres Teilvorhaben im Rahmen des Verbundprojekts POESIE im hiesigen Arbeitskreis REGGELIN darstellt. Dabei werden Strategien zur Generierung Lochleiter-tragender und TADF-Emitter-bestückter Monomere entwickelt und angewandt. Darüber hinaus wird ein Oxetan-funktionalisiertes Isonitril-Monomer synthetisiert, welches zur Copolymerisation mit den Halbleiter-funktionalisierten Isonitrilen dient, damit die prozessierten Funktionspolymere letztlich quervernetzt werden können. Nach der erfolgten Synthese der Polymere werden diese hinsichtlich des Quervernetzungsverhaltens untersucht. Zudem werden die Auswirkungen der Anordnung der Halbleiterverbindungen in einer definierten Mikroumgebung mittels UV-Vis- sowie Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Abschließend sollte eine weitergehende Charakterisierung der Funktionspolymere und die Konstruktion eines *proof-of-concept*-OLED-Bauteils bei der Arbeitsgruppe MEERHOLZ an der Universität zu Köln erfolgen.

4.3.1 Synthesestrategie zur Darstellung Funktionsmolekül-tragender Polyisonitrile

In Abbildung 4.15 sind die Strukturen der in diesem Teilvorhaben entwickelten Zielverbindungen und die Synthesestrategie zur Herstellung dieser dargestellt. Als grundlegender Baustein der Monomere dient ein einfach polymerisierbares Phenylisonitril, welches als ein Carbonsäureamid mit L-Valin als chiraalem Induktor für die Bildung einer stereoregulären Helix verknüpft ist. Zur Löslichkeitsvermittlung und als Abstandshalter dient eine Hexyl-Kette, über welche die Aminosäure und das jeweilige Funktionsmolekül miteinander verbunden sind. Diese wird über eine Ester-Gruppe mit L-Valin verbunden, wohingegen das Funktionsmolekül als Phenylether angebracht werden soll. Als Funktionsmaterialien wurden ein aktuelles TPD-basiertes Lochleitungsmaterial **298**, dessen mit quervernetzenden Hexyl-Oxetan-Einheiten funktionalisiertes Derivat **300** und ein leistungsfähiger, aus Acridan-Phenyl-Pyrimidin (APP)-Strukturmotiven aufgebauter, TADF-Emitter **299** ausgewählt, um die wichtigsten Klassen an Funktionsmaterialien abzudecken.

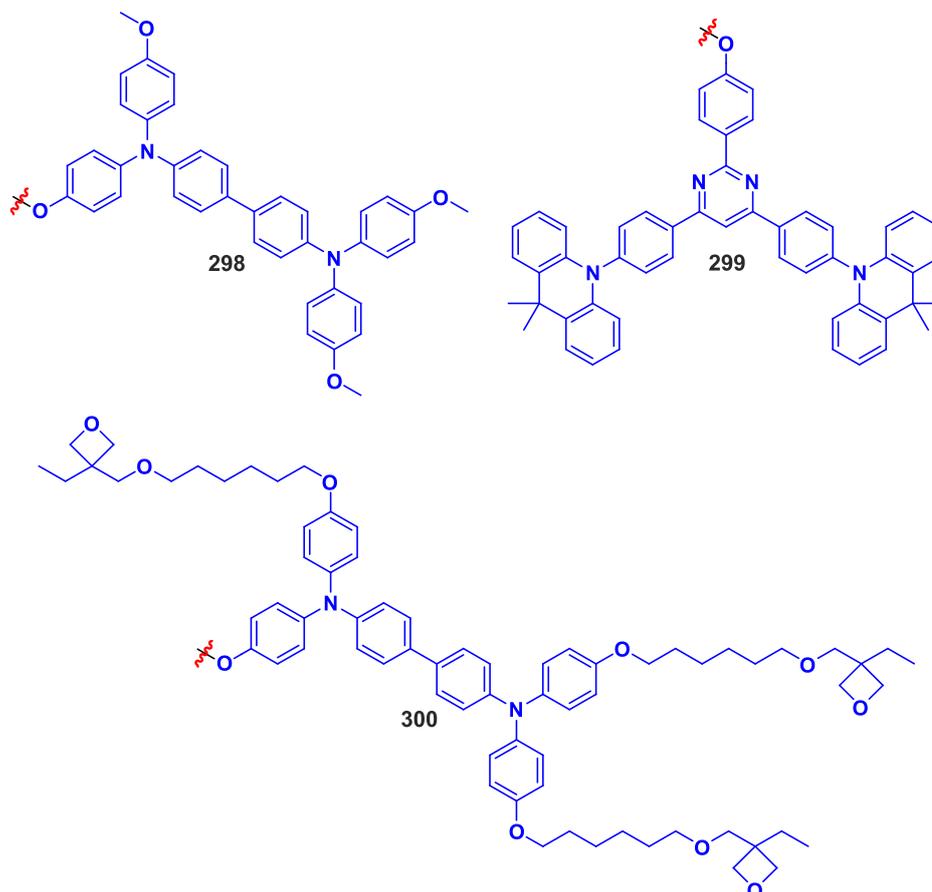
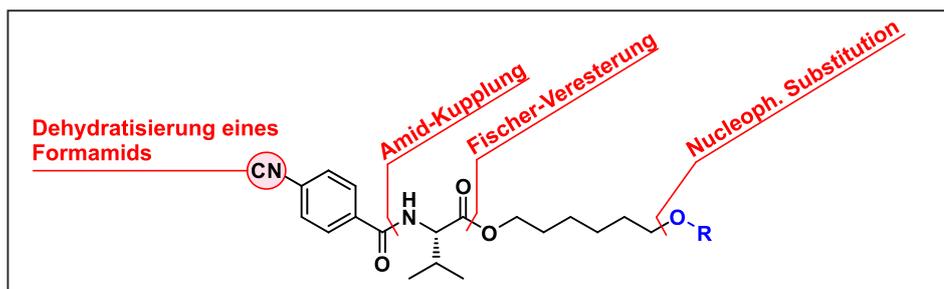


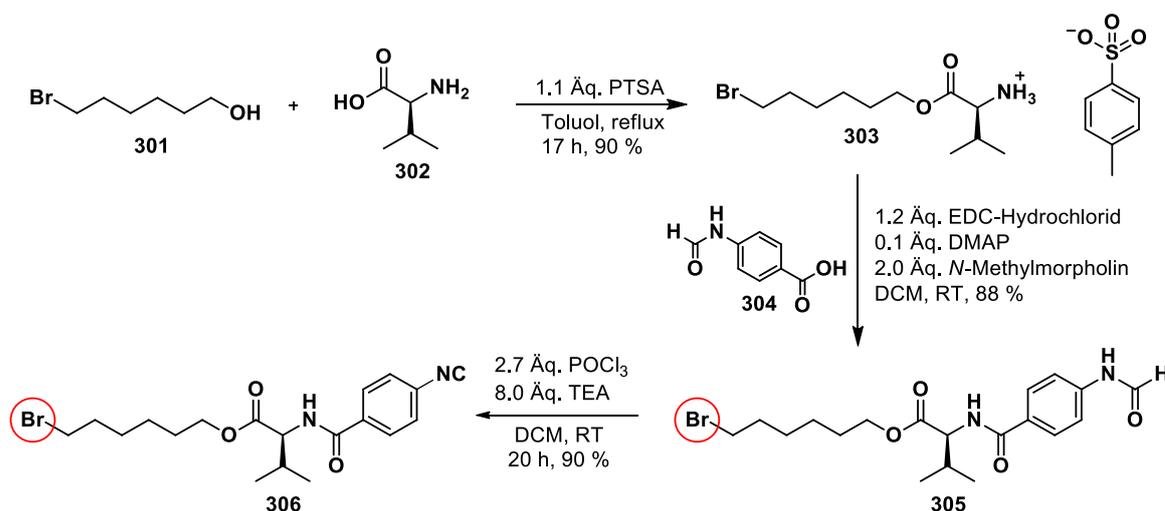
Abbildung 4.15: Darstellung der Isonitril-Zielstrukturen für die anschließende Polymerisation zu Funktionsmolekül-tragenden Polyisonitrilen. Für das grundlegende Strukturmotiv der Monomere (siehe Kasten) ist die retrosynthetische Zerlegung gezeigt.

Zur Generierung der Isonitril-Funktionalität dient dabei als Vorläuferverbindung ein Formamid, aus welchem durch eine Dehydratisierungsreaktion das Isonitril hervorgeht. Zur Bildung des Säureamids bietet sich eine gewöhnliche Amid-Kupplung mit diversen Carbonsäure-aktivierenden Reagenzien an. Die Alkyl-Kette kann mit der Aminosäure in Form eines Alkohols über eine FISCHER-Veresterung verbunden werden, wobei sich in der 6-Position der Alkylkette eine geeignete Abgangsgruppe befinden sollte, um letztlich mit dem jeweiligen Funktionsmolekül verknüpft werden zu können. Hierfür bietet sich beispielsweise 6-Brom-1-hexanol an. Über das Bromid kann sodann das mit einem geeigneten Nucleophil bestückte Funktionsmaterial angebunden werden.

Für diesen Zweck werden im Rahmen dieser Arbeit insbesondere Phenole genutzt, da diese leicht in hohen Ausbeuten alkyliert werden können.^[332] Dementsprechend wird nachfolgend die Synthese eines allgemeinen Synthesebausteins gezeigt, welcher einfach nach einem Baukastenprinzip mit diversen Funktionsmaterialien verbunden werden kann.

4.3.2 Allgemeiner Synthesebaustein für die Herstellung von diversen funktionalisierten Monomeren als Vorläufer für Polyisocyanide

Als gemeinsamer Baustein für die Synthese Funktionsmolekül-tragender Polyisocyanide dient das Alkylbromid-funktionalisierte Formamid **305**, welches im Anschluss mit einem geeignet substituierten Funktionsmolekül verknüpft werden kann. Der Vorläufer **305** trägt bereits die Formamid-Funktionalität, aus welcher durch Dehydratisierung ein Isonitril **306** erhalten werden kann, sowie als chirale Komponente L-Valin **302** (siehe Schema 4.36).



Schema 4.36: Synthese des Formamid-Bausteins **305** beziehungsweise des Isonitril-Bausteins **306**. Das für die weitere Funktionalisierung notwendige Bromid ist durch einen roten Kreis gekennzeichnet.

L-Valin **302** wurde zunächst mit 6-Brom-1-hexanol **301** verestert, wobei nach erfolgter Umkristallisation eine hohe Ausbeute von 90 % erreicht werden konnte. Das Aminosäureester-Tosylat **303** wurde anschließend mittels gewöhnlicher Amid-Kupplung nach einer Arbeitskreis-Vorschrift mit der Formamidobenzoesäure **304** verknüpft, wodurch das Formamid **305** erhalten werden konnte. Die Ausbeute des Synthesebausteins **305** war mit 88 % nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung hervorragend. Dabei wurde die hohe Polarität des Formamids **305** ausgenutzt, weshalb sich Verunreinigungen sehr gut abtrennen ließen.

Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellten *N*-Phenyl-Formamide ist aufgefallen, dass eine zunächst merkwürdig hohe Anzahl an Signalen im Protonen-NMR-Spektrum erzeugt wird. Diese können mithilfe der Literatur^[333] den *s-cis* und *s-trans*-Konformeren der Formamid-Gruppe zugeordnet werden, wobei die unterschiedliche räumliche Lage der Formyl-Gruppe auch die Signale der benachbarten aromatischen Protonen beeinflusst. Das Verhältnis des *s-cis* zum *s-trans*-Konformeren beträgt in der Regel etwa 65:35 und konnte auch für die innerhalb dieser Arbeit erhaltenen Formamide beobachtet werden.^[333b] Als Beispiel ist in Abbildung 4.16 das ¹H-NMR-Spektrum des Formamid-Bausteins **305** gezeigt.

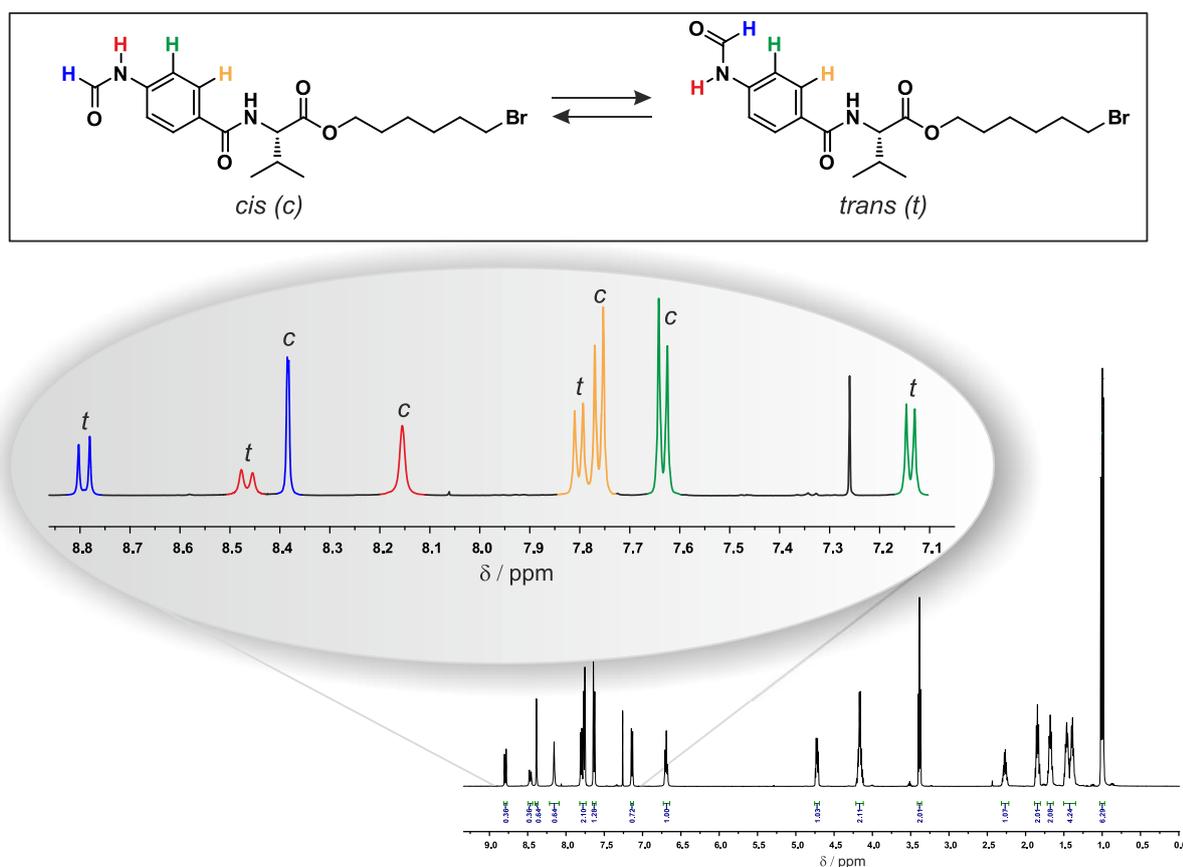


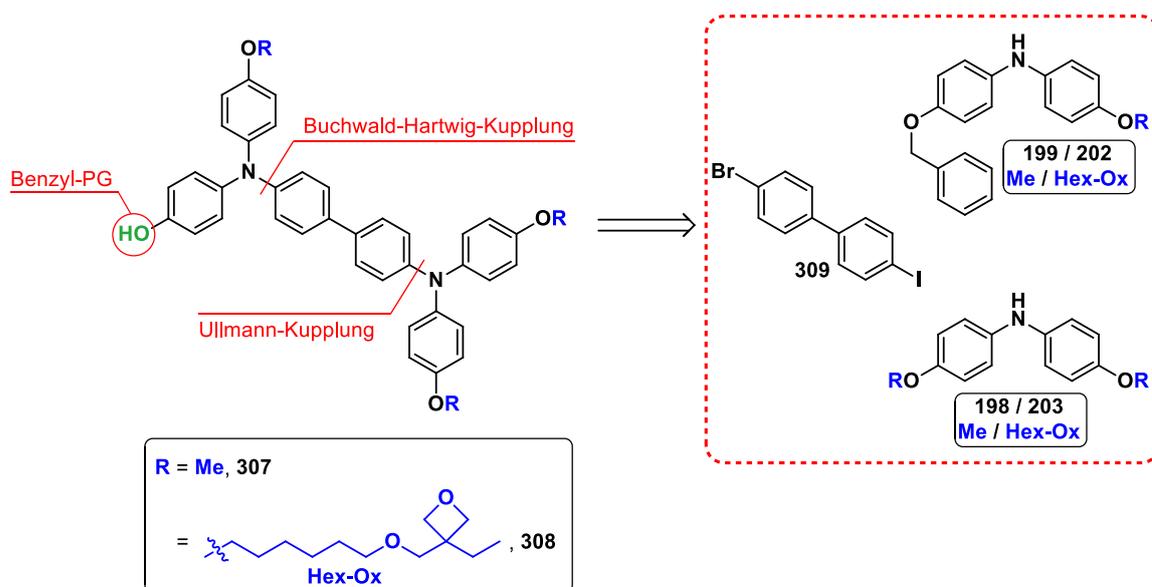
Abbildung 4.16: ¹H-NMR-Spektrum des *N*-Phenylformamids **305** in CDCl₃ (500 MHz, 300 K). Der von den unterschiedlichen Formamid-Konformationen beeinflusste aromatische Bereich ist vergrößert dargestellt. Die Signale sind den jeweiligen Protonen der Strukturen farblich zugeordnet. Darüber hinaus sind die jeweiligen Signale dem *s-cis* (c) beziehungsweise dem *s-trans*- (t) Konformer zugeordnet.

Nach erfolgter Synthese kann der Baustein **305** über das Bromid mit einem Phenol-tragenden Funktionsmaterial in einer nucleophilen Substitution verknüpft werden. Weiterhin kann der Baustein **305** in Anlehnung an die Synthesevorschriften von UGI^[334] sowie KOBAYASHI *et al.*^[335] direkt weiter zu der Isonitril-Vorläuferverbindung **306** umgesetzt werden.

Diese wird insbesondere für die Darstellung des Oxetan-tragenden Isonitril-Monomers **300** (siehe Abbildung 4.15, S. 140) benötigt, da es bei der Synthese dieser Verbindung nicht möglich ist, das Isonitril im abschließenden Syntheseschritt zu generieren. Später wird sich diesbezüglich zeigen, dass das Oxetan nicht mit dem Einsatz von Phosphorylchlorid als Dehydratisierungsreagenz vereinbar ist. Ansonsten soll die Generierung der Isonitril-Funktionalität im letzten Syntheseschritt erfolgen, da diese insbesondere in Lösung eine begrenzte Stabilität aufweist.

4.3.3 Synthese der TPD-basierten Isonitril-Monomere

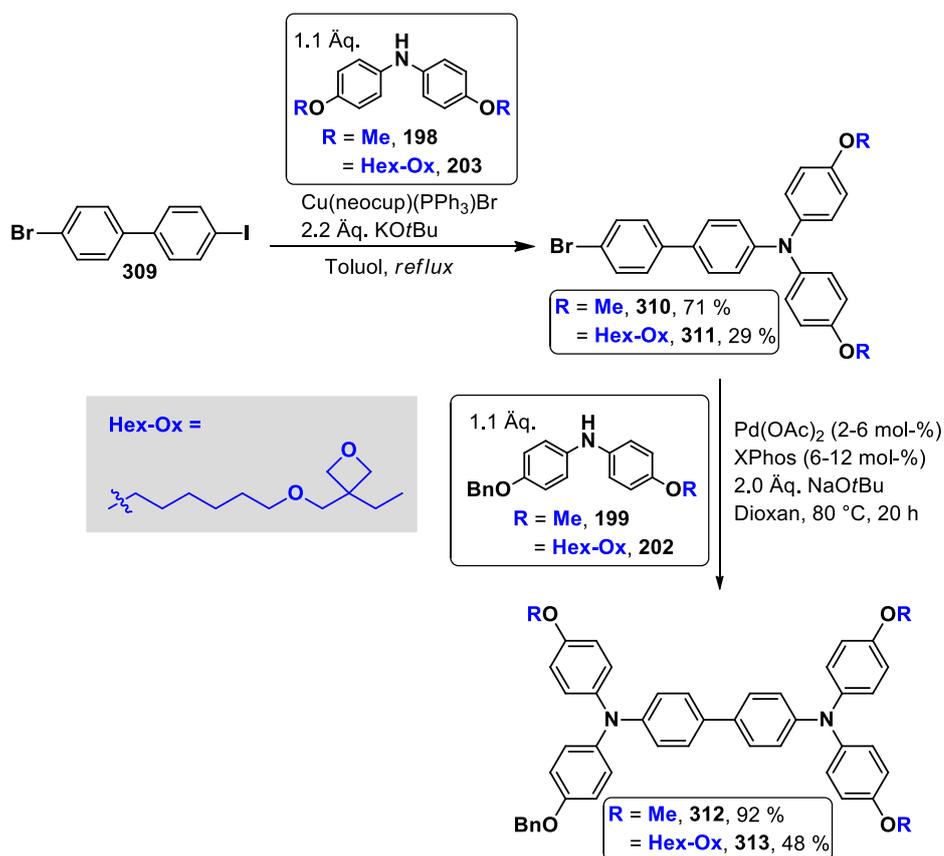
Zur Synthese der TPD-basierten Isonitril-Monomere **298** und **300** mussten zunächst die entsprechenden phenolischen TPD-Derivate **307** und **308** synthetisiert werden, um über das Bromid des *N*-Arylformamids **305** verknüpft werden zu können. Die hierzu erarbeitete Synthesestrategie ist in Schema 4.37 dargestellt.



Schema 4.37: Retrosynthetische Zerlegung der Phenol-substituierten TPD-Derivate **307** und **308**. Diese sollen später über die OH-Funktionalität mit dem Formamid-Baustein **305** verknüpft werden.

Zur Synthese der einfach Aryl-OH-funktionalisierten TPD-Derivate wurde die in Abschnitt 4.2.2.1 entwickelte Strategie übernommen, welche bei der Synthese unsymmetrisch substituierter Fluoren- und Indenofluoren-Derivate verfolgt wurde. Somit können die TPD-Derivate **307** und **308** auf den gemeinsamen Vorläufer Brom-Iod-biphenyl **309** sowie auf die entsprechenden Diphenylamine **199/202** beziehungsweise **198/203** zurückgeführt werden. Die Darstellung der entsprechenden Diphenylamine wurde bereits in Abschnitt 4.1.4 beschrieben.

Im ersten Syntheseschritt wurde das Brom-Iod-biphenyl **309** in einer ULLMANN-Kupplung mit dem DPA **198** beziehungsweise **203** zur Reaktion gebracht, wonach die verbleibenden Aryl-Bromide **310/311** mittels einer BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion mit den DPAs **199/202** zu den Benzyl-geschützten Verbindungen **312** und **313** umgesetzt werden konnten (siehe Schema 4.38).

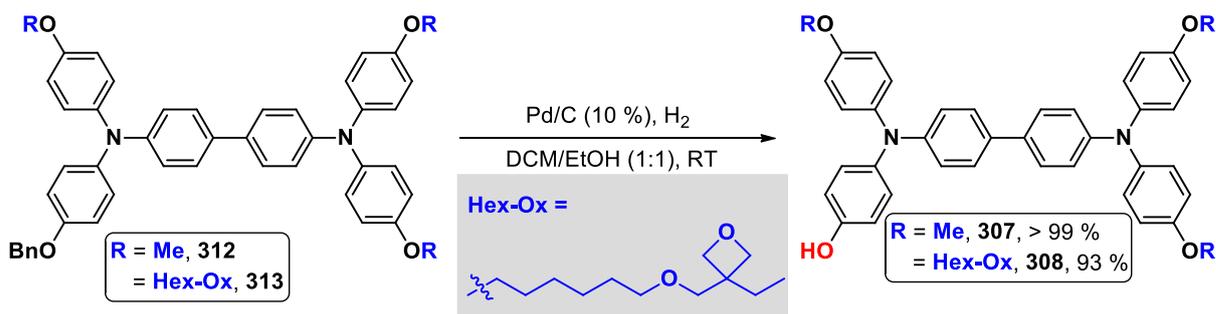


Schema 4.38: Abfolge aus ULLMANN-Kupplung und BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion zur Generierung der unsymmetrisch DPA-substituierten TPD-Derivate **312** und **313**.

Hinsichtlich der Ausbeuten der Reaktionen fällt auf, dass die entsprechenden C-N-Kupplungsreaktionen unter Verwendung der Hexyloxy-Oxetan (Hex-Ox)-tragenden Diphenylamine **203** beziehungsweise **202** mit einer etwa halbierten isolierten Ausbeute im Vergleich zu den Methoxy-substituierten Derivaten **198** und **199** durchgeführt werden können. Die hohe Elektronendichte der Oxetan-tragenden DPAs sollte dafür nicht maßgeblich sein, da diese etwa im Bereich der Methoxy-Derivate liegen sollte. Vielmehr werden sterische Wechselwirkungen angenommen, die sich bei den Reaktionen offenbar störend auswirken. So konnten bei den Reaktionen unter Verwendung der Oxetan-funktionalisierten Diphenylaminen **202** und **203** mittels Dünnschichtchromatographie keine vollständigen Umsätze erreicht werden.

Die nachfolgende Aufreinigung mittels Säulenchromatographie sorgte für weitere Ausbeuteverluste, da sich die Edukte und Produkte bezüglich ihrer Polarität nur geringfügig unterschieden. Die Polarität der Verbindungen wird offenbar maßgeblich durch die Oxetan-Substituenten beeinflusst. So wurden unter Verwendung der Methoxy-DPAs zum einen höhere Umsätze erreicht, zum anderen war die Aufreinigung deutlich einfacher, da sich die Polarität der zu trennenden Verbindungen in größerem Maße unterschieden hat.

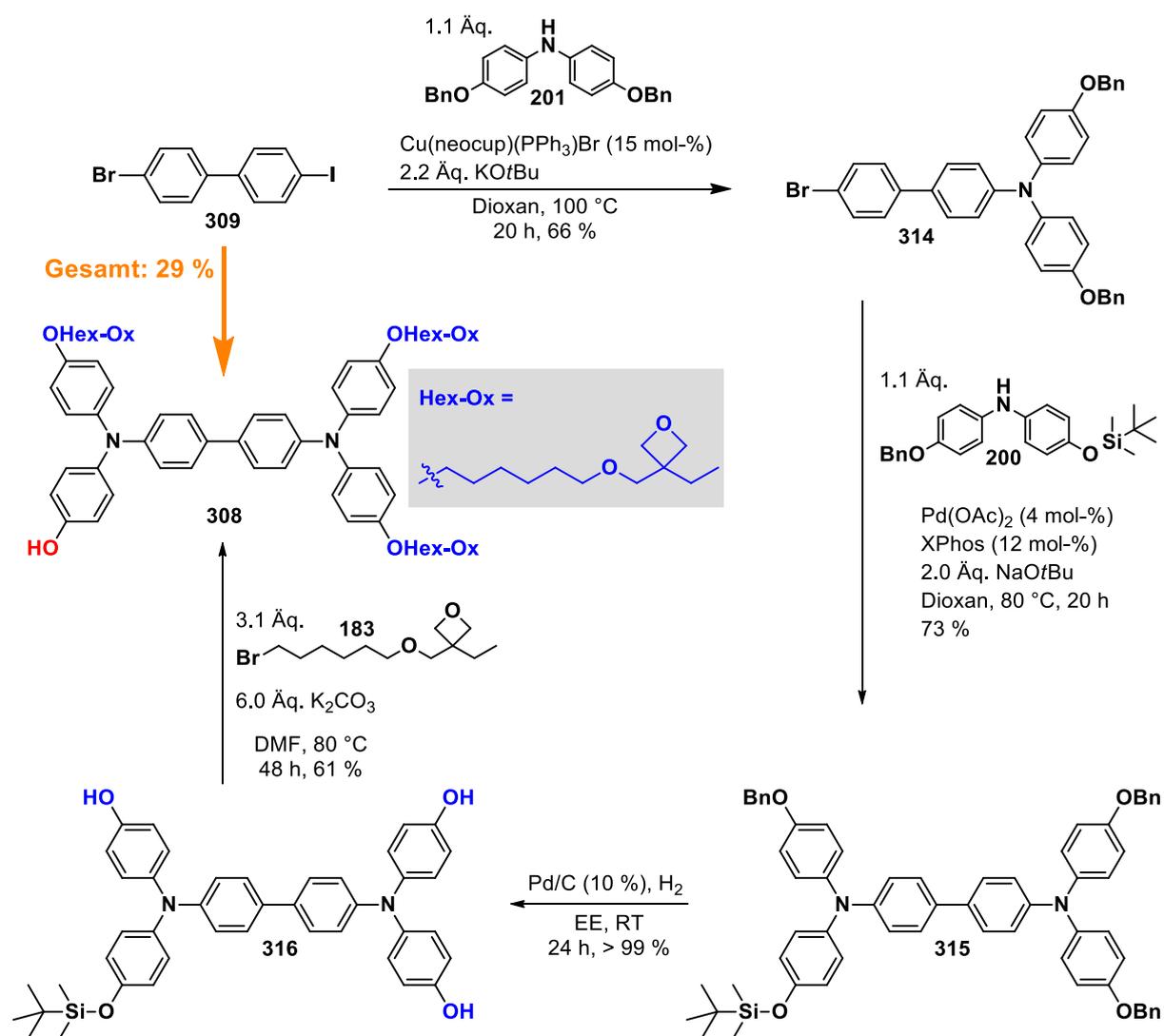
Anschließend wurde die Benzyl-Schutzgruppe der beiden TPD-Derivate **312** und **313** durch eine katalytische Hydrierung mit Palladium auf Kohle und Wasserstoff mit hohen Ausbeuten entfernt, um die zur Verknüpfung mit dem Formamid-Vorläufer **305** benötigte Aryl-OH-Gruppe freizusetzen (siehe Schema 4.39). Bei der Reaktionskontrolle mittels DC konnte der vollständige Umsatz und die Bildung eines einzigen Produkts festgestellt werden, so dass die Phenole **298** und **300** durch einfaches Filtrieren über Celite und dem anschließenden Entfernen des Lösungsmittels in hoher Reinheit erhalten werden konnten, was mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt wurde.



Schema 4.39: Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe (Bn) durch katalytische Hydrierung mit Palladium auf Kohle (10 %) und Wasserstoff. Die für die nachfolgende Verknüpfung benötigte phenolische OH-Gruppe ist in rot gefärbt. Die unterschiedlichen Reste R sind blau markiert.

Die Gesamtausbeute zu dem dreifach Methoxy-substituierten TPD mit freier OH-Gruppe **307** ist mit insgesamt 65 % hervorragend. Da die Ausbeute zu dem Hexyl-Oxetan-tragenden TPD-Derivat **308** im Vergleich mit 13 % mäßig ist, wurden zwei weitere Syntheserouten entwickelt, um diese Verbindung in einer höheren Ausbeute erhalten zu können. Dabei sollten die störenden Hexyl-Oxetane erst auf einer späteren Synthesestufe eingeführt werden, damit die C-N-Kupplungsreaktionen mit einer gewohnt hohen Ausbeute durchgeführt werden konnten. Diese waren in Anwesenheit der Hexyl-Oxetan-Substituenten die Stufen mit dem größten Ausbeuteverlust.

Im ersten Konzept (*Silylether-Strategie*, siehe Schema 4.40) wurde das Biphenyl **309** in der ULLMANN-Kupplung mit dem Bis-Benzylether-Diphenylamin **201** zu dem Arylbromid **314** zur Reaktion gebracht (Ausbeute: 66 %), welches anschließend in der nachfolgenden BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung zu dem TBDMS-TPD-Derivat **315** in einer guten Ausbeute von 73 % umgesetzt werden konnte. Somit waren die Ausbeuten der Kupplungsreaktionen in Abwesenheit der Hexyl-Oxetane erwartungsgemäß signifikant höher.



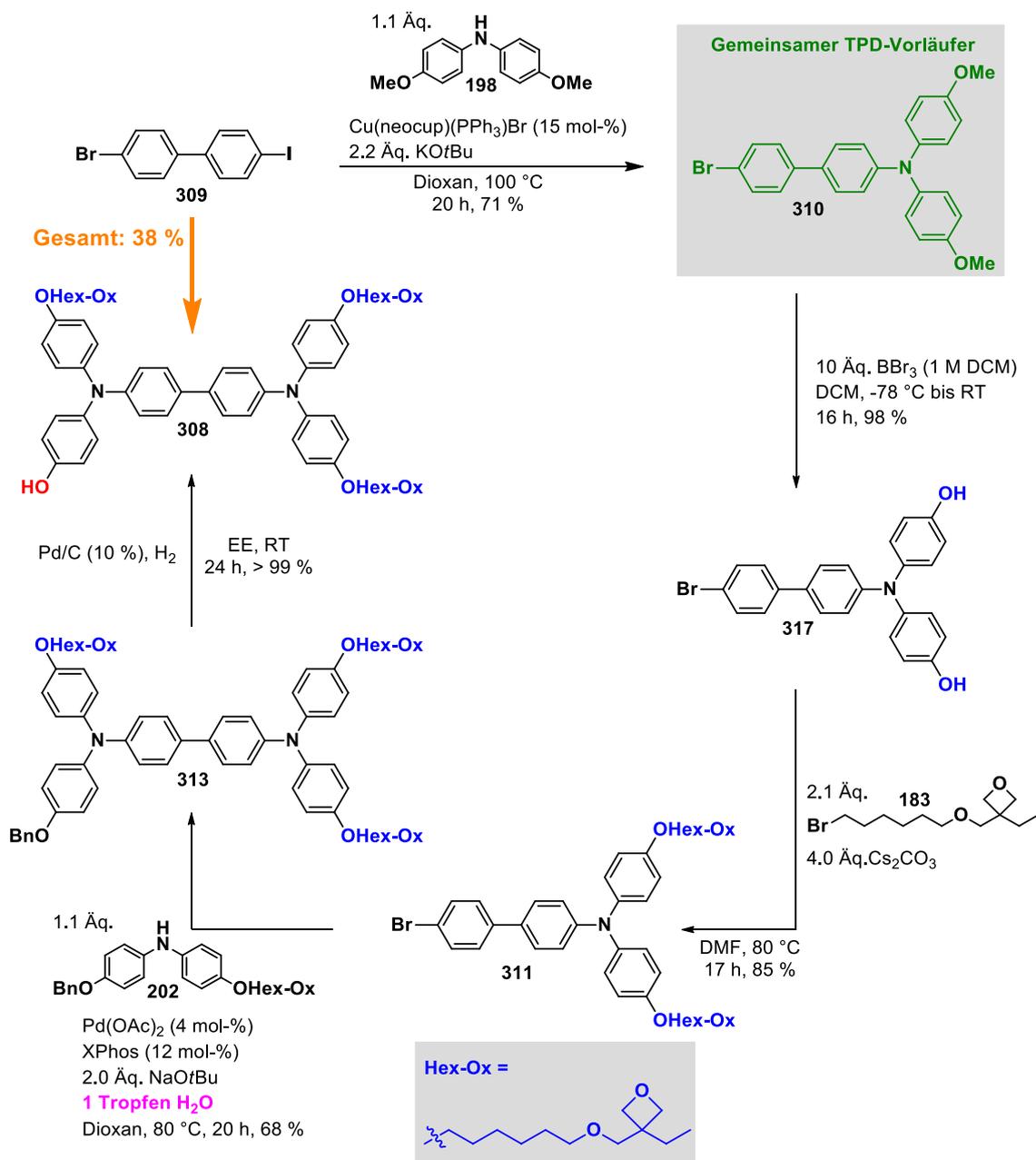
Schema 4.40: *Silylether-Strategie* zur Synthese des Oxetan-funktionalisierten TPD-Derivats **308**. Die Gesamtausbeute über vier Stufen ist orangefarben dargestellt. Die für die Oxetan-Funktionalisierung wichtigen Schritte sind blau gekennzeichnet.

In ihrer Arbeit zur Entschützung von Benzylethern in Anwesenheit von Silylethern mittels katalytischer Hydrierung haben SAJIKI *et al.* festgestellt,^[336] dass das Lösungsmittel für die Chemoselektivität entscheidend ist. In Ethylacetat wird selektiv der Benzylether gespalten, wohingegen in Methanol nur der Silylether reagiert.

Dieses Literaturresultat konnte reproduziert und auf die hier vorliegende Fragestellung angewendet werden, so dass die drei Benzyl-geschützten OH-Gruppen unter Ausbildung von **316** unter Erhaltung des Silylethers vollständig freigesetzt werden konnten. Nachfolgend sollten die phenolischen OH-Gruppen mit dem Bromhexyl-Oxetan **183** und Kaliumcarbonat als Base alkyliert werden. Dabei sollte planmäßig der Silylether bei der selektiven Umsetzung der freien OH-Gruppen erhalten bleiben, um die Bildung einer Produktmischung aus unterschiedlich oft alkylierten Spezies zu verhindern. Jedoch wurde der Silylether unter diesen Bedingungen gespalten und entspricht einer literaturbekannten Methode hierzu.^[337] Glücklicherweise konnte das gewünschte Zielprodukt **308** mittels säulenchromatographischer Aufreinigung in einer zufriedenstellenden Ausbeute isoliert werden, wobei die Reinheit mittels ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Im Rahmen der *Silylether-Strategie* konnte die Gesamtausbeute zu dem gewünschten Phenol **308** von 13 % auf immerhin 29 % gesteigert werden. Jedoch bleibt die Frage bestehen, inwiefern insbesondere die letzte Synthesestufe mit der zufällig vorwiegenden Bildung der Zielverbindung **308** reproduzierbar ist.

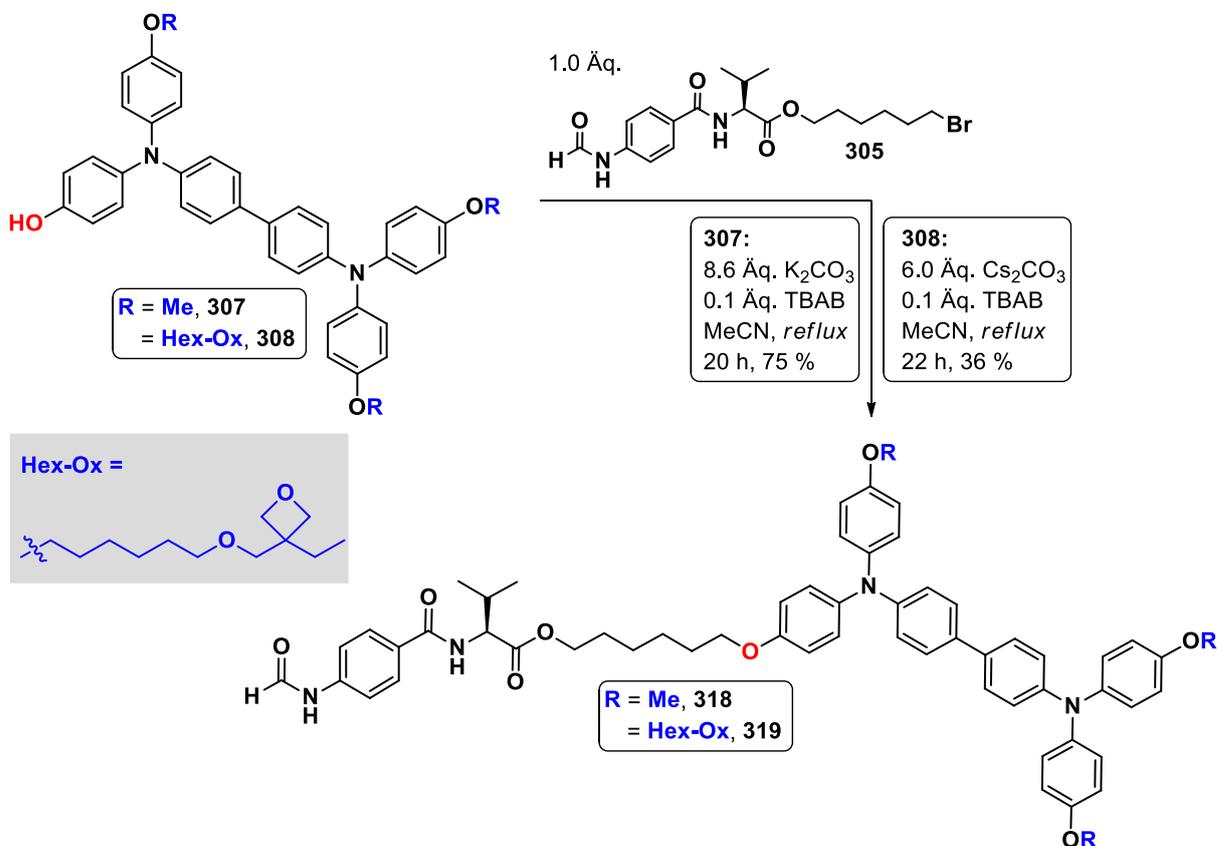
Dementsprechend wurde eine weitere Synthesestrategie (*Methylether-Strategie*) zu **308** erarbeitet und angewandt (siehe Schema 4.41). Hierbei wurde die Ausbeute-kritische ULLMANN-Kupplung ebenfalls in Abwesenheit von Oxetan-Substituenten durchgeführt. Vorteilhaft ist zudem, dass das Produkt der ULLMANN-Kupplung **310** (grün) mit jenem bei der Synthese des Methoxy-TPD-Derivats **307** übereinstimmt und somit diese beiden Syntheserouten kombiniert werden können. Die OH-Gruppen wurden im Anschluss nahezu quantitativ mit Bortribromid von den Methylgruppen befreit. Die so erhaltenen freien OH-Gruppen des Biphenyls **317** wurden daraufhin mit dem Bromhexyl-Oxetan **183** in einer hervorragenden Ausbeute von 85 % zu der Oxetan-funktionalisierten Verbindung **311** umgesetzt. Dabei hat sich herausgestellt, dass diese Alkylierungsreaktion in DMF deutlich bessere Ausbeuten liefert als in Acetonitril. Bei der abschließenden BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion mit dem bereits Oxetan-funktionalisierten DPA **202** wurde diesmal, analog zur Synthese der in dieser Arbeit erzeugten Diphenylamine aus einem Arylbromid und einem Anilin (siehe Abschnitt 4.1.4), das von FORS und BUCHWALD entwickelte Wasser-vermittelte Präaktivierungssystem^[169] auf die Synthese eines Triarylamins übertragen. Dadurch konnte die Ausbeute des Oxetan-funktionalisierten TPD-Derivats **313** auf eine zufriedenstellende Ausbeute von 68 % erhöht werden.

Die abschließende katalytische Hydrierung zur Spaltung des Benzylethers **313** unter Generierung des Phenols **308** konnte in quantitativer Ausbeute durchgeführt werden. Somit beträgt die Gesamtausbeute der beschriebenen *Methylether-Strategie* gegenüber den anderen Konzepten beachtliche 38 %, weshalb diese für die Synthese der Zielverbindung **308** die Methode der Wahl darstellt.



Schema 4.41: *Methylether-Strategie* zur Synthese des Oxetan-funktionalisierten TPD-Derivats **308**. Die Gesamtausbeute über fünf Stufen ist orangefarben dargestellt. Die für die Oxetan-Funktionalisierung wichtigen Schritte sind blau gekennzeichnet.

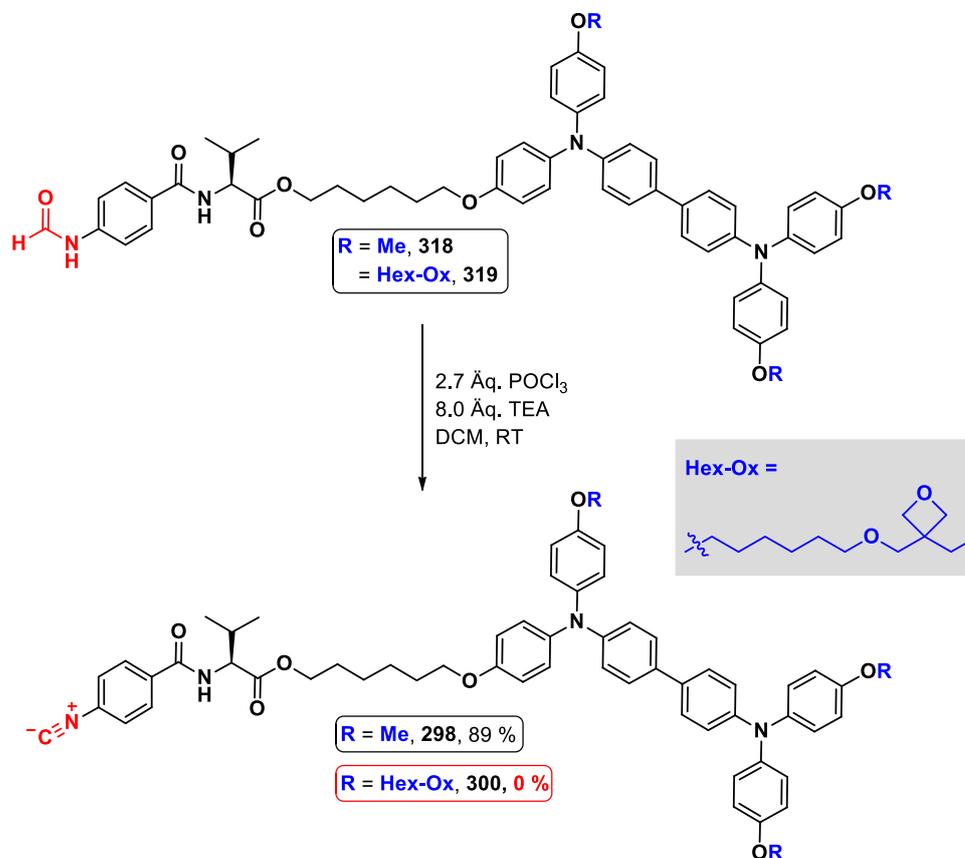
Die Methoxy- und Hexyloxy-Oxetan tragenden TPD-Derivate **307** und **308** sollten daraufhin über ihre phenolische OH-Gruppe mit dem Formamid-Baustein **305** verbunden werden (siehe Schema 4.42).



Schema 4.42: Verknüpfung der TPD-Derivate **307** und **308** mit dem Formamid-Baustein **305**. Die für die Reaktion benötigte phenolische OH-Gruppe ist in Rot farblich kenntlich gemacht. Die unterschiedlichen Reste R sind blau markiert.

Die Reaktion zu dem Methoxy-Formamid **318** verlief mit einer erwartungsgemäßen Ausbeute von 75 %, welche nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung erzielt werden konnte. Analog sollte auch das Oxetan-tragende TPD-Derivat **308** zu dem Oxetan-Formamid **319** umgesetzt werden. Unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base konnte mittels Dünnschichtchromatographie kein Umsatz festgestellt werden. Durch den Wechsel auf Cäsiumcarbonat als Base konnte hingegen eine Ausbeute von immerhin 36 % erzielt werden. Auch hier scheinen die Oxetan-funktionalisierten Seitenketten den effizienten Ablauf der Reaktion, wie schon bei den C-N-Kreuzkupplungsreaktionen, zu stören. Die 1H -NMR-Spektren der beiden Formamid-substituierten Verbindungen **318** und **319** zeigten zudem das in Abbildung 4.16 (S. 142) dargestellte typische Aufspaltungsmuster der unterschiedlichen Formamid-Konformere. Zudem waren keine Signale möglicher Verunreinigungen zu beobachten, womit die Reinheit der Verbindungen belegt werden konnte.

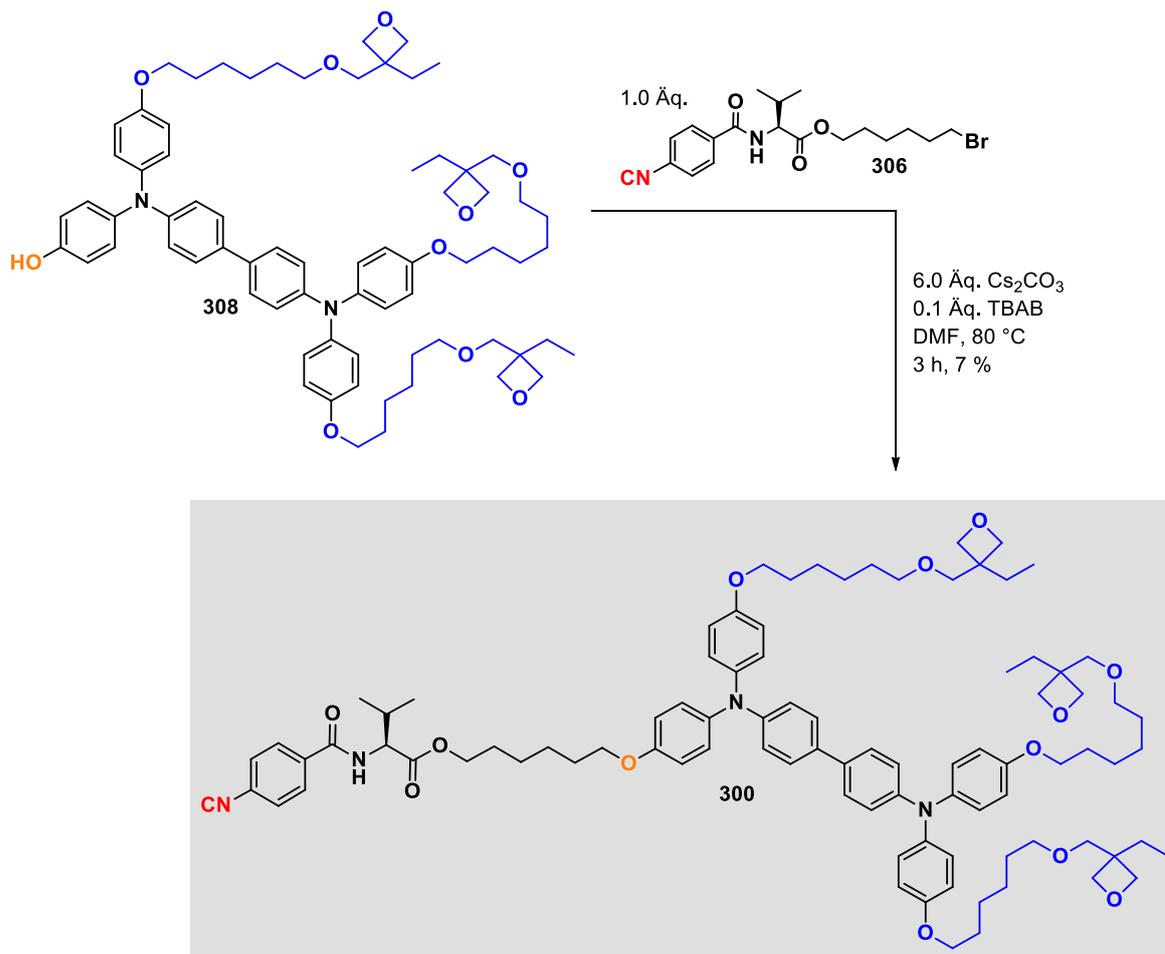
Um zu den TPD-basierten Isonitril-Monomeren **298** beziehungsweise **300** zu gelangen, wurden die Formamide **318** und **319** mit POCl_3 als Dehydratisierungsreagenz zur Reaktion gebracht (siehe Schema 4.43).



Schema 4.43: Dehydratisierung der TPD-Formamide **318** und **319** mit POCl_3 zu den TPD-Isonitril-Monomeren **298** und **300**. Die Reste R sind blau gekennzeichnet. Die ausgehende Formamid-Funktionalität und die entstehende Isonitril-Einheit sind in rot gefärbt.

Das literaturunbekannte Methoxy-Derivat **298** konnte nach erfolgter Aufreinigung mittels Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 89 % als elementaranalysenreine Substanz erhalten werden. Bei der Aufreinigung ist von Vorteil, dass das Isonitril wesentlich unpolarer als das ausgehende Formamid ist und somit gut chromatographisch von möglichen Resten des Edukts befreit werden kann. Die Bildung des Isonitrils kann darüber hinaus durch die charakteristische Isonitril-Bande bei 2121 cm^{-1} im IR-Spektrum belegt werden.^[333b] Leider war die Synthese des Oxetan-Derivats **300** unter diesen Bedingungen ausgehend von dem entsprechenden Formamid **319** nicht möglich. Bei der dünnschichtchromatographischen Analyse der Reaktion fiel die Bildung zahlreicher unbekannter Verbindungen auf, wohingegen bei der Synthese des Methoxy-Derivats der Edukt-Spot unter der Bildung eines einzigen Produkt-Spots gänzlich verschwand. Dennoch wurde versucht, die Reaktionsmischung aufzureinigen, wodurch ein unlösliches Öl erhalten werden konnte.

Demzufolge liegt die Annahme nahe, dass die empfindlichen Oxetane unter diesen Bedingungen polymerisieren und nicht mit dem Einsatz von POCl_3 vereinbar sind. Somit wurde versucht, die Isonitril-Funktionalität vor der Verknüpfung mit der Oxetan-tragenden Einheit zu generieren. In dem Rahmen wurde das phenolische Oxetan-TPD-Derivat **298** mit dem bereits beschriebenen Isonitril-Baustein **306** umgesetzt, wodurch das gewünschte Oxetan-tragende Isonitril-Monomer **300** mit einer geringen Ausbeute von 7% als elementaranalysenreines Öl zugänglich ist (siehe Schema 4.44).



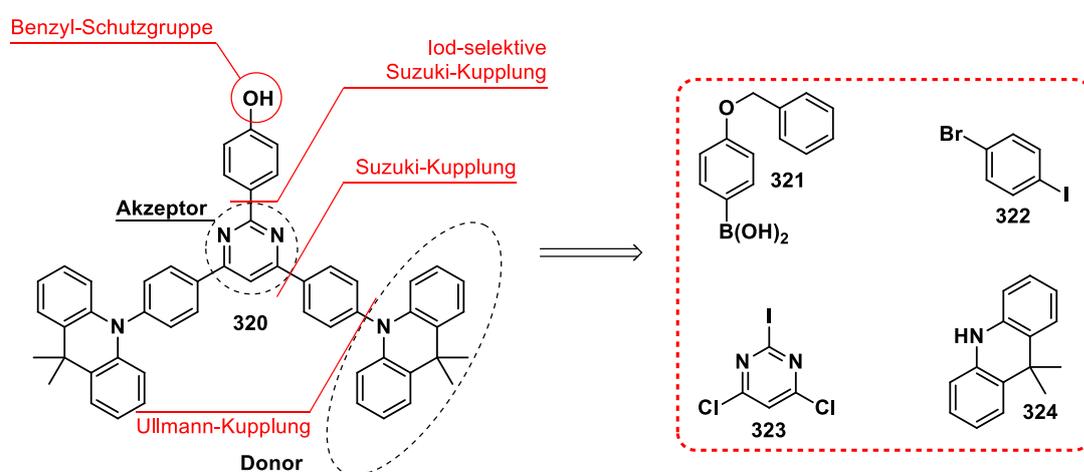
Schema 4.44: Alternative Synthese des Oxetan-tragenden Isonitril-Monomers **300**. Die reaktive Aryl-OH-Gruppe ist orangefarben dargestellt. Die wichtige Isonitril-Funktionalität ist rot gefärbt.

Es wird gemutmaßt, dass die reaktive Isonitril-Funktion unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Bei der dünnschichtchromatographischen Analyse der Reaktion fiel die Bildung eines im Vergleich zu den Edukten deutlich polareren Produkts auf, was ein Indiz für die Hydrolyse des Isonitrils sein kann. Da dieses im Reaktionsverlauf signifikant zugenommen hat, wurde die Reaktion bereits nach einer Reaktionszeit von drei Stunden abgebrochen und aufgereinigt, was die Ursache für die geringe Ausbeute darstellt.

Gleichwohl konnte die Zielverbindung **300** auch gemäß dem Protonenresonanzspektrum in hoher Reinheit erzeugt werden. IR-spektroskopisch konnte die charakteristische, scharfe NC-Bande bei einer Wellenzahl von 2121 cm^{-1} nachgewiesen werden.

4.3.4 Synthese eines TADF-Emitter tragenden Isonitril-Monomers

Zur Synthese des Acridan-Phenyl-Pyrimidin (APP)-Emitter funktionalisierten Isonitril-Monomers **299** musste zunächst das entsprechende Phenol **320** dargestellt werden, um dieses mit dem Formamid-Baustein **305** verknüpfen zu können. Die retrosynthetische Zerlegung des phenolischen Vorläufers **320** ist in Schema 4.45 gezeigt.

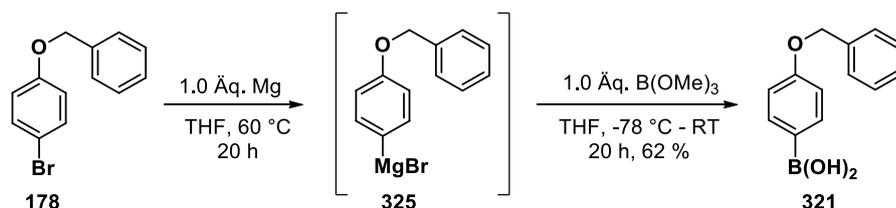


Schema 4.45: Retrosynthetische Zerlegung des Phenol-substituierten APP-TADF-Emitters **320**. Die Donor- und Akzeptoreinheiten des Moleküls sind durch eine schwarze gestrichelte Linie kenntlich gemacht. Die Ausgangssubstanzen sind durch eine rote gestrichelte Linie markiert.

Als zentraler Baustein dient das 2-Iod-4,6-dichlorpyrimidin **323**, welches durch selektive SUZUKI-Kupplungen mit den weiteren Komponenten verknüpft werden kann. Da das Iodid diesbezüglich am reaktivsten ist, bietet es sich an, dieses zu Beginn mit der Boronsäure **321** umzusetzen, welche in *para*-Position eine Benzyl-geschützte Aryl-OH-Gruppe trägt. Das Dimethylacridan **324** kann mit dem Brom-Iodbenzol **322** nach dem bekannten ULLMANN-System regioselektiv am Iodid zur Reaktion gebracht werden, woraufhin aus dem verbleibenden Bromid eine bororganische Spezies erzeugt werden kann. Diese kann mittels SUZUKI-Reaktion mit den beiden verbliebenen Chloriden des Pyrimidins umgesetzt werden. Die abschließende Entschützung der Aryl-OH-Gruppe führt zur Bildung von **320**. Die einzelnen Synthesen werden nachfolgend beschrieben.

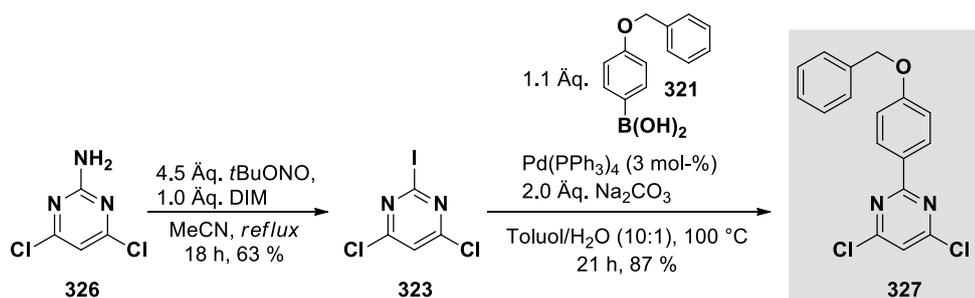
4.3.4.1 Synthese von Benzyloxyphenyl-dichlorpyrimidin **327**

Für die Synthese des Phenol-substituierten Pyrimidin-Bausteins **327** wurde zunächst die Boronsäure **321** benötigt. Die Synthese dieser Verbindung ist in Schema 4.46 dargestellt. Dabei wird das Bromid **178** zunächst zu dem GRIGNARD-Reagenz **325** umgesetzt, aus welchem mit Trimethylborat die benötigte Boronsäure **321** erhalten werden kann. Die Ausbeute nach erfolgter Aufreinigung mittels Umkristallisation beträgt 62 %.



Schema 4.46: Synthese der 4-Benzyloxyphenylboronsäure **321**.

Im Anschluss erfolgte die Synthese des Dichlorpyrimidins **327**, welches eine Benzylgeschützte Aryl-OH-Funktion trägt (siehe Schema 4.47).

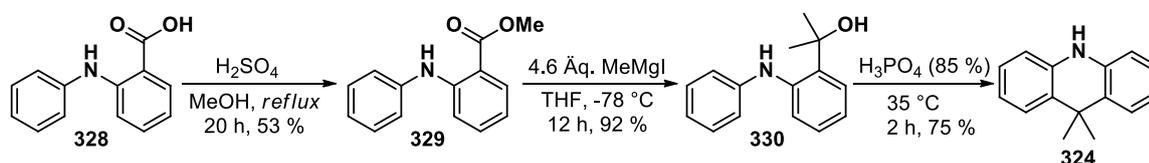


Schema 4.47: Synthese des Dichlorpyrimidins **327**, ausgehend von dem anilinischem Pyrimidin **326**.

Zu Beginn wurde das kommerziell erhältliche anilinisches Dichlorpyrimidin **326** in einer literaturbekannten „SANDMEYER-Reaktion“ mit *tert*-Butylnitrit und Diiodmethan (DIM) zu dem benötigten Iodpyrimidin **323** umgesetzt.^[338] Dieses wurde in einer SUZUKI-Reaktion erwartungsgemäß selektiv am Iodid umgesetzt, wodurch die Zielverbindung **327** in einer Ausbeute von 55 % (über zwei Stufen) erhalten werden konnte. Das Produkt ließ sich einfach via Umkristallisation aufreinigen und wurde gemäß des ¹H-NMR-Spektrums in hoher Reinheit dargestellt.

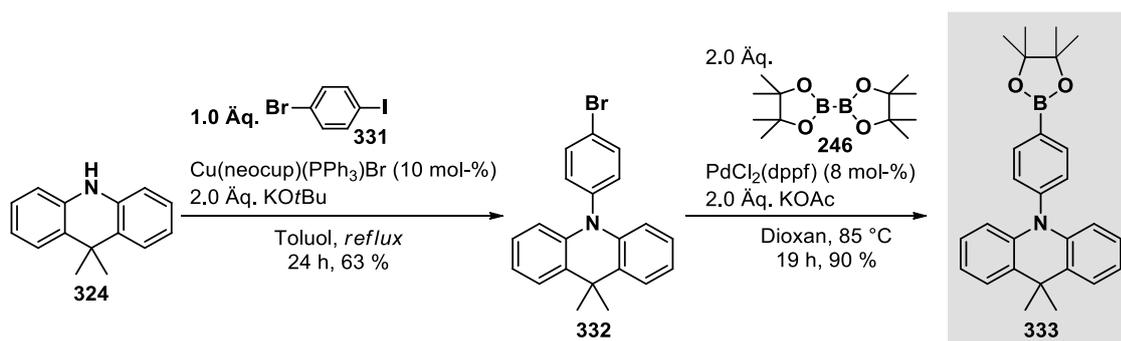
4.3.4.2 Synthese von 9,9-Dimethylacridan **324** und Generierung einer Bororganischen Spezies zum Einsatz in einer SUZUKI-Reaktion

In Schema 4.48 ist die Synthese des benötigten Dimethylacridans **324** dargestellt. Hierfür wird zunächst *N*-Phenylanthranilsäure **328** mit Methanol zu dem entsprechenden Methylester **329** umgesetzt, aus welchem im nachfolgenden Schritt in einer GRIGNARD-Reaktion der tertiäre Alkohol **330** mit einer hohen Ausbeute als Rohprodukt erhalten werden kann. Dieses wird nach einer Literaturvorschrift^[339] mittels einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung zum Ringschluss gebracht. Das Acridan **324** lässt sich mittels Filtration über Kieselgel und anschließende Kristallisation im Kühlfach mit einer Ausbeute von 75 % in kristalliner Form erhalten.



Schema 4.48: Synthese von Dimethylacridan **324** aus *N*-Phenylanthranilsäure **328**.

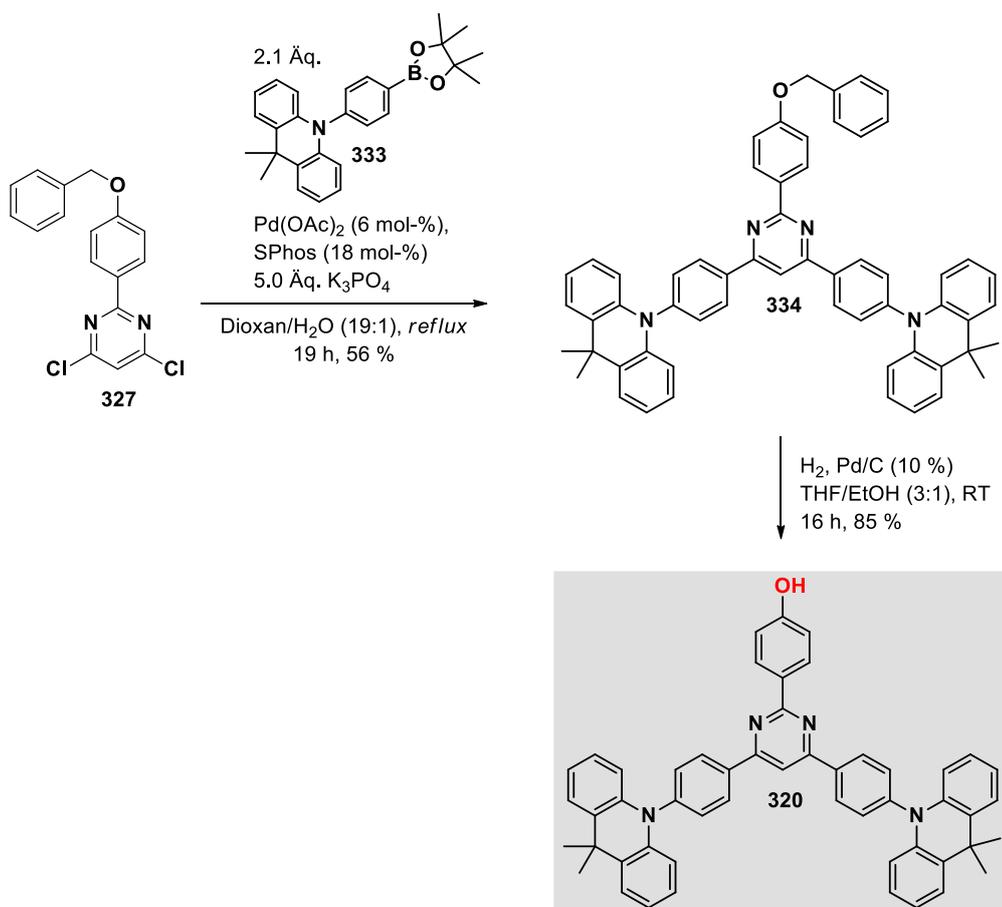
Das Acridan **324** wurde daraufhin in einer ULLMANN-Reaktion^[167] mit Brom-Iodobenzol **331** zu dem Arylbromid **332** umgesetzt (siehe Schema 4.49). Die Ausbeute lag mit 63 % im üblichen Bereich für diese Reaktion. Durch die nachfolgende MIYAURA-Borylierung^[319] mit Bispinakolato-diboron **246** konnte der Boronsäureester-Baustein **333** zur Verknüpfung mit dem Dichlorpyrimidin **327** in einer ausgezeichneten Ausbeute von 90 % nach erfolgter Purifikation mittels Säulenchromatographie generiert werden.



Schema 4.49: Synthese der Bororganischen Phenyl-Acridan-Spezies **333**.

4.3.4.3 Darstellung des phenolisch substituierten APP-TADF-Emitters **320** zur Verknüpfung mit dem Formamid-Baustein **305** und Generierung der Isonitril-Funktion

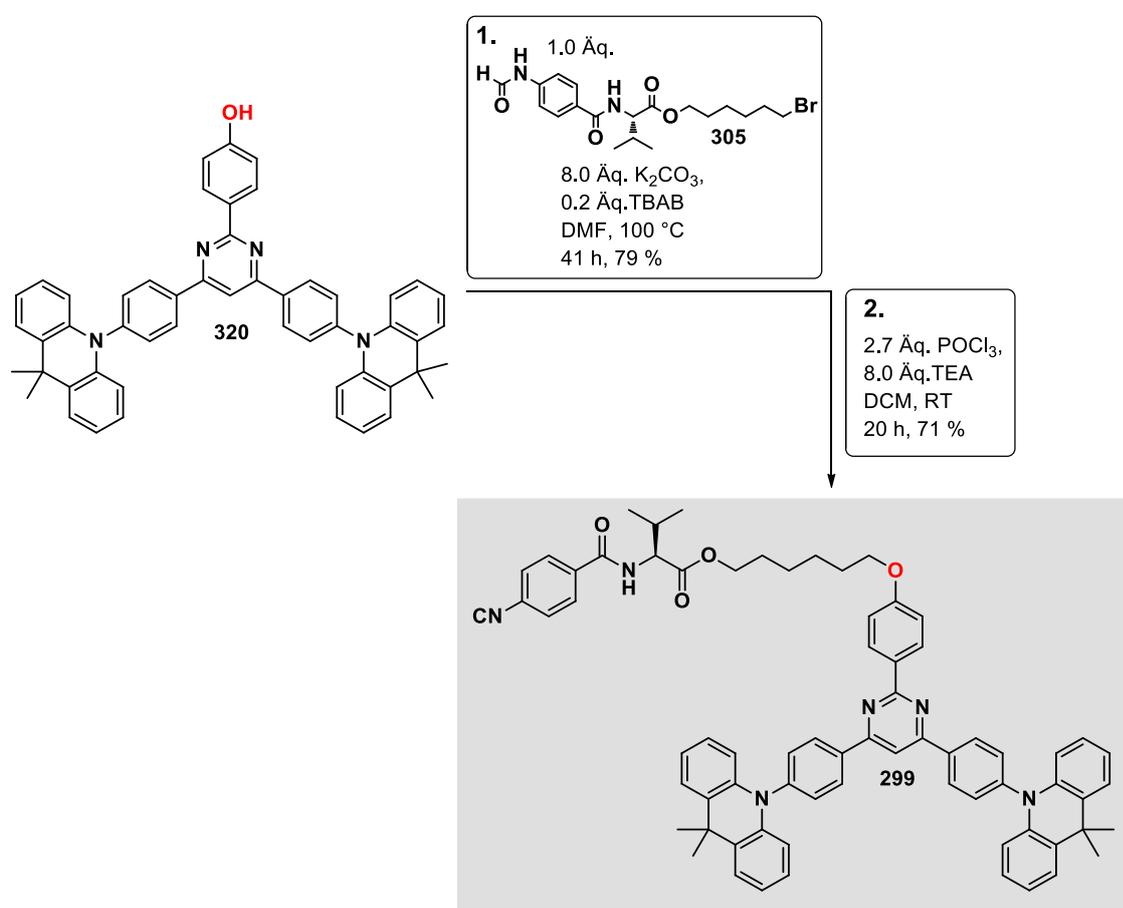
Die beiden Bausteine **327** und **333** wurden im Anschluss zu dem Benzyl-geschützten APP-Emitter **334** zur Reaktion gebracht (siehe Schema 4.50). Hierzu wurde ein potentes SUZUKI-Reaktionsprotokoll von MARTIN und BUCHWALD angewandt,^[340] mit welchem sich Aryl-Chloride in hohen Ausbeuten mit Boronsäuren umsetzen lassen. Die Ausbeuten für ähnliche Systeme liegen dabei im Bereich von 82-97 %. Die hier synthetisierte Verbindung **334** ließ sich nach erfolgter säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 56 % erhalten. Da zwei Chloride mit dem Boronsäurepinakolester **333** reagierten, beträgt somit die Ausbeute pro C-C-Kupplung 75 % und ist damit im Bereich der in der Literatur beschriebenen Resultate. Das Phenol **320** wurde danach aus dem Benzylether **334** durch eine katalytische Hydrierung freigesetzt. Hierbei ist die Wahl des Lösungsmittels entscheidend. Für gewöhnlich wurden die Hydrierungsreaktionen dieser Arbeit in einem Dichlormethan-Ethanol-Gemisch durchgeführt.



Schema 4.50: Synthese des Phenol-tragenden APP-TADF-Emitters **320** aus dem Dichlorpyrimidin-Baustein **327** sowie dem Acridan-Phenylboronsäureester **333**.

Darin war der Benzylether **334** jedoch nicht löslich, so dass mittels DC kein Umsatz festgestellt werden konnte. Durch die Wahl von THF statt Dichlormethan konnte letztlich der Phenol-tragende APP-Baustein **320** erfolgreich erhalten werden. Die Ausbeute war mit 85 % gegenüber den vorherigen Hydrierungen geringer, was auf die für diese Verbindung notwendige chromatographische Aufreinigung zurückzuführen ist.

Um die Monomer-Synthese des APP-TADF-Emitter funktionalisierten Isonitrils **299** abzuschließen, wurde zunächst das Phenol **320** mit dem Formamid-Baustein **305** in einer ausgezeichneten Ausbeute von 79 % zur Reaktion gebracht (siehe Schema 4.51).



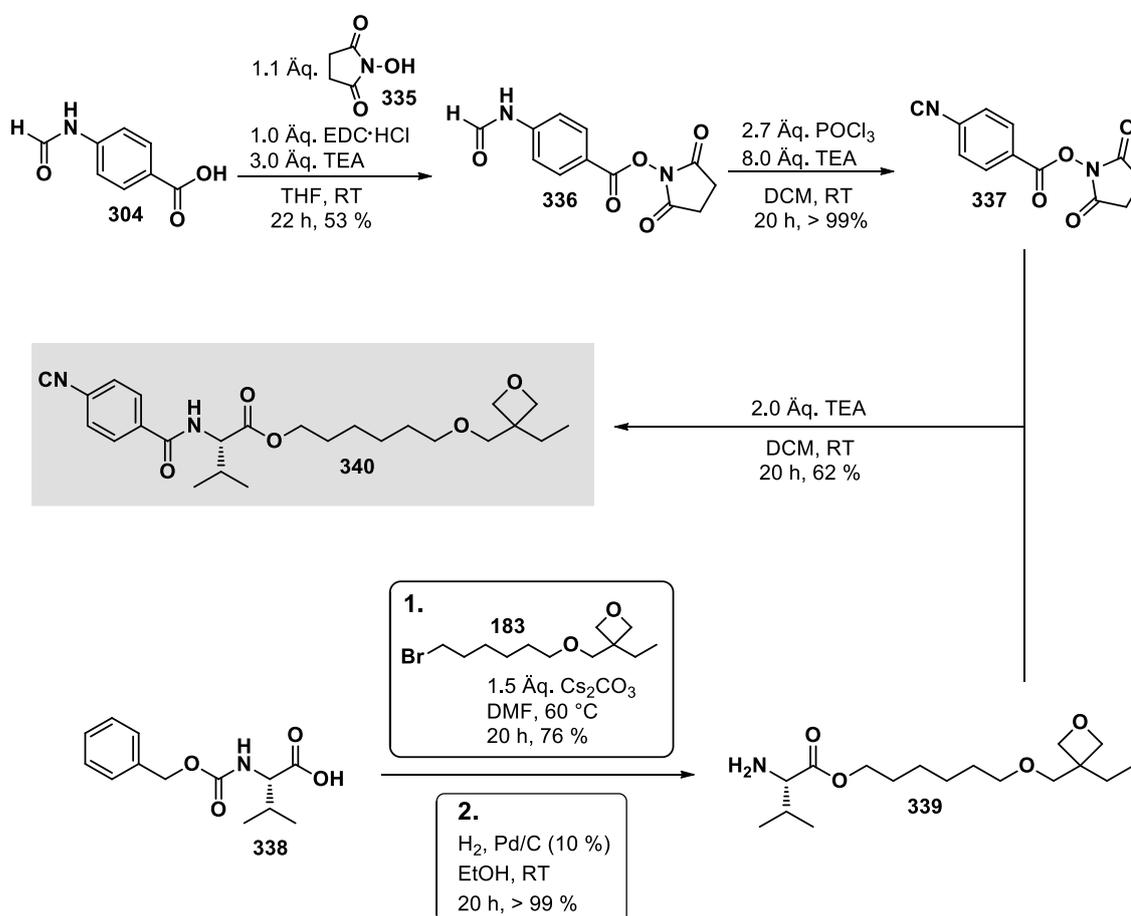
Schema 4.51: Synthese des APP-Emitter tragenden Isonitril-Monomers **299**.

Die Verwendung des Lösungsmittels Dimethylformamid (DMF) ist hierbei entscheidend für das Gelingen der Reaktion, da sich das Phenol **320** nur in diesem aprotisch-polaren Solvenz im Gegensatz zu Acetonitril und Aceton vollständig löst. Das so erhaltene Formamid zeigt das für die Formamide typische Aufspaltungsmuster im Protonenresonanzspektrum (siehe Abbildung 4.16, S. 142).

Anschließend erfolgte mit Phosphorylchlorid die Dehydratisierung zu dem gewünschten Isonitril **299**. Das literaturunbekannte Monomer konnte als elementaranalysenreine Substanz erhalten werden. Zudem wurde die Bildung der Isonitril-Funktionalität durch die charakteristische Bande bei 2120 cm^{-1} im IR-Spektrum belegt.

4.3.5 Synthese eines Oxetan-funktionalisierten Isonitril-Monomers als Quervernetzungseinheit

Um die verarbeiteten Schichten der funktionalisierten Polyisonitrile für die Quervernetzung zugänglich zu machen, sollten aus den jeweiligen Funktionsmaterial-tragenden Isonitril-Monomeren zusammen mit einem Oxetan-tragenden Isonitril Copolymere gebildet werden. Letzteres musste für diesen Zweck eigens synthetisiert werden (siehe Schema 4.52).



Schema 4.52: Synthese eines Oxetan-tragenden Isonitril-Monomers **340**.

Das Monomer **340** sollte einen analogen strukturellen Aufbau wie die Funktionsmaterial-tragenden Monomere besitzen. Demgemäß dient das Phenylisonitril als polymerisierbare Einheit, welche über eine Amid-Gruppe mit L-Valin in *para*-Position verknüpft ist.

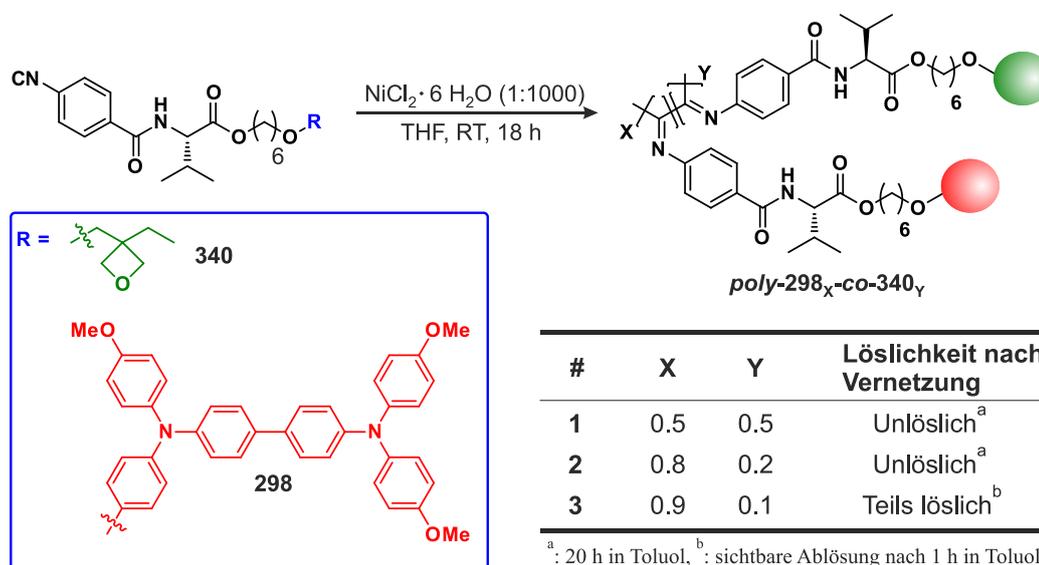
Valin trägt dabei einen über einen Ester verbundenen Alkyllinker, an welchen letztlich die Oxetan-Gruppe gebunden ist. Aufgrund der Säurelabilität der Oxetane wurden in deren Anwesenheit nur Reaktionen durchgeführt, welche in einem neutralen bis basischen Milieu stattfinden. Einerseits wurde als Ausgangssubstanz Z-geschütztes L-Valin **338** gewählt, das mit Brom-Hexyloxetan **183** basisch verestert und anschließend mittels einer katalytischen Hydrierung von der Z-Schutzgruppe befreit wurde. Die Ausbeute über zwei Stufen betrug 76 %, wobei das freie Amin **339** als farbloses Öl in hoher Reinheit (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) erhalten werden konnte. Andererseits wurde der 4-Isonitrilbenzoesäure-Hydroxysuccinimid (HoSu)-Aktivester **337** ausgehend von Formamidobenzoessäure **304** synthetisiert. Hierzu wurde der Formamidobenzoessäure-Aktivester **336** durch eine EDC-vermittelte Kupplung in einer ausreichenden Ausbeute generiert. Nachfolgend wurde das Formamid **336** mit Phosphorylchlorid unter den üblichen Bedingungen in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem Isonitrilbenzoesäure-Aktivester **337** umgesetzt, wonach dieser für die Amid-Kupplung mit dem Oxetan-tragenden Valin **339** zur Verfügung stand. Die beiden Bausteine wurden einfach in Dichlormethan in Anwesenheit von Triethylamin gerührt, wodurch das Oxetan-tragende Isonitril-Monomer **340** erzeugt werden konnte. Diese literaturunbekannte Verbindung wurde gemäß des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in hoher Reinheit erhalten und zeigte die typische NC-Bande bei einer Wellenzahl von 2122 cm^{-1} im IR-Spektrum.

4.3.6 Polymerisation der Funktionsmaterial-tragenden Isonitril-Monomere zu Polyisonitrilen

4.3.6.1 Qualitative Untersuchung der Lösungsmittelresistenz quervernetzter Schichten

Um ein optimales Verhältnis von Funktionsmolekül-tragenden Monomeren zu Quervernetzungsmonomeren zu ermitteln und eine vollständige Quervernetzung prozessierter Schichten zu gewährleisten, wurden zunächst diverse Copolymere aus dem TPD-Isonitril **298** und dem Oxetan-Isonitril **340** in unterschiedlicher Zusammensetzung in kleinem Maßstab (< 100 mg) synthetisiert (siehe Tabelle 4.4). Diese Polymere wurden nicht weitergehend charakterisiert und dienten lediglich zu dem beschriebenen Zweck.

Tabelle 4.4: Copolymerisation eines TPD-Isonitrils **298** und eines Oxetan-Isonitrils **340** in unterschiedlichen Verhältnissen sowie Untersuchung der Lösungsmittelresistenz quervernetzter Schichten.



Zur Untersuchung der Lösungsmittelresistenz einer quervernetzten Schicht wurde von THF-Lösungen der Copolymere in Anwesenheit von 2 wt-% der Photosäure OPPI jeweils ein Tropfen gleichmäßig auf einen Objektträger aufgetragen. Diese Schicht wurde daraufhin für 30 s mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) bestrahlt und danach für 30 s bei einer Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Anschließend wurde der Objektträger in Toluol getaucht, um qualitativ die Löslichkeit der Schicht nach erfolgter Quervernetzung zu beurteilen (siehe Abbildung 4.17). Dabei konnte die Löslichkeit der Schichten aufgrund der gelben Farbe der Polymere, welche durch die Absorption des Imin-Rückgrats entsteht, zuverlässig mit bloßem Auge beobachtet werden.

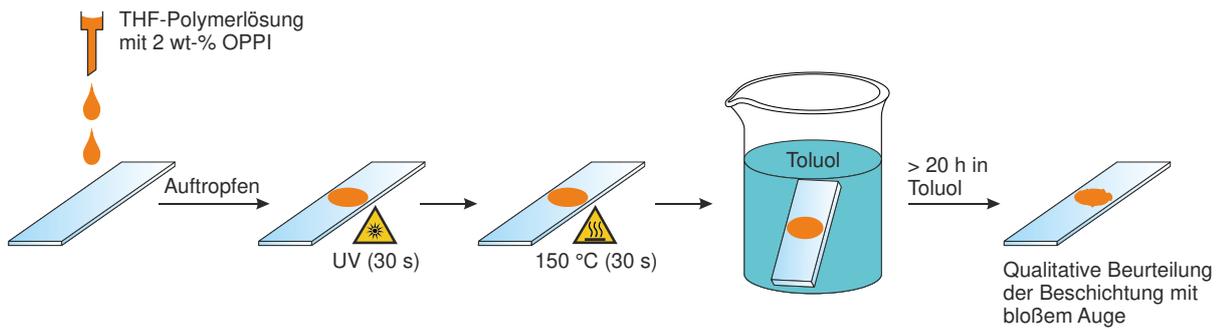


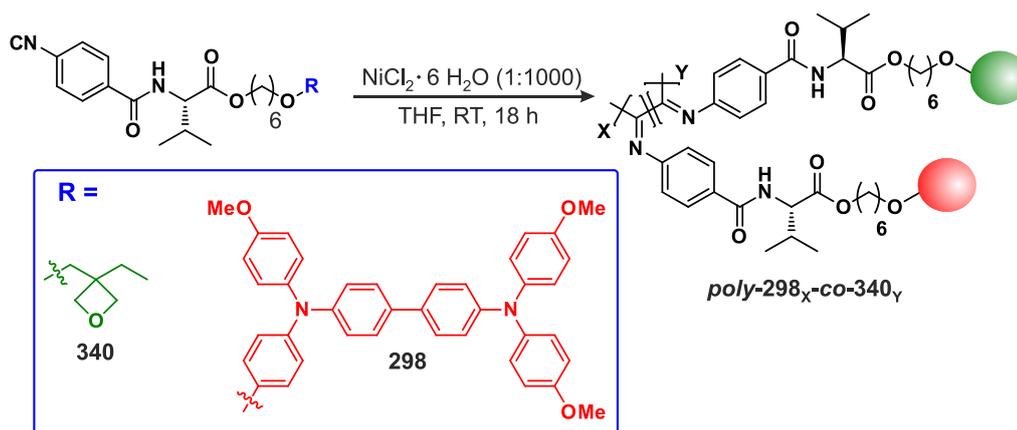
Abbildung 4.17: Untersuchung der Lösungsmittelresistenz von Oxetan-vernetzten Polyisocyanat-Funktionsschichten.

Bei #3 begann der Film sich nach etwa einer Stunde von dem Objektträger abzulösen, wohingegen bei #1 und #2 selbst nach einer Dauer von 20 Stunden in Toluol keine Veränderung an der Schicht mit dem bloßen Auge zu erkennen war. Demzufolge wurde das Funktionsmolekül-Oxetan-Verhältnis von 80:20 als Standard-Zusammensetzung für weitere Polyisocyanate gewählt, um den Anteil an Quervernetzer bei noch ausreichenden Vernetzungseigenschaften minimal zu halten.

4.3.6.2 Polymerisation von diversen funktionalisierten Isonitril-Monomeren

Die funktionalisierten Isonitril-Monomere wurden bei Raumtemperatur mit dem Initiator Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat im Verhältnis 1000:1 (Monomer:Initiator) über einen Zeitraum von 18 Stunden polymerisiert. Die Ergebnisse der TPD-funktionalisierten und Oxetan-tragenden Copolymere sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5: Synthese TPD-funktionalisierter Polyisonitrile. Molekulargewichte wurden mittels Polystyrol-kalibrierter GPC ermittelt.



#	X	Y	Ausbeute [%]	$M_n \cdot 10^5$ [g/mol]	$M_w \cdot 10^6$ [g/mol]	PDI
1 ^a	1.0	----	76	0.79	0.15	1.89
2 ^b	0.5	0.5	57	5.23	1.73	3.30
3 ^b	0.8	0.2	84	5.18	1.63	3.15
4 ^c	0.8	0.2	77	4.16	1.40	3.36

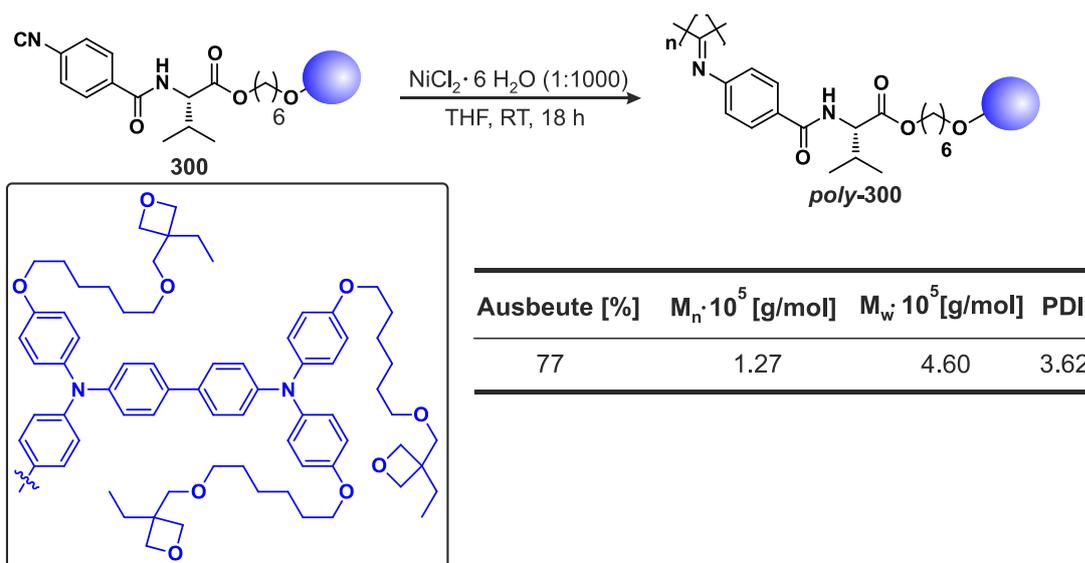
^a: NiCl₂-Hexahydrat (1:100), ^b: statistisches Copolymer, ^c: Block-Copolymer

Die Polydispersitätsindices (PDI) der erzeugten Copolymere (#2-4) liegen knapp über einem Wert von drei, wohingegen jener Wert des Homopolymers (#1) bei 1.89 liegt. In diesem Fall wurde jedoch noch ein Monomer zu Initiator-Verhältnis von 100:1 eingesetzt. Dieses wurde zur Generierung höherer Molekulargewichte auf 1000:1 erhöht, um die relativ breite Verteilung der Molekulargewichte der Polymere hinsichtlich des Einsatzes in OLED-Aufbauten auszugleichen. Bei einem sehr großen Polymer sollten die Auswirkungen einer gewissen Verteilung der Molekulargewichte auf die Funktion marginal sein. Weiterhin liegen die mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelten Molekulargewichte der Copolymere erwartungsgemäß in einem ähnlichen Bereich, wobei die ermittelten Werte nur zu einem groben Vergleich der Polymere untereinander dienen können.

Die GPC-Ergebnisse sollten keineswegs als Absolutwerte für die jeweiligen Polymere verstanden werden, da als Referenzpolymere dieser Relativmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts Polystyrole eingesetzt werden. Diese liegen in Lösung als Knäuel vor, wohingegen die Polyisonitrile aufgrund ihrer helikalen Struktur in einer Stäbchen-artigen Form gelöst sind. Von letzteren ist das hydrodynamische Volumen deutlich größer, wobei dieses maßgebend bei der Bestimmung der Molekulargewichte mittels GPC ist. Zur genauen Bestimmung der Molekulargewichte müssten entweder vergleichbare Standard-Polymere bei der GPC eingesetzt werden oder es könnten andere Methoden, wie die Viskosimetrie oder die statische Lichtstreuung, angewandt werden.

Zusätzlich zu den gezeigten Quervernetzer-tragenden Copolymeren wurde ein Oxetan-funktionalisiertes TPD-Isonitril-Homopolymer synthetisiert (siehe Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Synthese eines Quervernetzer-tragenden TPD-Isonitril-Homopolymers.



Im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Copolymeren hat das Homopolymer **poly-300** insbesondere hinsichtlich der Synthese einige entscheidende Nachteile. Einerseits ist die Synthese des Monomers deutlich aufwendiger, da die recht instabile Oxetan-Funktionalität über mehrere Stufen der Synthese mitgeführt werden muss. Andererseits wird bei der Polymerisation aufgrund der zahlreichen Oxetan-Hexylketten ein Öl erhalten, welches sich durch Umfällung nur bedingt aufreinigen lässt und mit der Zeit zu einem glasartigen Festkörper erstarrt.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten verbleibt im Gegensatz zu den anderen Funktionspolymeren ein signifikanter Anteil an niedermolekularem Material, was anhand des GPC-Chromatogramms festgestellt werden konnte (siehe Abbildung 4.18).

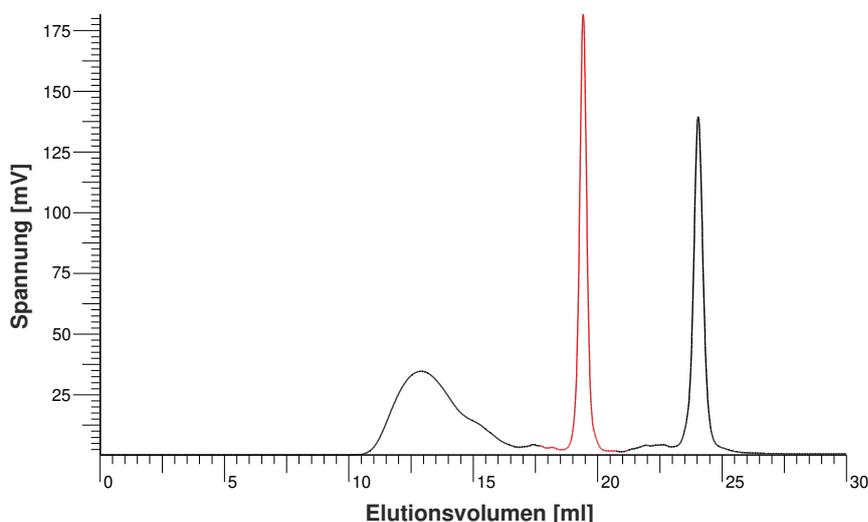
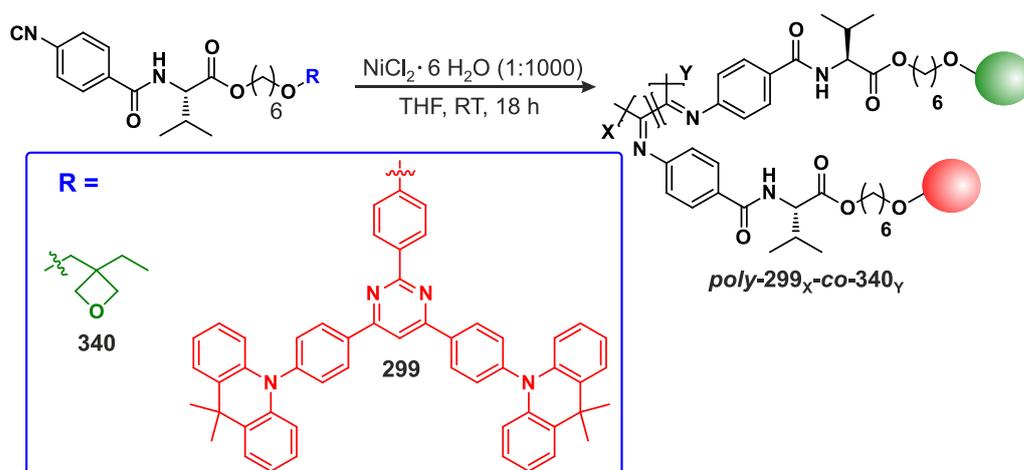


Abbildung 4.18: GPC-Chromatogramm (PS, THF, 0.5 % TBAB) von *poly-300*. Das vom niedermolekularen Anteil erzeugte Signal ist in Rot kenntlich gemacht.

Darüber hinaus ist im Falle solch eines Homopolymers das Verhältnis von Funktionsmolekül zu Quervernetzer festgelegt und nicht ohne weiteres zu variieren. Im Vergleich dazu kann dieses bei den Copolymeren einfach verändert und optimiert werden, um letztlich eine minimale Menge an Quervernetzer ermitteln und verwenden zu können. Dementsprechend, und wegen der geringen vorhandenen Menge an *poly-300*, spielt dieses in den weitergehenden Charakterisierungen im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle.

Die Ergebnisse der Polymerisationen der APP-Emitter funktionalisierten Isonitril-Monomere sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt. Die Molekulargewichte und der PDI des Homopolymers (**#5**) sind vergleichbar zu den TPD-tragenden Derivaten, wohingegen die Werte für das Copolymer (**#6**) nicht bestimmbar waren. Das hydrodynamische Volumen des Copolymers lag dabei oberhalb der Ausschlussgrenze der GPC-Säule.

Tabelle 4.7: Synthese TPD-funktionalisierter Polyisonitrile. Molekulargewichte wurden mittels Polystyrolkalibrierter GPC ermittelt.



#	X	Y	Ausbeute [%]	$M_n \cdot 10^5$ [g/mol]	$M_w \cdot 10^6$ [g/mol]	PDI
5	1.0	----	81	4.94	1.56	3.16
6	0.8	0.2	92	n.b. ^a	n.b. ^a	n.b. ^a

^a: Hydrodynamisches Volumen liegt über der Ausschlussgrenze der verwendeten GPC-Säule.

4.3.7 Wärmebehandlung der Polyisonitrile

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 (siehe S. 55) erwähnt, wird bei der Ni(II)-katalysierten Polymerisation von Isonitril-Monomeren das zumeist stereoirreguläre, kinetische Produkt erhalten. Zwar hat die Gruppe um YASHIMA im Jahre 2008 herausgefunden, dass sich die Richtung und das Ausmaß der Helizität durch die geeignete Wahl des Lösungsmittel und/oder der Temperatur steuern lassen.^[341] Jedoch müssen dafür zunächst die geeigneten Bedingungen aufwendig für jedes Polymer ermittelt werden, weshalb eine Methode nach TAKEI *et al.* reproduziert wird, um das stabile, thermodynamische Produkt zu erhalten.^[250] Hierbei wird das jeweilige Polymer durch eine Wärmebehandlung (engl. *annealing*) in einem bestimmten Lösungsmittel in die thermodynamisch stabilste Form gebracht, was zumeist mit einer einheitlichen Helixgängigkeit korreliert. Der Fortschritt des Annealings wird mittels Circular dichroismus-Spektroskopie (CD) verfolgt, wobei die Polyisonitrile bei einer Wellenlänge von etwa 360 nm einen COTTON-Effekt zeigen. Dieser beruht auf dem $n-\pi^*$ -Übergang des Imin-Rückgrats der Polyisonitrile. Das Annealing ist beendet, wenn die molare Elliptizität Θ bei einer Wellenlänge von 360 nm einen konstanten Wert besitzt. In Abbildung 4.19 sind exemplarisch CD-Messungen der Polymere *poly-208_{0.8}-co-340_{0.2}* (TPD-Oxetan-Copolymer) und *poly-300* (TPD-Oxetan-Homopolymer) im zeitlichen Verlauf der thermischen Behandlung dargestellt.

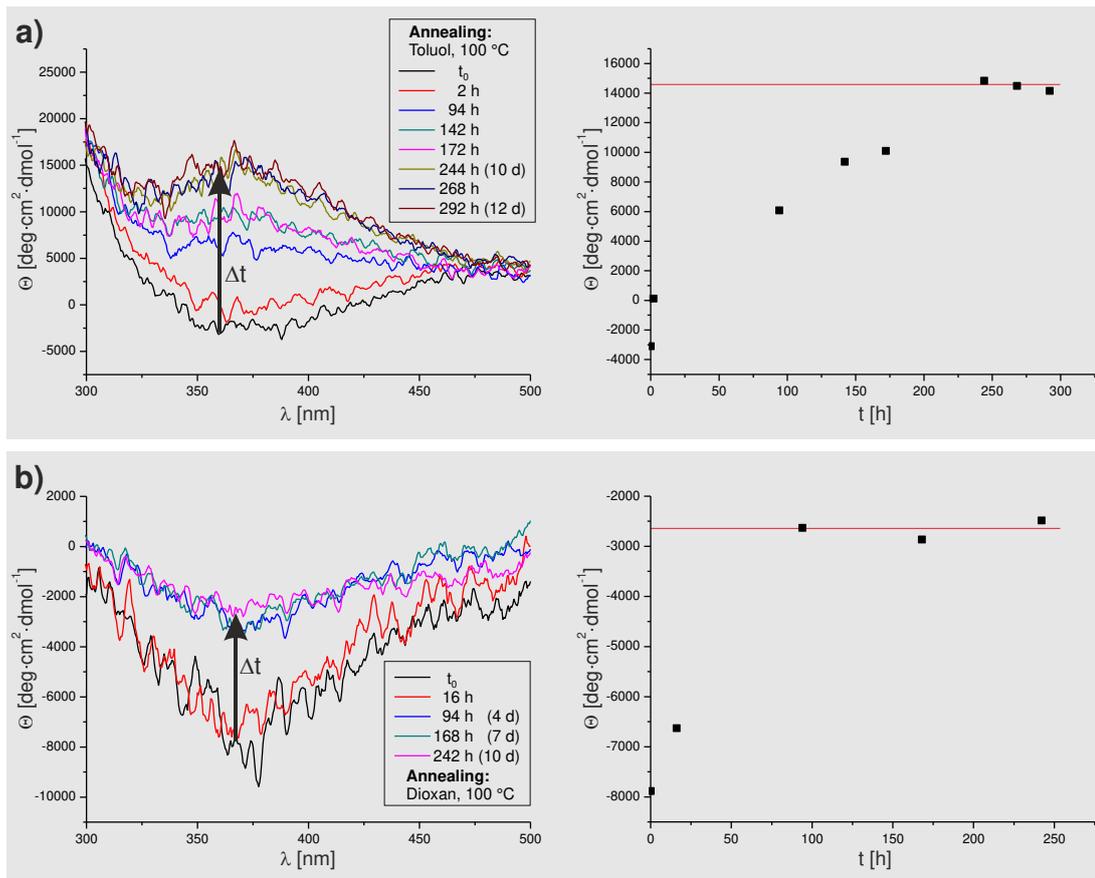


Abbildung 4.19: CD-Spektren von a) *poly-298_{0.8}-co-340_{0.2}* sowie b) *poly-300*. Neben den Spektren befindet sich zudem eine graphische Auftragung der zeitlichen Veränderung der molaren Elliptizität Θ .

In a) ist zu erkennen, dass die molare Elliptizität Θ bei einer Wellenlänge von etwa 360 nm mit der Zeit bis zum Erreichen eines nahezu konstanten Sättigungswertes zunimmt, wonach keine Veränderung mehr stattfindet. Dieser Wert war für *poly-298_{0.8}-co-340_{0.2}* nach einer Annealing-Dauer von etwa zehn Tagen erreicht, wobei die jeweiligen Zeiträume aller im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Polymere dem experimentellen Teil zu entnehmen sind. Bei allen Polymeren außer *poly-300* fiel auf, dass der Betrag von Θ zunächst mit der Zeit zunimmt und gegen einen maximalen Wert strebt. Bleibt dieser konstant, so ist die thermodynamisch günstigste Form des Polymers erreicht, was durch die erhöhte Stereoregularität zu einem erhöhten Betrag von Θ führt. Bei *poly-300* hingegen verringert sich der Betrag von Θ signifikant, womit nur noch ein schwaches CD-Signal zu beobachten ist. Demzufolge ist die thermodynamisch stabilste Form von *poly-300* höchstwahrscheinlich nicht die Konformation mit der höchsten Stereoregularität der Helix. Eine Ursache hierfür könnte das Vorhandensein der sterisch anspruchsvollen TPD-Reste in Verbindung mit den Oxetan-substituierten Alkyl-Ketten sein, welche sich möglicherweise in einer weitestgehend stereoregulären Helix behindern würden.

4.3.8 Absorptions- und emissionsspektroskopische Untersuchung der Isonitril-Monomere und Polyisonitrile

4.3.8.1 TPD-Derivate

Zunächst wurden die Absorptionsspektren der TPD-tragenden Isonitril-Monomere und der entsprechenden Polymere aufgenommen und miteinander verglichen (siehe Abbildung 4.20).

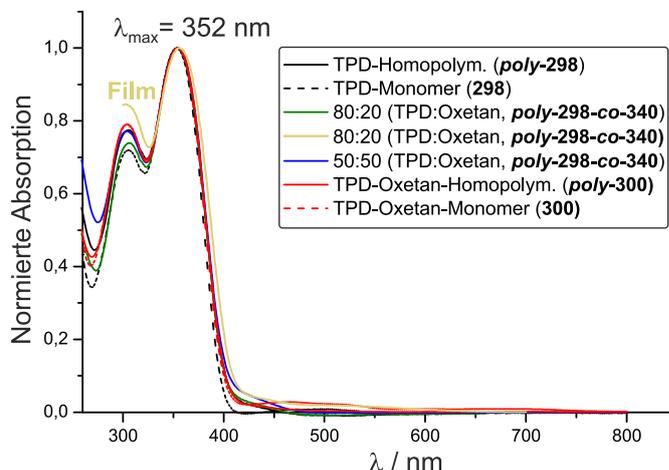


Abbildung 4.20: UV-Vis-Spektren (DCM, $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) der TPD-funktionalisierten Isonitril-Monomere und der entsprechenden Polymere.

Die Absorptionsspektren aller TPD-tragenden Monomere und Polymere sind bezüglich der Lage der Minima und Maxima nahezu identisch und haben allesamt das jeweilige Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 352 nm. Somit hat es keinen Einfluss auf die Lage der Banden im Absorptionsspektrum, ob das TPD-Funktionsmolekül als Monomer oder in eine polymere Struktur eingebaut vorliegt. Ebenso spielt der Anteil an Oxetan-tragendem Co-Monomer zumindest bis zu einem Verhältnis von 1:1 keine Rolle. Zudem ist das Spektrum eines quervernetzten Films (pink) identisch mit den aus Lösung gemessenen Spektren. Anders verhält es sich bei den Emissionsspektren der TPD-basierten Isonitril-Materialien (siehe Abbildung 4.21). Um diese zu erhalten, wurde die Wellenlänge der Absorptionsmaxima von 352 nm als Anregungswellenlänge verwendet. Außerdem wurden die erhaltenen Fluoreszenz-Werte (engl. *counts*) durch den Wert der Absorption bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums (A_{\max}) dividiert, wodurch der Einfluss der Konzentration herausgerechnet werden kann, um die jeweiligen Funktionsmaterialien miteinander vergleichen zu können. Dabei wird unter anderem beobachtet, dass sich die Emissionsmaxima der TPD-tragenden Funktionsmaterialien nicht verschieben und konstant bei einer Wellenlänge von 441 nm liegen. Jedoch verändert sich die Intensität der Emission dramatisch.

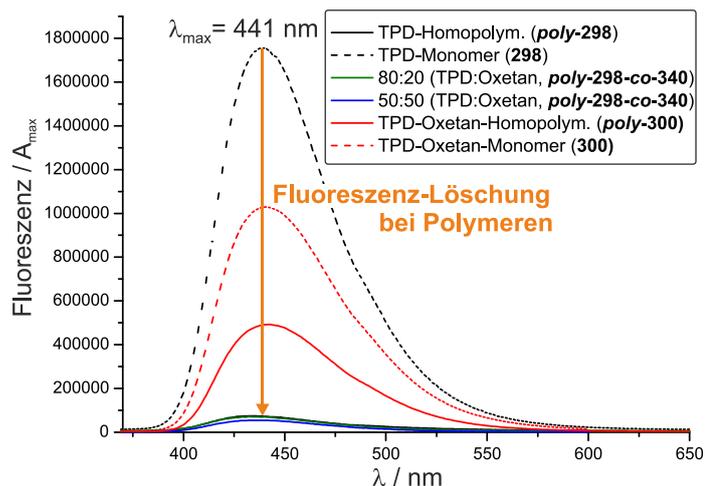


Abbildung 4.21: Photolumineszenz-Spektren (DCM, $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) der TPD-tragenden Isonitril-Funktionsmaterialien. Als Anregungswellenlänge wurden 352 nm gewählt. Das Emissionsmaximum liegt für alle Verbindungen bei 441 nm.

Das TPD-tragende Isonitril-Monomer **298** zeigt eine intensive Emissionsbande, wohingegen die Emission in den zugehörigen Polymeren und Copolymeren nahezu vollständig gequenchet wird. Dies ist sogar noch bei einem TPD-Oxetan-Copolymer mit dem Verhältnis von 1:1 zu beobachten, bei welchem die intrinsische TPD-Konzentration im Vergleich zum TPD-Homopolymer **poly-298** deutlich verringert ist. Ursächlich dafür könnten Stapelwechselwirkungen der aromatischen π -Systeme sein (engl. π -stacking), welche dafür bekannt sind die Emission zu verringern oder gar vollständig auszulöschen. Da die Abstände der TPD-Funktionseinheiten innerhalb einer 4_1 -Helix recht groß sind, kommen auch interkalierende Wechselwirkungen zwischen mehreren Polymerhelices in Frage. Unabhängig davon, wie die Fluoreszenz-Löschung *en detail* zustandekommt, findet eine signifikante elektronische Wechselwirkung der TPD-Einheiten statt, was vermutlich auch einen Einfluss auf die Ladungstransporteigenschaften hat. Dies sollte durch weitere Messungen und insbesondere auch durch die Anwendung des Materials als Lochleitungsmaterial in einer organischen Leuchtdiode untersucht werden. Das Auslöschen der Fluoreszenz stellt dabei keinen negativen Aspekt dar, da die TPD-basierten Polymere als Lochleitungsmaterial eingesetzt werden sollen, welche keinen Beitrag zur Lichtgenerierung leisten sollen. Im Vergleich zu den TPD-Oxetan-Copolymeren findet bei dem TPD-Oxetan-Homopolymer **poly-300** ein deutlich verringertes Quenchen der Emission statt, was vermutlich auf die fehlende Stereoregularität der Helix zurückzuführen ist. Auch wenn die Intensität der Emission des Monomers **300** wesentlich geringer als im Oxetan-freien Monomer **298** ist, wird diese im entsprechenden Polymer **poly-300** nur um etwa die Hälfte verringert.

Hierfür ist höchstwahrscheinlich die direkte kovalente Verknüpfung der TPD-Einheiten mit den Hexyl-Oxetan-Ketten verantwortlich, welche vermutlich die Aggregation bzw. Stapelwechselwirkungen der einzelnen TPD-Einheiten aus sterischen Gründen stören.

4.3.8.2 APP-Derivate

Zum Vergleich der optischen Eigenschaften wurden die Absorptions- sowie die Emissionsspektren vom APP-Monomer **299**, dem Homopolymer *poly-299* und dem APP-Copolymer *poly-299-co-340* in Dichlormethan gemessen. Außer für *poly-299* wurden die Spektren zudem in Dioxan aufgenommen, da während des Annealings in Dioxan beim Bestrahlen mit einer UV-Lampe (365 nm) eine türkisblaue Fluoreszenz zu beobachten war, wohingegen in Dichlormethan gelbe Fluoreszenz auftrat. In Abbildung 4.22 sind die UV-Spektren der APP-Derivate dargestellt.

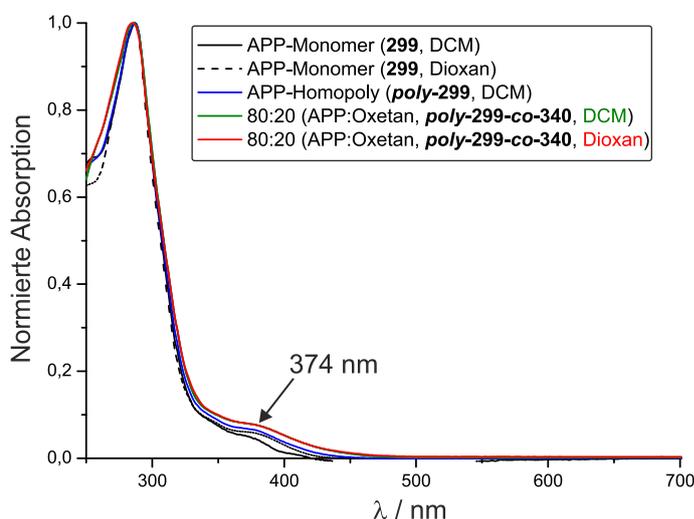


Abbildung 4.22: Absorptionsspektren ($c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) der APP-Emitter-tragenden (Poly-)Isonitrile.

Die Absorptionsspektren unterscheiden sich offensichtlich bezüglich der Lage der Absorptionsmaxima nur marginal. Dementsprechend hat es keinen Einfluss auf die Absorptionsspektren, ob das APP-Derivat als Monomer, als Homopolymer oder auch als Copolymer vorliegt. Auch die Polarität des Lösungsmittels hat keinen Einfluss auf die Absorptionsspektren, welche allesamt ein lokales Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 374 nm besitzen, welche schließlich als Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren diente. Analog zu den TPD-Derivaten wurde auch bei den APP-Derivaten untersucht, ob es zu einer Auslöschung der Fluoreszenz im polymeren Zustand kommt (siehe Abbildung 4.23). Dies wäre im Gegensatz zu den TPD-Derivaten sehr nachteilig, da die APP-Funktionsmaterialien als Emittermaterialien eingesetzt werden sollen.

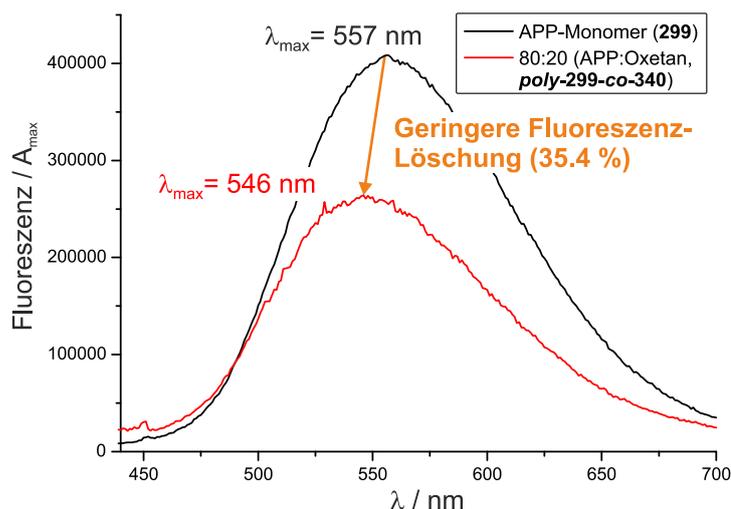


Abbildung 4.23: Emissionsspektren ($c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) des APP-Monomers **299** und des entsprechenden APP-Oxetan-Copolymers **poly-299-co-340** (gemessen in DCM). Als Anregungswellenlänge wurde 374 nm gewählt.

Im Vergleich zu den TPD-Derivaten findet im APP-basierten Copolymer eine deutlich verminderte Fluoreszenz-Löschung von etwa 35 % statt. Somit sollten entsprechende Materialien als Emittor einsetzbar sein, wenngleich die verminderte interne Quantenausbeute hinsichtlich der Effizienz des späteren OLED-Bauteils problematisch ist. Darüber hinaus findet zwischen Monomer und Polymer eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge um 11 nm statt. Des Weiteren sind in Abbildung 4.24 normierte Emissionsspektren der hergestellten APP-Derivate dargestellt, um den Einfluss des Vorliegens als Monomer und Polymer, sowie der Polarität des Lösungsmittels auf die Lage der Emissionsmaxima weitergehend zu untersuchen.

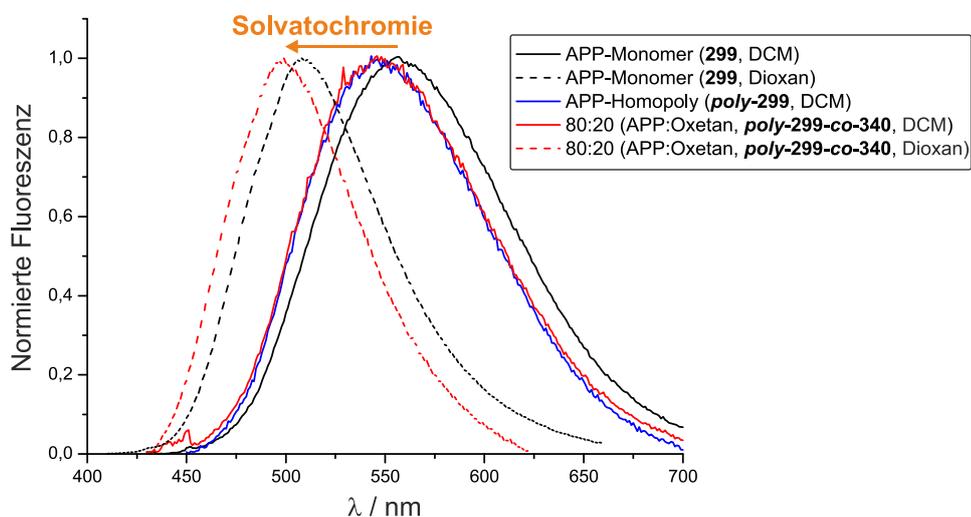


Abbildung 4.24: Emissionsspektren von APP-Emitter-tragenden (Poly-)Isonitrilen. Als Anregungswellenlänge wurde 374 nm gewählt. Die Messungen in Dioxan sind als gestrichelte Linie dargestellt.

Die Polymere zeigen sowohl in Dichlormethan als auch in Dioxan gegenüber den zugehörigen Monomeren ein um wenige Nanometer schwach hypsochrom verschobenes PL-Spektrum. Die Emissionswellenlängen in Dichlormethan liegen allesamt im Bereich von 550 bis 561 nm. Ein signifikanter Unterschied ist bei den Messungen in Dioxan festzustellen. Hier ist sowohl das Emissionsmaximum des Monomers als auch des Polymers stark hypsochrom auf eine Wellenlänge von 489 nm beziehungsweise 499 nm verschoben. Die beobachtete Solvatochromie und das Vorliegen einer Gauß-ähnlichen Kurve spricht dabei für einen starken *charge transfer*-Charakter des angeregten Zustandes, was häufig bei TADF-Emittern zu beobachten ist.^[89] Nichtsdestotrotz sollte durch weitere Untersuchungen das Vorliegen des TADF-Effekts in den APP-basierten Polymeren belegt werden. Hierzu sollten insbesondere zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen durchgeführt werden, in welchen die Verzögerung der Fluoreszenz festgestellt werden kann. Dies ist besonders deshalb notwendig, da die APP-tragenden Polymere, wie beispielsweise *poly-299*, aufgrund des deutlich einfacheren synthetischen Zugangs eine stark elektronenschiebende Alkoxy-Gruppe tragen (siehe Abbildung 4.25). Im Gegensatz dazu besitzen die von KIDO *et al.* publizierten analogen APP-TADF-Emitter an dieser Position deutlich geringer aktivierende Reste, wie Methyl, Phenyl, sowie Wasserstoff.^[201]

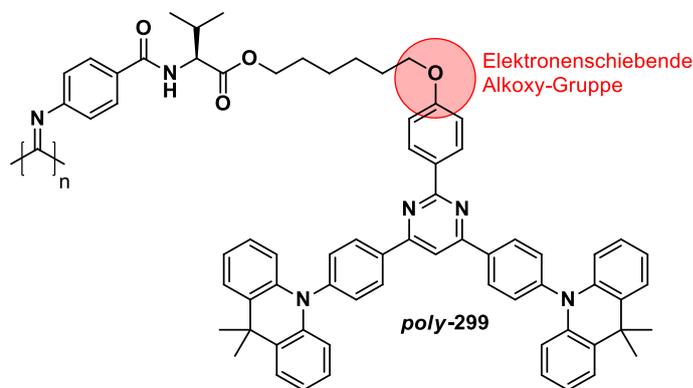


Abbildung 4.25: Verdeutlichung des strukturellen Unterschieds der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten APP-basierten Polyisocyanide im Vergleich zu den APP-TADF-Emittern von KIDO *et al.*^[201] am Beispiel von *poly-299*.

4.3.9 Untersuchung der filmbildenden Eigenschaften und des Quervernetzungsverhaltens

Die nachfolgend beschriebenen Charakterisierungen wurden von D. KOURKOULOS aus dem Arbeitskreis MEERHOLZ am Zentrum für Organische Elektronik (COPT) der Universität zu Köln im Rahmen des Verbundprojekts POESIE durchgeführt. Hierbei wurden wichtige filmbildende Eigenschaften und das Vernetzungsverhalten des TPD-Oxetan-Copolymers *poly-298_{0,8}-co-340_{0,2}* (FH-362) untersucht. Die ermittelten Daten wurden mit dem etablierten Lochleiter QUPD **156** als Referenz verglichen,^[283, 342] da dieser optimale filmbildende, quernetzende und lochleitende Eigenschaften besitzt und darüber hinaus mit dem an das Polymer gebundene Funktionsmaterial strukturell sehr ähnlich ist (siehe Abbildung 4.26).

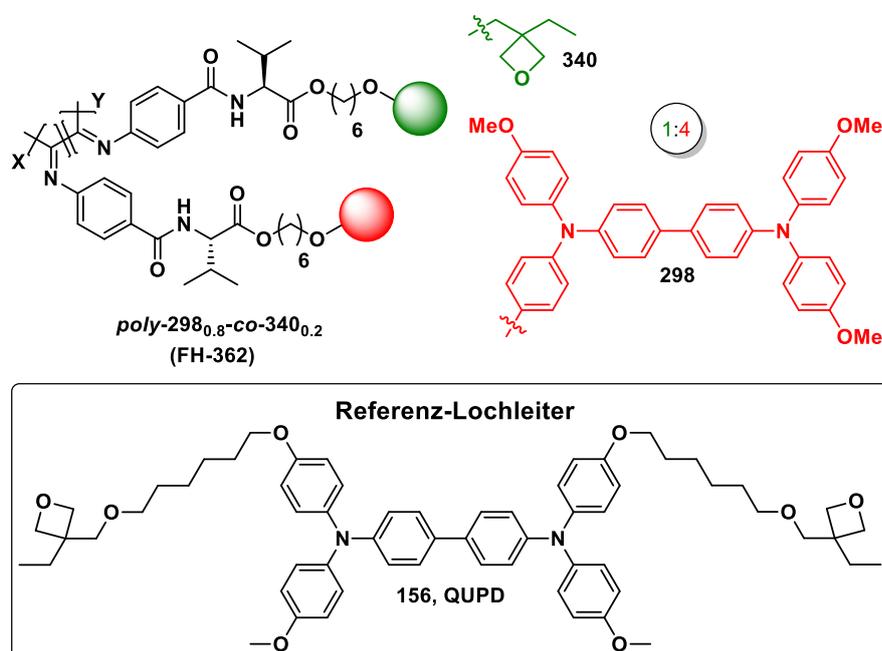


Abbildung 4.26: Struktur des TPD-basierten Isonitril-Copolymers, welches nachfolgend weitergehend charakterisiert wird. Als Referenzmaterial dient QUPD **156**.

4.3.9.1 Charakterisierung toluolischer Polymer-Lösungen

Zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens einer toluolischen Polymerlösung ($c = 25 \text{ mg/ml}$) wurde die Viskosität η dieser, sowie der Kontaktwinkel γ eines Tropfens der Lösung auf einer PEDOT:PSS-Schicht bestimmt (siehe Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Messung der Viskosität und des Kontaktwinkels (auf ITO/PEDOT:PSS) toluolischer Funktionsmaterial-Lösungen ($c = 25 \text{ mg/ml}$, $T = 25 \text{ °C}$).^[343]

Verbindung	η [$\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$]	γ
QUPD 156 (Ref.) ^[344]	0.61	10°
FH-362	8.41	26°

Die Viskosität ist hierbei ein wichtiger Parameter zur Einstellung einer bestimmten Schichtdicke eines Films, wobei zwischen diesen Größen ein proportionaler Zusammenhang besteht (Schichtdicke $\propto \sqrt{\eta}$).^[345] Darüber hinaus hat die Viskosität einen signifikanten Einfluss auf die Homogenität eines prozessierten Films. In der Regel führt die Verwendung von Funktionsmaterial-Lösungen mit einer höheren Viskosität zur Ausbildung von homogeneren Schichten.^[346] Dementsprechend ist die erwartungsgemäß höhere Viskosität des Polymers **FH-362** gegenüber der niedermolekularen Verbindung **156** als vorteilhaft anzusehen. Der Kontaktwinkel γ kann hingegen als ein Maß für die Benetzungsfähigkeit einer Lösung angesehen werden.^[347] Dieser wird aufgespannt von der zu benetzenden Oberfläche (Substrat) und dem äußeren Rand des Tropfens einer Lösung (siehe Abbildung 4.27). Bei kleinen Kontaktwinkeln ($\ll 90^\circ$) wird für gewöhnlich von einer hohen Benetzbarkeit ausgegangen.

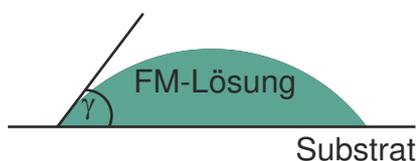


Abbildung 4.27: Grafische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einer Funktionsmolekül-Lösung und der zu benetzenden Oberfläche.

Somit ist der Kontaktwinkel des Funktionspolymers **FH-362** mit 26° gegenüber demjenigen des Referenzmaterials von 10° zwar höher, deutet aber dennoch auf eine gute Benetzbarkeit des Materials auf einer ITO/PEDOT:PSS-Schicht hin.

4.3.9.2 Quervernetzungseigenschaften

Da zuvor die Lösungsmittelresistenz eines vernetzten Films nur qualitativ bestimmt wurde (siehe Abschnitt 4.3.6.1), wurde mit dem Copolymer **FH-362** nun quantitativ die Lösungsmittelresistenz in Abhängigkeit der eingesetzten Menge der Photosäure OPPI ermittelt. In dem Zusammenhang bezieht sich die Menge an OPPI als Stoffmengenanteil [mol-%] auf die Oxetan-Einheit. Das bedeutet, dass in dem Copolymer **FH-362** mit einem TPD-Funktionsmolekül:Oxetan-Verhältnis von 4:1 ein OPPI-Anteil von 100 mol-% gleichbedeutend mit einem Anteil von 25 mol-% bezogen auf das TPD-Funktionsmaterial ist. Die Lösungsmittelresistenz wurde dabei durch UV-Vis-spektroskopische Messungen untersucht. Hierzu wurde ein mittels Rotationsbeschichtung prozessierter Polymerfilm zusammen mit der jeweiligen Menge an OPPI mit UV-Licht bestrahlt und nachfolgend einer Wärmebehandlung unterzogen.

Anschließend wurde ein erstes UV-Vis-Spektrum als Referenz gemessen, wonach der Film mit Toluol gespült wurde. Hierauf folgte die Messung des nächsten UV-Vis-Spektrums. Darauf folgten eine weitere Wärmebehandlung und ein weiteres Spülen, wonach abermals ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen wurde. Aus der Differenz der Absorption bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums ergibt sich letztlich die Lösungsmittelresistenz (siehe Abbildung 4.28).

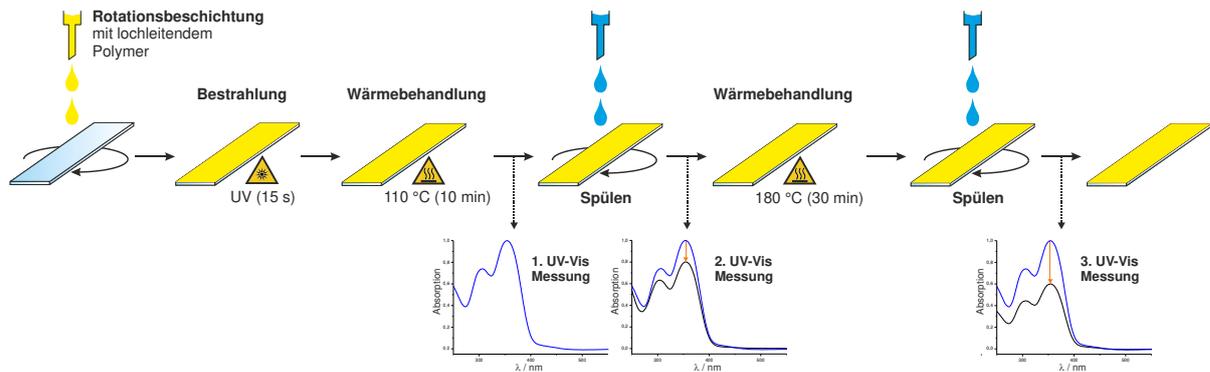


Abbildung 4.28: Schematische Darstellung der quantitativen Bestimmung der Lösungsmittelresistenz eines mit der Photosäure OPPI quervernetzten Oxetan-Funktionsfilms.

Die beschriebene Messung wurde mit verschiedenen Anteilen an OPPI durchgeführt, wodurch die in Abbildung 4.29 dargestellte Kurve der Lösungsmittelresistenz, abhängig vom OPPI-Anteil, erhalten werden konnte

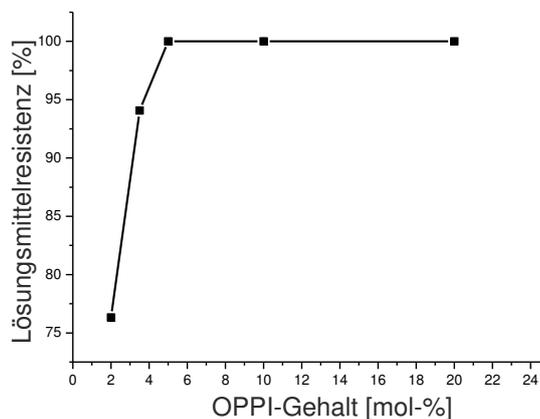


Abbildung 4.29: Grafische Auftragung der Lösungsmittelresistenz einer vernetzten Schicht des Copolymers **FH-362** in Abhängigkeit des OPPI-Gehalts.^[343]

Für **FH-362** wurde demgemäß eine maximale Lösungsmittelresistenz von nahezu 100 % ab einem OPPI-Gehalt von 3.5 mol-% ermittelt. Im Vergleich dazu wurde bei dem Referenzmaterial QUPD **156** die Lösungsmittelresistenz von 100 % bereits bei einem OPPI-Gehalt von 2 mol-% festgestellt.

Jedoch ist zu beachten, dass QUPD **156** zwei Oxetan-Einheiten pro Funktionsmolekül trägt und somit der OPPI-Gehalt pro Funktionseinheit 4 mol-% beträgt. Im Gegensatz dazu wird unter Berücksichtigung des zuvor genannten Funktionsmolekül:Oxetan-Verhältnisses von 4:1 in **FH-362** ein OPPI-Anteil von unter 1 % zur vollständigen Quervernetzung, bezogen auf ein TPD-Funktionsmolekül, benötigt. Dementsprechend sinkt der benötigte Anteil an Photosäure zum Erreichen einer hohen Lösungsmittelresistenz im Vergleich zur Referenz und stellt ein hervorragendes Ergebnis dar. Denn die Photosäure OPPI ist eine reaktive Fremdschubstanz in einer Leuchtdiode und ein potentieller Störfaktor, den es zu minimieren gilt. Schließlich konnten definierte Funktionsschichten mit einer Schichtdicken von 30 nm erzeugt werden, welche nachfolgend mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *atomic force microscopy*) hinsichtlich ihrer Topographie untersucht wurden.

4.3.9.3 Topographische Untersuchung einer vernetzten Polymer-Funktionsschicht

Abschließend wurde die Topographie einer quervernetzten Schicht des funktionalen Copolymers **FH-362** hinsichtlich der Oberflächenrauheit mittels AFM untersucht (siehe Abbildung 4.30) und ebenfalls mit QUPD **156** als Referenz verglichen.

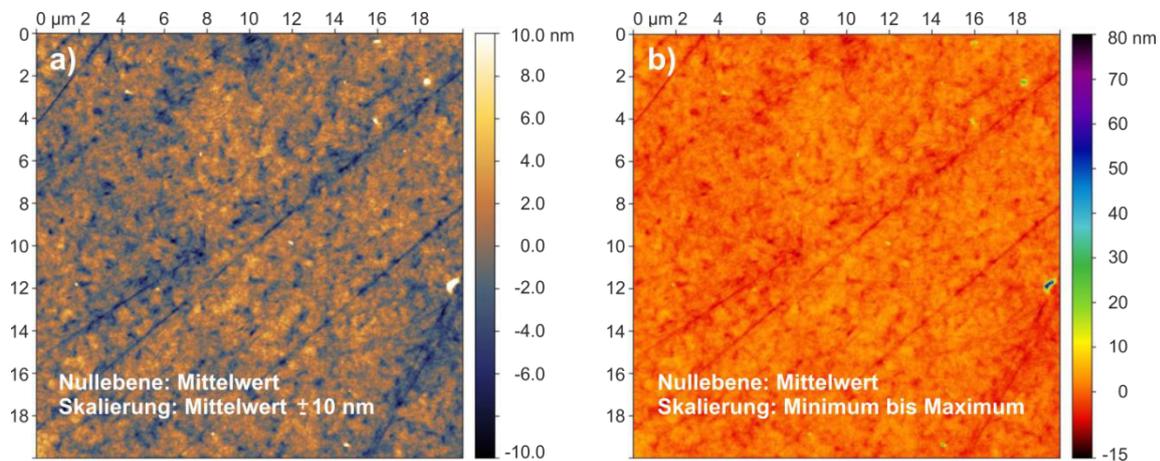


Abbildung 4.30: AFM-Aufnahmen eines mit 3.5 mol-% OPPI quervernetzten Polymer-Films (**FH-362**) in unterschiedlichen Auflösungen (a,b).^[343]

Da die AFM-Aufnahmen keine negativen Auffälligkeiten zeigen, können mit dem funktionalen Copolymer **FH-362** gleichmäßige und einheitliche Schichten erzeugt werden. In Tabelle 4.9 sind die ermittelte mittlere Oberflächenrauheit R_a , sowie die quadratisch gemittelte Oberflächenrauheit R_q im Vergleich zu dem Referenzmaterial QUPD **156** zusammengefasst. Die Oberflächenrauheiten sind zwar im Vergleich zur Referenz etwa um einen Faktor von fünf größer, aber immernoch gering.

Somit können mit **FH-362** definierte und lösungsmittelresistente Funktionsschichten erzeugt werden, welche auf ihre Leistungsfähigkeit in einer OLED untersucht werden sollten.

Tabelle 4.9: Mittels AFM-Aufnahmen ermittelte Oberflächenrauheiten von **FH-362**.^[343]

Verbindung	R_a [nm]	R_q [nm]
QUPD 156 (Ref.) ^[344]	0.36	0.46
FH-362	1.43	2.02

4.3.10 Zusammenfassung und Fazit

In den Experimenten des Teil B dieser Arbeit konnten neuartige, vielversprechende mit Funktionsmaterialien bestückte Polyisonitrile hergestellt werden, womit dieses Ziel des POESIE-Teilvorhabens im hiesigen Arbeitskreis erfolgreich beendet werden konnte.

- Es erfolgte die Synthese eines Lochleiter- und eines Emitter-funktionalisierten, sowie eines Oxetan-tragenden Isonitril-Monomers. Diese konnten erfolgreich zu Copolymeren verknüpft werden, um die halbleitende Funktionseinheit für die Anwendung in einer OLED, sowie die Quervernetzungs-funktionalität in einem Molekül zu verbinden und in dem Kontext den Anteil an Quervernetzer zu minimieren. Darüber hinaus wurde ein Oxetan-Quervernetzer-tragendes TPD-basiertes Isonitril-Monomer dargestellt, in welchem sich die beiden Funktionen an ein und demselben Monomer befinden. Aus diesem konnte ein Homopolymer erhalten werden, welches jedoch gegenüber den erstgenannten copolymeren Systemen einige entscheidende Nachteile besitzt, weshalb dieses von den FM-Quervernetzer-Copolymeren in den Hintergrund gerückt wird. So ist einerseits die Synthese des Monomers mit deutlich erhöhtem Aufwand verbunden. Andererseits kann das nach der Polymerisation erhaltene Polymeröl nur schwer aufgereinigt werden und enthält noch bedeutende Anteile an niedermolekularen Verunreinigungen, womit sich der Einsatz in einer OLED erübrigt. Zusätzlich kann bei Verwendung der Copolymere das Verhältnis von Funktionsmolekül zu Quervernetzer simpel variiert werden, was insbesondere wichtig zur Anpassung und Minimierung des eingesetzten Quervernetzer-Anteils ist.

-
- Unter Verwendung des Copolymers *poly-298_{0.8}-co-340_{0.2}* (**FH-362**) konnten homogene, definierte Funktionsschichten mit einer Schichtdicken von bis zu 30 nm erzeugt werden. Diese konnten im Vergleich zu dem Referenzmaterial QUPD **156** mit einem (auf das Funktionsmaterial bezogen) mehr als um die Hälfte reduzierten Photosäure-Anteil vernetzt werden. Dadurch wurde eine nahezu quantitative Lösungsmittelresistenz erreicht. Darüber hinaus deuten die Emissionsspektren dieses Funktionsmaterials wegen der vollständigen Auslöschung der Fluoreszenz auf eine starke elektronische Wechselwirkung hin, was letztlich einen verbesserten Ladungstransport bewirken könnte.
 - Das APP-Emitter- und Oxetan-tragende Copolymer *poly-299_{0.8}-co-340_{0.2}* zeigte bei den emissionsspektroskopischen Untersuchungen im Gegensatz zu **FH-362** eine deutlich verringerte Auslöschung der Fluoreszenz, weshalb dieses Funktionspolymer als Emittermaterial eingesetzt werden könnte. Somit scheinen hier die Stapelwechselwirkungen strukturebedingt in deutlich geringerem Ausmaße stattzufinden. Dies könnte sich auch hemmend auf den Ladungstransport auswirken, was im Falle der Emissionsschicht als positiv anzusehen ist, da die Ladungsträger diese nicht verlassen und dort rekombinieren sollen. Zudem wird für das APP-Funktionsmaterial eine stark ausgeprägte Solvatochromie beobachtet, was für eine starke Polarität des angeregten Zustands spricht. Dies tritt in der Regel im Zusammenhang mit dem TADF-Phänomen auf.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Ansätze zur Verhinderung der Vermischung konsekutiver Funktionsschichten bei der Flüssigphasen-Prozessierung von OLEDs untersucht, da dies nach wie vor ein wichtiger leistungsmindernder Faktor im Vergleich zu aktuellen, mittels Vakuumabscheidung prozessierten, OLED-Architekturen ist. Ein gänzlich neuartiges Konzept stellt diesbezüglich die Verwendung von Organogelatoren zur Immobilisierung verarbeiteter Schichten dar, um die Interdiffusion benachbarter Schichten möglichst zu minimieren. Hierbei wurde unter anderem eine zielgerichtete Syntheseroute zu einfach halogenierten Indenofluorenen entwickelt (siehe Abbildung 5.1), um einen effizienteren Zugang zu unsymmetrisch Diphenylamin-substituierten Indenofluorenen zu erschließen.

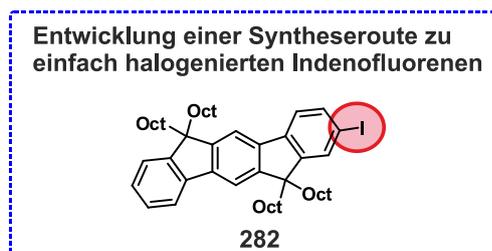


Abbildung 5.1: Für das Iod-substituierte Tetraoctyl-Indenofluoren **282** wurde ein neuartiges Synthesekonzept entwickelt.

Das Hauptaugenmerk dieses Teilprojekts war auf den universellen LBG-Organogelator **163** gerichtet, aus welchem in Verbindung mit diversen Funktionsmaterialien (FM) sogenannte Co-Gele erzeugt und diese charakterisiert werden konnten (siehe Abbildung 5.2).

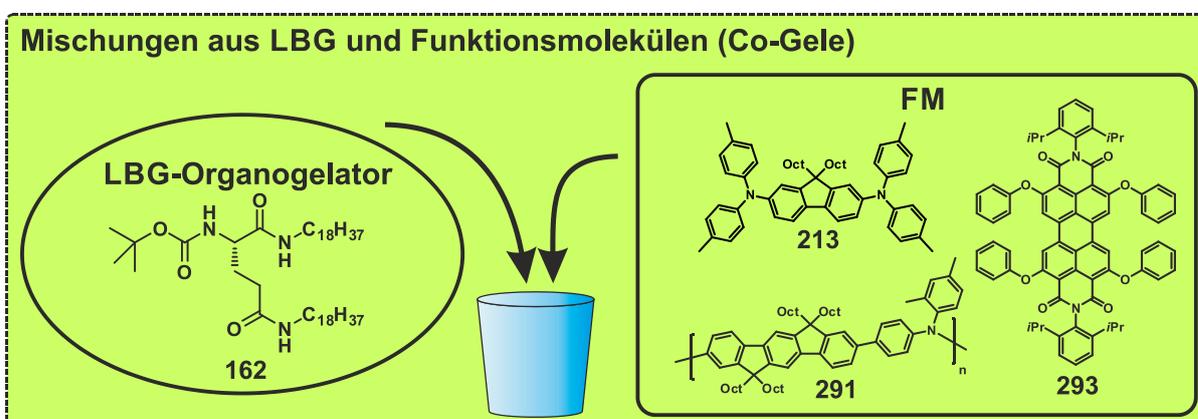


Abbildung 5.2: Optimale Lösung – Einfache Mischungen aus LBG **163** und Funktionsmolekülen (Auswahl).

Darüber hinaus war die Entwicklung einer Synthesestrategie und letztlich die Darstellung von kovalent verknüpften Indenofluoren-basierten FM-LBG-Hybriden ein wichtiges Ziel. Wegen des einfacheren synthetischen Zugangs wurden diverse Verknüpfungskonzepte zunächst an Fluorenen erprobt und schließlich auf Indenofluorene übertragen (siehe Abbildung 5.3).

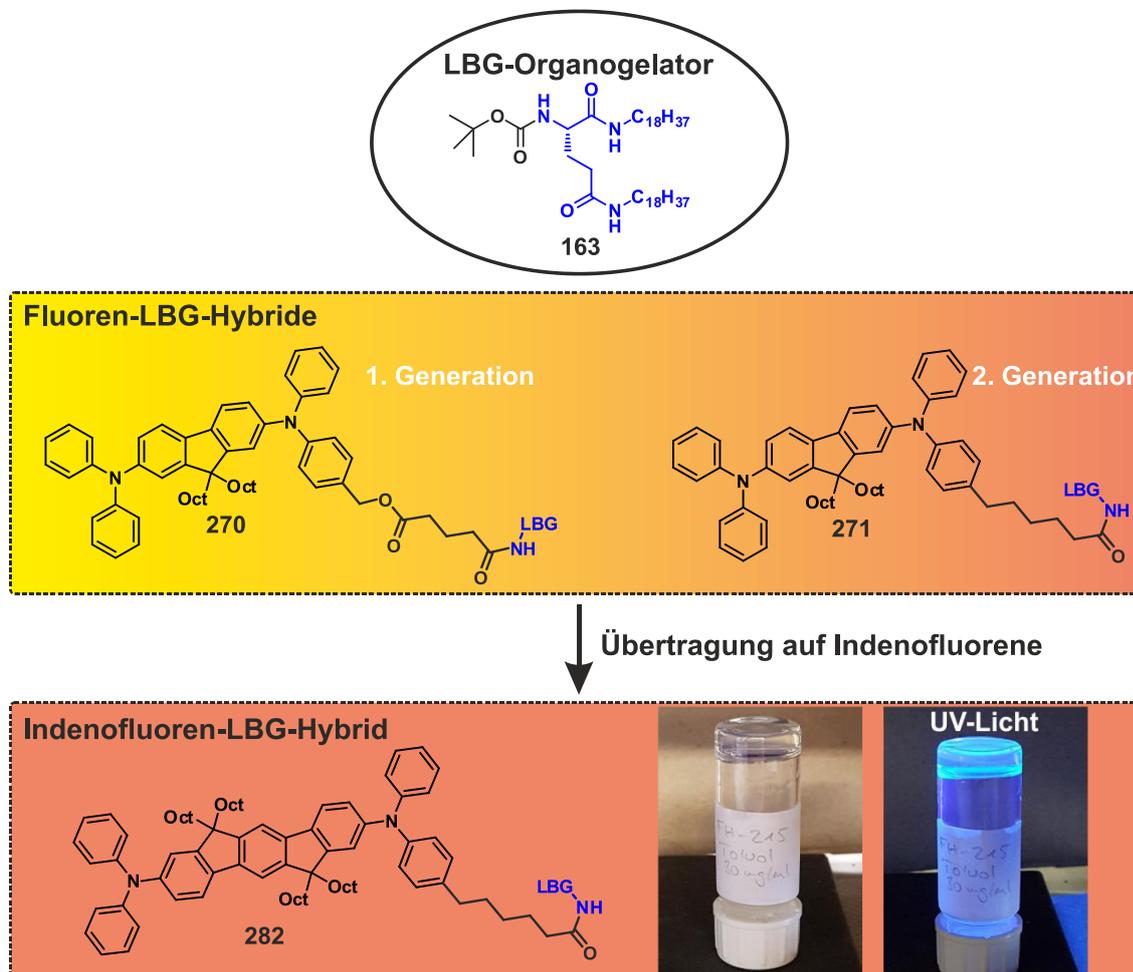


Abbildung 5.3: Anhand Diphenylamin-substituierter Fluorene **270** und **271** entwickelte Verknüpfungskonzepte mit dem Organogelator LBG **163** und Übertragung des Konzepts auf das entsprechende Indenofluoren **282**.

Beim Vergleich der Co-Gele mit den FM-Gelator-Hybriden erwiesen sich erstgenannte aus mehreren Gründen als vorteilhaft:

- Das Verhältnis von Gelator zu Funktionsmaterial kann flexibel auf einen minimalen Gelatoranteil reduziert werden, welcher noch gerade zur Gelierung ausreichend ist. Im Gegensatz dazu ist dieses Verhältnis innerhalb der Hybride festgelegt.
- Der Syntheseaufwand zu den Hybriden ist immens und wäre im größeren Maßstab ein aufwendiger und kostenintensiver Faktor.

Dagegen ist die Herstellung von diversen Co-Gelen mit wenig Aufwand verbunden und es kann mit einer Vielzahl unterschiedlicher Funktionsmaterialien geliebte Mischungen hergestellt werden.

Aus den genannten Gründen beschränkten sich weitere Untersuchungen auf FM-LBG-Co-Gele. Dabei wurden diverse Tinten auf ihre viskoelastischen Eigenschaften untersucht, um die physikalischen Bedingungen bei der Verarbeitung mittels Tintenstrahldruck zu simulieren. Es zeigte sich, dass solche Tinten potentiell für solche Druckprozesse geeignet sind. Jedoch bestehen Probleme bei der Erzeugung definierter Schichten, da die dünnen, vergelten Schichten zur Phasenseparation und Entnetzung neigen. Jedoch kann der häufig auftretende, störende sogenannte Kaffeering-Effekt durch die Beimischung von LBG weitestgehend unterdrückt werden. Ferner wurde mit einem Verbundpartner eine erste konzeptionelle Gelator-basierte OLED konstruiert (siehe Abbildung 5.4), welche zwar funktionsfähig ist, aber mit steigendem Gelatorgehalt deutliche Leistungseinbußen erfährt. Somit besteht diesbezüglich noch Optimierungsbedarf.

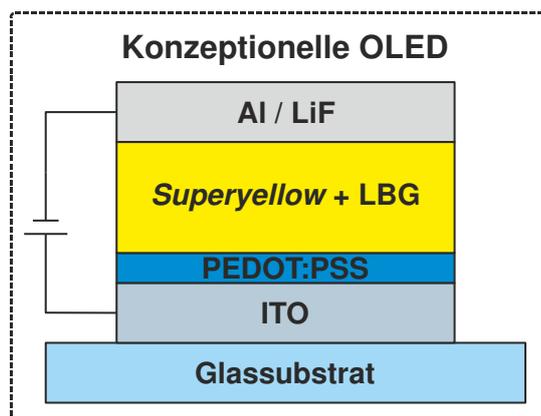


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau der ersten Organogelator-basierten konzeptionellen OLED.

Letztlich wurden die Ziele dieses Teilvorhabens des Verbundprojekts POESIE vollständig erfüllt, welche in der Synthese von Organogelatoren und den davon abgeleiteten FM-Gelator-Hybriden mit Fokus auf den vielseitigen LBG-Organogelator **163** bestanden.

Ein weiteres innovatives Konzept war die Anknüpfung von halbleitenden, organischen Funktionsmaterialien an helikal-chirale Polyisonitrile. Das wesentliche Ziel war die Entwicklung eines Synthesekonzepts und letztlich die Herstellung solcher funktionellen Polymere, was zugleich ein weiteres Teilvorhaben des POESIE-Projektes im hiesigen Arbeitskreis darstellte.

Die Polyisonitrile wurden wegen ihrer Ausbildung eines stabilen, starren helikalen Rückgrats in Kombination mit ihren guten filmbildenden Eigenschaften und der thermischen Stabilität gewählt. Weiterhin befindet sich das Funktionsmaterial in einer weitestgehend definierten Mikroumgebung, was insbesondere positive Einflüsse auf den Ladungstransport beinhalten kann. Schließlich wurden die in Abbildung 5.5 zusammengefassten Isonitril-Monomere erfolgreich synthetisiert.

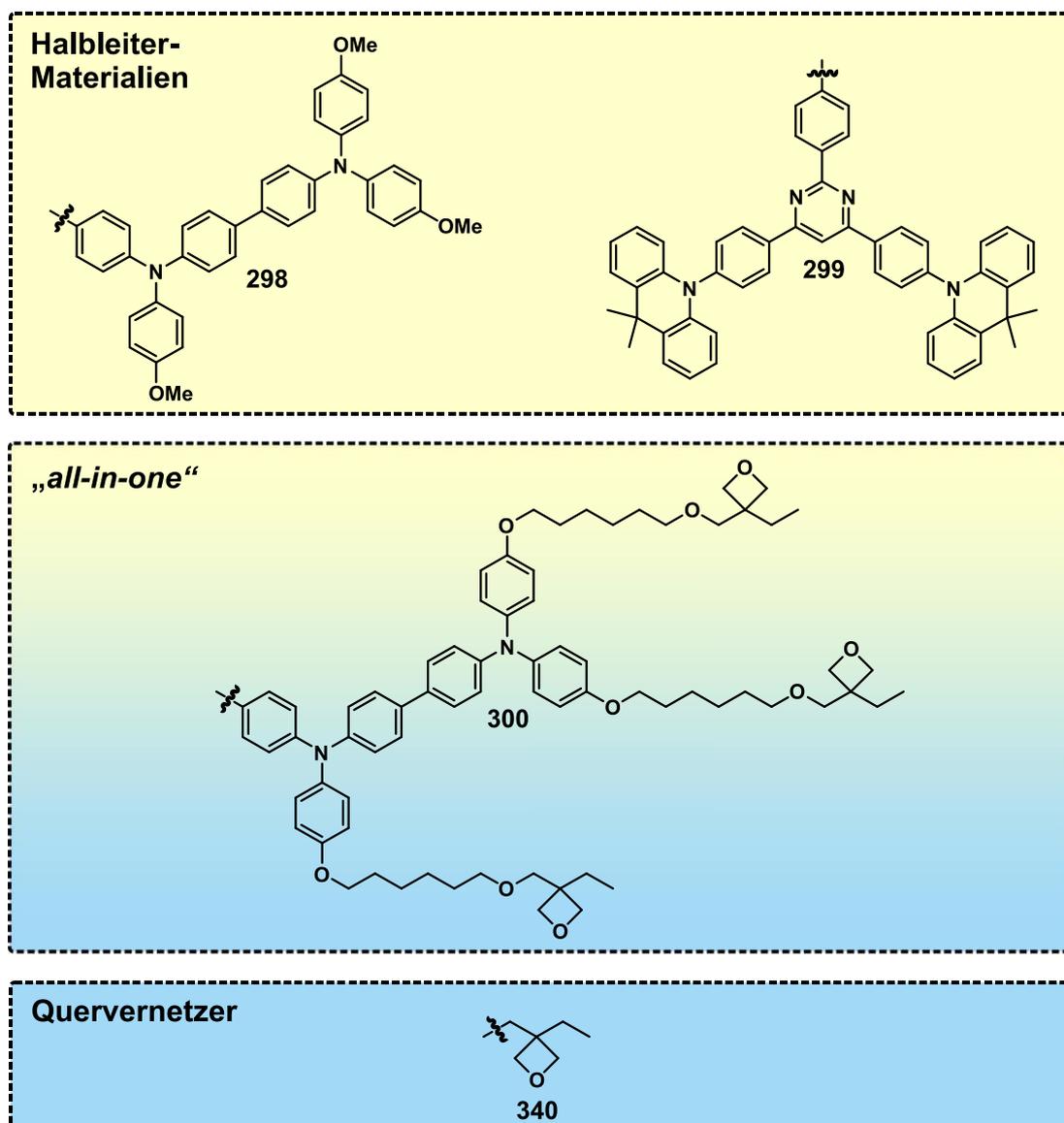
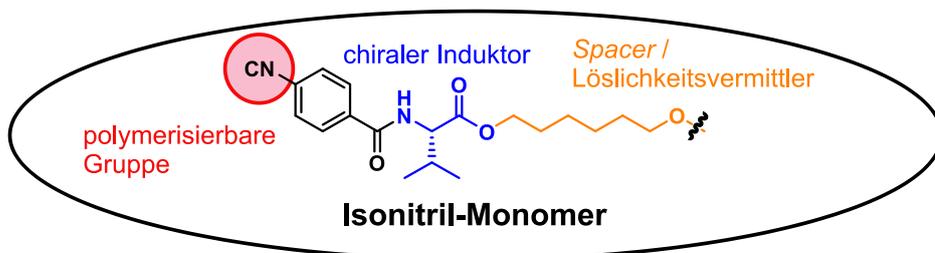


Abbildung 5.5: Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, funktionalisierten Isonitril-Monomere.

Die Monomere **298** und **299** sind mit organischen Halbleitern bestückt, wobei **298** ein aktuelles, effizientes Lochleitungsmaterial trägt und **299** mit einem leistungsstarken TADF-Emitter funktionalisiert ist. Aus diesen beiden Monomeren konnten die Homopolymere *poly-298*, sowie *poly-299* erfolgreich hergestellt werden. Um die Polymere für eine lösungsbasierte Prozessierung nutzbar zu machen, wurde zusätzlich ein Oxetan-tragendes, quervernetzungsfähiges Monomer **340** synthetisiert. Dieses sollte zur Copolymerisation mit den Halbleiter-tragenden Monomeren **298** und **299** eingesetzt werden. In dem Zusammenhang wurde zunächst im kleinen Maßstab (< 100 mg) ein optimales Verhältnis von FM zu Quervernetzer ermittelt (4:1) und wiederum für die Copolymerisation im Gramm-Maßstab verwendet. Darüber hinaus wurde ein „*all-in-one*“-Konzept entwickelt, in welchem das Monomer bereits die Halbleiter-, sowie die Quervernetzer-Funktion in einem Molekül vereint. Das Monomer **300** konnte erfolgreich synthetisiert und polymerisiert werden. Allerdings war die Aufreinigung von *poly-300* nicht zufriedenstellend möglich, weshalb die Copolymere im Fokus weiterer Charakterisierungsschritte lagen. Zudem ist bei den Copolymeren die Flexibilität bezüglich des FM-Quervernetzer-Verhältnisses vorteilhaft, welches in Monomer **300** unveränderlich festgelegt ist. Somit wurden die Copolymere *poly-298*_{0.8-co-340}_{0.2} und *poly-299*_{0.8-co-340}_{0.2} für weitergehende Untersuchungen hinsichtlich der Filmbildung- und Quervernetzungseigenschaften und den möglichen Aufbau einer entsprechenden OLED-Architektur an den AK MEERHOLZ (Universität zu Köln) übergeben (siehe Abbildung 5.6).

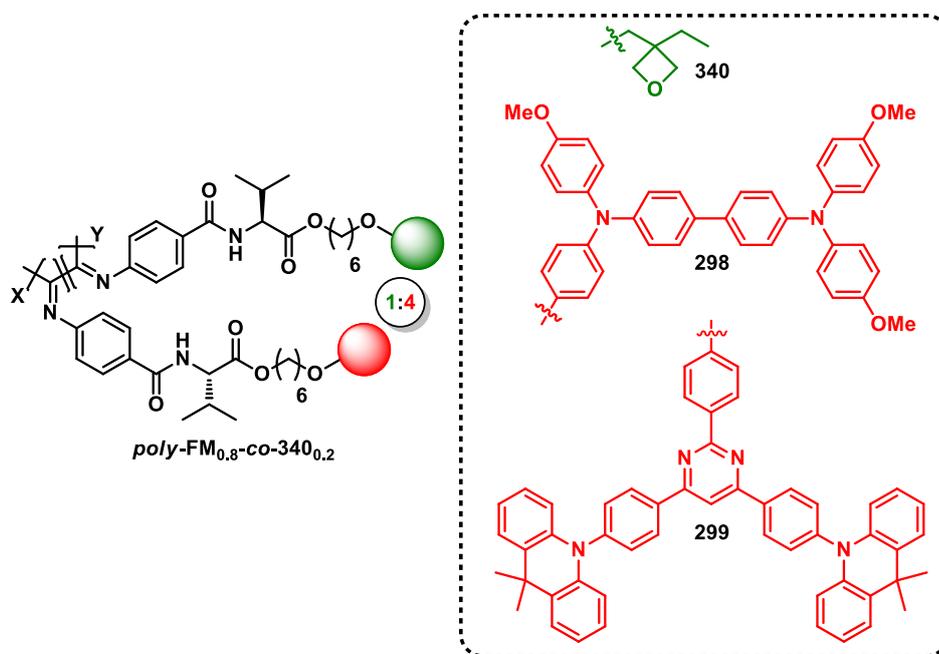


Abbildung 5.6: Schlüssel-Copolymere aus dieser Arbeit. Diese wurden für weitere Untersuchungen und den Aufbau einer organischen Leuchtdiode an den AK Meerholz (Universität zu Köln) übergeben.

Bisher wurde das TPD-tragende Copolymer *poly-298_{0.8}-co-340_{0.2}* auf die oben erwähnten Eigenschaften untersucht. Dabei konnten homogene, definierte Schichten bis zu einer Schichtdicke von 30 nm erzeugt werden, welche mit einem im Vergleich zum niedermolekularen Referenzmaterial QUPD **156** signifikant verminderten OPPI-Photosäure-Anteil (3.5 mol-% bzgl. Oxetan-Einheit) vollständig quervernetzt werden konnten. Weiterhin zeigte sich bei Betrachtung der Emissionsspektren, dass die Fluoreszenz der Polymere im Gegensatz zu den Monomeren vollständig ausgelöscht wird, was auf starke elektronische Wechselwirkungen hindeutet. Diese könnten den Ladungstransport unterstützen, weshalb dem in weiteren Experimenten nachgegangen werden muss. Resümierend gesehen konnte das POESIE-Teilvorhaben der Entwicklung und Synthese Halbleiter-funktionalisierter, sowie quervernetzungs-fähiger helikal-chiraler Polyisonitrile erfolgreich beendet werden. Dabei hat sich im Besonderen *poly-298_{0.8}-co-340_{0.2}* wegen seiner optimalen filmbildenden und quervernetzenden Eigenschaften und der starken elektronischen Wechselwirkungen als vielversprechend erwiesen.

5.2 Ausblick

5.2.1 Organogelatoren

- Die Erzeugung glatter, definierter Funktionsschichten stellt einen wesentlichen Aspekt der weiteren Anwendung von Organogelatoren in Organischen Leuchtdioden dar. Durch Erreichen dieses Ziels könnte die Performance solcher OLEDs möglicherweise deutlich gesteigert werden. Aktuell laufen in Zusammenarbeit mit T. HARTWIG am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren der TU Darmstadt (idd) Versuche zur Erzeugung definierter, geliertes Funktionsschichten. Diesbezüglich erscheint das sogenannte Filmziehen auf beheizten Substraten als vielsprechend. Jedoch kommt es auch hier während des Trocknungsvorgangs teilweise zur Phasenseparation des Gelators. Dementsprechend werden in dem Zusammenhang auch verschiedene Trocknungsmethoden unter Variation der Temperatur und des Drucks erprobt.
- Es sollten weitere OLED-Architekturen unter Verwendung von Organogelatoren hergestellt werden. Hierbei sollten auch andere Funktionspolymere und insbesondere niedermolekulare Materialien zum Einsatz kommen. Letztere werden sich vermutlich auf eine andere Weise in dem faserartigen Netzwerk des Gelators anordnen, was einen verschiedenartigen Einfluss haben kann. In dem Zusammenhang sei auch nochmals erwähnt, wie wichtig die Herstellung wohldefinierter geliertes Schichten ist.
- Unter Verwendung des Organogelators LBG **163** sollten mehrlagige Systeme erzeugt werden. Insbesondere erscheinen dabei die Schichtdicken und die Interdiffusion zwischen konsekutiven Schichten als sehr bedeutsam. Damit sich Organogelatoren tatsächlich für die Nassprozessierung von mehrlagigen OLED-Bauteilen eignen, muss ein Vermischen der benachbarten Schichten, was das Hauptproblem in diesem Kontext darstellt, vermieden werden. Somit muss das Diffusionsverhalten quantitativ untersucht werden. Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob und wenn ja, wie viel Lösungsmittel in einer gelierten und getrockneten Schicht zurückbleibt. Versuche dazu werden derzeit im Rahmen des Verbundprojekts POESIE von L. MERKLEIN am Institut für thermische Verfahrenstechnik am KIT in Karlsruhe durchgeführt, welche bedauerlicher Weise nicht in absehbarer Zeit beendet sind.

Zusätzlich sollte überprüft werden, wie der Einfluss von LBG auf eine mehrlagige OLED-Architektur ist, wenn eine Gelatorschicht nur als Zwischenschicht zwischen benachbarten Funktionsschichten eingesetzt wird (Abbildung 5.7).

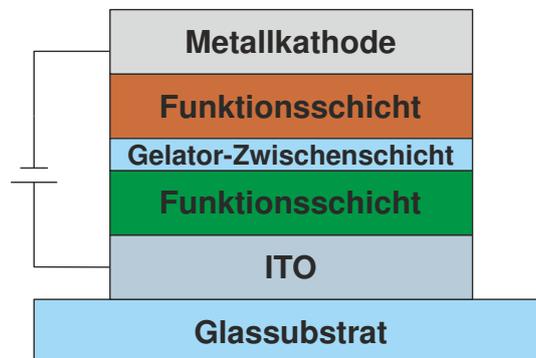


Abbildung 5.7: Möglicher OLED-Mehrschichtaufbau unter Verwendung einer Gelator-Zwischenschicht zur Vermeidung der Interdiffusion konsekutiver Funktionsschichten.

Möglicherweise kann damit ein negativer Einfluss auf die Funktionsmaterialien unterdrückt und die Interdiffusion dennoch verhindert werden. Somit könnte auch die Gelatorkonzentration und der Einfluss dieser auf die OLED-Performance minimiert werden, da die kritische Gelierungskonzentration c_{krit} der reinen Gelatorlösung am geringsten ist. Zudem könnte es sein, dass schon eine geringe Gelator-Zwischenschicht zur Vermeidung der Vermischung aufeinanderfolgender Schichten genügt.

5.2.2 Funktionalisierte helikal-chirale Polyisonitrile

- Da das TPD-Lochleiter-funktionalisierte und Oxetan-Quervernetzer-tragende Copolymer **FH-362** hervorragende filmbildende und quervernetzende Eigenschaften besitzt, sollten zum einen die Ladungstransporteigenschaften solcher Filme untersucht und zum anderen unter Verwendung des Materials als Lochleiter eine mehrlagige organische Leuchtdiode hergestellt werden. Diese Untersuchungen sind im AK MEERHOLZ der Universität zu Köln bereits im Gange, aber leider noch nicht abgeschlossen.
- Das APP-Emitter-tragende Oxetan-funktionalisierte Copolymer *poly-299_{0.8}-co-340_{0.2}* wurde ebenfalls an den AK MEERHOLZ für zu **FH-362** analoge Experimente überreicht. Diesbezüglich wurden bisher allerdings nur erste Quervernetzungsversuche unternommen.

Bei diesen hat sich laut einer persönlichen Mitteilung herausgestellt, dass die Lösungsmittelresistenz etwas schwächer ausgeprägt ist, als in dem Lochleitertragenden Copolymer **FH-362**. Dies ist jedoch nicht allzu negativ zu bewerten, da hierdurch lediglich etwas mehr Material benötigt wird, die verbleibende vernetzte Schicht aber dennoch unlöslich beim Auftragen einer zusätzlichen Schicht ist. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der filmbildenden und quervernetzenden Eigenschaften sind ausstehend. Darüber hinaus sollen in den kommenden Monaten ebenfalls im AK MEERHOLZ zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen mit dem APP-Emitter-tragenden Copolymer durchgeführt werden, um herauszufinden, ob das Material tatsächlich das TADF-Phänomen zur Lichtemission nutzt. Diesbezüglich wurde dargelegt, dass der Emitter wegen des signifikant leichteren Synthesezugangs kleine strukturelle Veränderungen gegenüber dem von KIDO *et al.* beschriebenen TADF-Emitter besitzt,^[201] was letztlich den TADF-Effekt konterkarieren kann.

- Weiterhin sollte auch mit dem APP-Emitter-tragenden Copolymer **poly-299_{0.8}-co-340_{0.2}** eine organische Leuchtdiode aufgebaut werden (siehe Abbildung 5.8), um dieses Funktionspolymer auch unter Betriebsbedingungen weitergehend untersuchen zu können. Auch dies steht derzeit noch beim AK MEERHOLZ der Universität zu Köln aus. Zudem ist dieses helikal-chirale Emitter-tragende Polyisonitril wegen eines sehr interessanten Phänomens von besonderem Interesse. In den vergangenen fünf Jahren wurde intensiv an der Entwicklung von sogenannten CP-OLEDs (CP: engl. *circularly polarized*) geforscht, die in der Lage sind, circular polarisiertes Licht zu emittieren. Für die CP-Elektrolumineszenz (CP-EL) gibt es zahlreiche potenzielle Anwendungen (siehe Abbildung 5.8). Es können „3D-Displays“ hergestellt werden, die einen räumlichen Eindruck erzeugen.^[348] Sie können als Hintergrundbeleuchtung für LCD-Bildschirme verwendet werden, verbessern dabei die Effizienz und können durch einen weniger komplexen Aufbau die Produktionskosten senken.^[349] Weitere mögliche Anwendungen sind der Einsatz in biomedizinischen bildgebenden Systemen oder auch die Verwendung in der Informationsverarbeitung und -speicherung in (Quanten-)Computern.^[350]

In solchen CP-OLEDs werden aktuell insbesondere achirale Polymere in Verbindung mit chiralen niedermolekularen Verbindungen,^[348] chirale phosphoreszierende Iridium-Komplexe,^[350] chirale Donor-Akzeptor-substituierte Moleküle^[351] oder auch konjugierte Polymere mit chiralen Seitenketten eingesetzt,^[348] wobei insbesondere hinsichtlich des erreichbaren Anteils eines Vorzugsdrehsinns des CPL von Polymeren (aktuell maximal 40 %)^[348] Forschungsbedarf besteht. Diesbezüglich liegt die Vermutung nahe, dass das im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Emitter-tragende Polyisocyanid *poly-299_{0,8}-co-340_{0,2}* das Phänomen der CP-EL aufweisen könnte, was in nachfolgenden Arbeiten untersucht werden sollte. Besonders wegen den zahlreichen potenziellen praktischen Anwendungsmöglichkeiten für CP-OLEDs sollte dieses Thema in der Zukunft näher beleuchtet werden und könnte somit eine sehr interessante Möglichkeit sein, die im hiesigen Arbeitskreis vorhandene Expertise über stereoreguläre Polyisocyanide, aber auch Polyacetylene, für dieses neuartige Themengebiet im Bereich der organischen Elektronik zu nutzen.

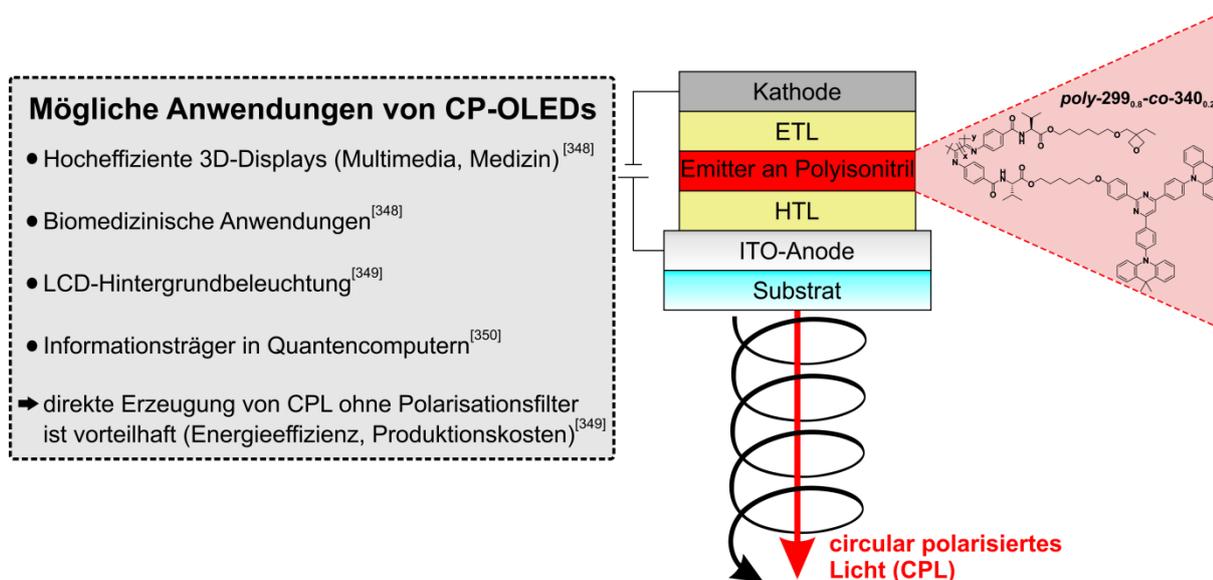


Abbildung 5.8: Beispielhafter Aufbau und Anwendungsmöglichkeiten einer CP-OLED.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitsmethoden und Analysengeräte

6.1.1 Edukte und Reagenzien

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

6.1.2 Trocknung von Lösungsmitteln

Für den Einsatz von Lösungsmitteln in wasserempfindlichen Reaktionen wurden diese nach Standardverfahren getrocknet. THF und Ether wurden vor Gebrauch frisch über Natrium/Benzophenon destilliert. DCM, Chloroform, Triethylamin und *N*-Methylmorpholin wurden vor Gebrauch frisch über CaH₂ unter Argon destilliert und gegebenenfalls über Molsieb unter Argonatmosphäre gelagert. DMF, Toluol, Acetonitril, Methanol, 2-Methyl-THF und Dioxan wurden in getrockneter Form über Molsieb in Septenflaschen käuflich erworben.

6.1.3 SCHLENK-Bedingungen und Schutzgas

Apparaturen für Reaktionen unter SCHLENK-Bedingungen wurden vor Beginn der Reaktion mit einem Bunsenbrenner unter Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon gespült. Die Prozedur wurde dreimal wiederholt. Als Schutzgas kam dabei Argon der Reinheit 4.8 zum Einsatz. Für Reaktionen, welche in entgasten Lösungsmitteln durchgeführt wurden, wurde die *freeze-pump-thaw*-Technik angewandt. Größere Ansätze wurden durch 20-minütiges Durchleiten von Argon entgast.

6.1.4 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 und in 3 ml abs. THF gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C 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].^[352]

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

6.1.5 Dünnschichtchromatographie

Die qualitative Dünnschichtchromatographie (DC) erfolgte auf mit Kieselgel beschichteten Platten Polygram® SIL G/UV₂₅₄ der Firma *Macherey-Nagel*. Die Substanzen wurden durch unterschiedliche Methoden sichtbar gemacht. Verbindungen mit strahlungsaktiven Gruppen wurden durch Bestrahlen mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm oder 365 nm detektiert. Die meisten Substanzen wurden mit einer 1 wt-% KMnO₄-Lösung (in 0.1 M NaOH) entwickelt und mit einem Heißluftföhn fixiert. Zur Identifizierung und Fixierung von Aminen wurde die DC-Platte in eine 5 wt-% Lösung aus Ninhydrin in DCM getaucht und anschließend mit einem Heißluftföhn erhitzt. Phenole konnten durch Eintauchen in eine 5 wt-% Lösung aus 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) in Toluol in Form eines schwarzen Flecks nachgewiesen werden.

6.1.6 Flash-Säulenchromatographie

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 14-25 µm) der Firma *Merck* verwendet. Die Trennungen wurden bei RT und einem Druck von 2-3 bar durchgeführt. Vor der chromatographischen Trennung wurde das Kieselgel durch Spülen in der Reihenfolge 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.

6.1.7 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern DRX 300 und DRX 500 der Firma *Bruker Biospin GmbH* aufgenommen. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *MestReNova 11.0.3* der Firma *Mestrelab*. Die jeweilige Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel und die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (*parts per million*) relativ zu dem jeweiligen undeuterierten Restsignal des Lösungsmittels angegeben.^[353]

CDCl₃: δ (¹H-NMR) = 7.26 ppm, δ (¹³C-NMR) = 77.16 ppm

CD₂Cl₂: δ (¹H-NMR) = 5.32 ppm, δ (¹³C-NMR) = 53.84 ppm

DMSO-*d*₆: δ (¹H-NMR) = 2.50 ppm, δ (¹³C-NMR) = 39.52 ppm

THF-*d*₈: δ (¹H-NMR) = 1.72 ppm, δ (¹³C-NMR) = 25.31 ppm

Aceton-*d*₆: δ (¹H-NMR) = 2.05 ppm, δ (¹³C-NMR) = 29.84 ppm

C₆D₆ (Benzol): δ (¹H-NMR) = 7.16 ppm, δ (¹³C-NMR) = 128.06 ppm

Toluol-*d*₈: δ (¹H-NMR) = 2.08 ppm, δ (¹³C-NMR) = 20.43 ppm

Zur Bezeichnung der Feinstrukturen der Protonen-Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multiplett). Breite Signale werden mit dem Kürzel b gekennzeichnet. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hertz angegeben. Die Lage der ¹³C-Signale wurde den breitbandentkoppelten Spektren entnommen und deren Zuordnung mit Hilfe der 2D-Spektren erzielt. Falls die Zuordnung der Signale nicht möglich war, ist eine Liste der beobachteten Signale angegeben. Sowohl die Nummerierung der Atome als auch die Benennung der Verbindungen entsprechen nicht der IUPAC-Nomenklatur.

6.1.8 Infrarotspektroskopie (IR)

Messungen von Infrarotspektren wurden an dem Gerät *Spectrum Two* der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Hierfür wurden entweder KBr-Presslinge präpariert oder die Probe zur direkten Messung auf einen ATR-Kristall aufgetragen.

6.1.9 UV-Vis-Spektroskopie

Die Messung von Absorptionsspektren im UV-Vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums erfolgte mit dem Gerät Lambda 900 der Firma *Perkin Elmer* im AK SCHNEIDER der TU Darmstadt. Hierbei wurden Quarzglas-Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet. Das Lösungsmittel und die jeweilige Konzentration sind im Zusammenhang mit den Spektren angegeben.

6.1.10 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 Analytics*.

6.1.11 CD-Spektroskopie

Messungen zum Circular dichroismus (CD) wurden an dem Spektrometer *Jasco J-810* durchgeführt. Zur Temperatureinstellung der Küvette diente ein Peltier-Element PTC-4235/15. Für das Annealing erfolgte die Messung in Quarz-Küvetten mit einer Schichtdicken von 0.1 cm und einer Auflösung von 0.5 nm. Die Messgeschwindigkeit betrug 100 nm/min. Jede Messung wurde zehnfach akkumuliert. Zur Auswertung der Spektren diente die Software *Spectra Manager* (Version 1.53.05, Build 1) der Firma *Jasco*. Das erhaltene CD-Signal wird als Elliptizität Θ in Abhängigkeit der Wellenlänge λ erhalten und nach folgender Gleichung in die molare Elliptizität $[\Theta]$ umgerechnet:

$$[\Theta] = \frac{\Theta}{10 \cdot c \cdot d} = \frac{\Theta \cdot M \cdot V}{10 \cdot m \cdot d}$$

Θ : Elliptizität [mdeg]

$[\Theta]$: molare Elliptizität [$\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$]

m : Proben-Einwaage [mg]

d : Schichtdicke der Küvette [cm]

V : Stammlösung-Volumen [ml]

c : Stammlösung-Konzentration [mol/l]

M : Molare Masse (einer Wiederholungseinheit bzw. bei Copolymeren mit molarem Anteil gewichtete mittlere Molmasse der Wiederholungseinheiten)

6.1.12 Massenspektrometrie (MS)

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.

6.1.13 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.

6.1.14 Elementaranalysen (EA)

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.

6.1.15 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Das verwendete GPC-System bestand aus einer HPLC-Pumpe der Firma *Jasco*, zwei Säulen MZ-Gel Sdplus 103 Å und 105 Å der Firma *MZ-Analysetechnik* mit Ausschlussgrenzen von 70 000 und 4 000 000 im Ofen (30 °C) und dem UV975-Detektor der Firma *Jasco*. Gewöhnlich wurden Probenkonzentrationen von 1 mg Polymer in 0.2 ml THF gewählt (1 Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interner Standard) sowie eine Flussgeschwindigkeit von 1.0 ml/min (Druck: 35-38 bar) eingestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts (M_n und M_w), sowie der Polydispersität (PDI) der hergestellten Polymere erfolgte anhand von GPC-Untersuchungen (Kalibrierung mit PS-Standards der Firma *Macherey-Nagel*, Auswertungssoftware: Borwin, Version 1.50, Build 12).

6.1.16 Drehwerte

Die Messung der Drehwerte erfolgte mit dem Polarimeter MCP 300 der Firma *Anton Paar* in Verbindung mit einem Peltier-Element zur exakten Temperaturkontrolle der Messzelle im Bereich von 10-45 °C. Die monochromatische Strahlung wurde durch eine LED-Lichtquelle mit diversen Interferenzfiltern erzeugt, so dass Drehwerte für folgende Wellenlängen gemessen werden konnten: 589 nm, 579 nm, 546 nm, 436 nm, 405 nm und 365 nm. Die Länge der Küvette betrug 100 cm (CL: 0.01, Durchmesser 5 mm). Die verwendeten Lösungsmittel und Konzentrationen ($c = 1 = 10$ mg/ml) sind den Messergebnissen in Klammern vorangestellt. Die Messzellentemperatur betrug bei allen Messungen 20.0 °C. Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}$ wurden direkt von dem Gerät als Mittelwert einer Doppelbestimmung ausgegeben.

6.1.17 Schmelzpunkte

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

6.1.18 Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung erfolgte mit einer Gefriertrocknungsanlage 2-4 LD plus der Firma *Christ*. Die zu trocknende Substanz wurde dabei in Benzol oder Dioxan gelöst, in flüssigem Stickstoff eingefroren und an der Anlage im Hochvakuum getrocknet.

6.1.19 Viskoelastische Eigenschaften

Die Viskositätsmessungen wurden an einem m-VROC-Viskosimeter der Firma *Rheosense* durchgeführt. Die Dichtemessungen erfolgten mit dem Gerät EasyDens der Firma *Anton Paar*. Die Messungen der Oberflächenspannungen gelang mit dem Apparat DSA100 der Firma *Krüss*. Die Messungen wurden am LTI des KIT von T. RÖDLMEIER durchgeführt.

6.1.20 Bestimmung der Gelierungstemperatur T_G

Die Messung der Gelierungstemperaturen T_G von Organogelen erfolgte teilweise mittels DSC-Messungen und häufig mit der „Methode des fallenden Tropfens“. Hierzu wurde das entsprechende Organogel in einem 10 ml-Probengefäß erzeugt und anschließend mit dem Kopf nach unten langsam ($\approx 1\text{ °C}/10\text{ min}$) in einem Wasserbad erhitzt, bis sich das Gel verflüssigt hat und herunterfloss. Für die Messungen diente die in Abbildung 6.1 gezeigte Apparatur. Im Vergleich mit diversen DSC-Messungen war darüber hinaus nur ein geringer Unterschied der gemessenen Gelierungstemperaturen festzustellen.



Abbildung 6.1: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gelierungstemperatur T_G eines Organogels.

6.1.21 Herstellung von Organogelen

Zur Herstellung von Organogelen wurde die benötigte Menge an Organogelator in 1 ml des verwendeten Lösungsmittels in einem Probengläschen mit Schraubverschluss gelöst oder suspendiert und anschließend mit dem Heißluftföhn bei verschlossenem Deckel bis zur Entstehung einer klaren Lösung erhitzt. Anschließend wurde die Lösung entweder bei RT oder im Eisbad bei einer Temperatur von 0 °C abgekühlt. Die Bildung des Gels wurde durch das Umdrehen des Probengläschens und das Verbleiben am Boden festgestellt, wie es in der Literatur üblich ist.^[286] Zur Bestimmung der kritischen Gelierungskonzentration c_{krit} wurde eine bestimmte Menge vergelt und so lange jeweils mit $100\text{ }\mu\text{l}$ an weiterem Lösungsmittel versetzt, erhitzt und erneut zur Gelierung abgekühlt, bis sich kein Gel mehr ausgebildet hat.

6.1.22 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.

6.1.23 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.

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

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

$$\langle z \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N z(x_m, y_n)$$

6.1.24 Laborjournalnummern

Die Laborjournalnummern FH-### sind den jeweiligen Experimenten zugeordnet.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.2.1 Alkylierung eines Fluorens/Indenofluorens (AAV 1)

Der Literaturvorschrift^[309] von SETAYESH *et al.* folgend werden 1.0 Äq. des Fluorens (F) oder Indenofluorens (IF) in einem ausgeheizten Kolben unter Argon vorgelegt und mit frisch absolutiertem THF versetzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf 0 °C werden 3.0 Äq. (F) bzw. 6.0 Äq. (IF) KO t Bu zugegeben und für 2 h stark gerührt. Bei der Deprotonierung färbt sich die Lösung tiefrot. Im Anschluss werden 2.2 Äq. (F) bzw. 4.8 Äq. (IF) des Alkylhalogenids zugetropft und für die angegebene Dauer kräftig gerührt. Hierbei entfärbt sich die Reaktionsmischung wieder. Nach dem Feststellen des vollständigen Umsatzes mittels DC wird die Reaktionsmischung filtriert und am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch oder mittels Umkristallisation aufgereinigt.

6.2.2 EDC-vermittelte Amid-Kupplung (AAV 2)

Die Kupplung einer Carbonsäure (1.0 Äq.) und einem Amin (1.0-1.1 Äq.) zu einem Carbonsäure-Amid erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[296b]. Hierzu werden die beiden Komponenten in DCM suspendiert/gelöst und mit den beschriebenen Mengen an EDC-Hydrochlorid, HOBT sowie einem tertiären Amin versetzt und kräftig gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und anschließend im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

6.2.3 Buchwald-Hartwig-Reaktion (AAV 3)

In Anlehnung an die Literaturvorschriften^[170, 306] werden das Arylbromid (1.0 Äq.), die zu kuppelnde Amin-Komponente (1.0-1.2 Äq.), die Pd-Quelle und der entsprechende Ligand (2.0-3.0 Äq. bezogen auf Pd) in einem ausgeheizten Kolben unter Argon vorgelegt. Hierzu wird die angegebene Menge an getrocknetem Lösungsmittel durch ein Septum hinzugegeben, wonach das Reaktionsgemisch für 15 Minuten bei RT gerührt wird. Anschließend wird die Base NaO t Bu (1.3-2.4 Äq.) im Argongegenstrom zugefügt und die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit bei einer Temperatur von 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird über eine Kieselgel-Celite-Kombifritte filtriert und die Lösung am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird entweder mittels Umkristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel oder via Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

6.2.4 „Wasser-vermittelte“ Buchwald-Hartwig-Kupplung (AAV 4)

Anlehnend an eine Literaturvorschrift^[169] werden 1.0 Äq. des Arylbromids, 1.2 Äq. eines Anilins und 1.5-2.0 Äq. NaOtBu unter SCHLENK-Bedingungen in einem Kolben vorgelegt und in der angegebenen Menge an abs. Dioxan suspendiert. In einem weiteren SCHLENK-Kolben werden 2-3 mol-% Pd(OAc)₂ und XPhos (3.0 Äq. bezogen auf Pd) unter Argon mit der angegebenen Menge an abs. Dioxan und 1 Tropfen entgastem Wasser versetzt und mit einem Heißluftföhn bis zum Farbumschlag von gelblich nach grün-schwarz erhitzt. Die so erzeugte Pd(0)-Lösung wird nachfolgend mit einer Spritze in einem Stoß zu der Reaktionsmischung gespritzt und diese daraufhin für wenige Minuten auf 60 °C erwärmt. Nach dem Erreichen des vollständigen Umsatzes (DC) wird die Reaktionsmischung über eine Kieselgel-Fritte filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird entweder säulenchromatographisch oder häufig durch Umkristallisation aufgereinigt.

6.2.5 Ullmann-Kupplung (AAV 5)

Gemäß der Literaturvorschrift^[167] werden 1.0 Äq. eines Aryliodids, 1.0-1.1 Äq. eines Diphenylamins, 10-15 mol-% Cu(neocup)(PPh₃)Br und 2.0 Äq. KOtBu unter Inertbedingungen in einer Argonatmosphäre vorgelegt und mit der angegebenen Menge an abs. Toluol versetzt. Die erhaltene Suspension wird für die erwähnte Reaktionszeit bei einer Temperatur von 100 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird über eine Kieselgel-Celite-Kombifritte filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Aus dem Rückstand wird ein *dry-load* erstellt und das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie purifiziert.

6.2.6 Hydrierungsreaktionen (AAV 6)

Der zu hydrierende Ausgangsstoff wird in einem DCM/EtOH-Gemisch (3:1) oder in EE gelöst und im Argongegenstrom mit der angegebenen Menge an Palladium auf Kohle (10 %) versetzt. Dann wird ein Wasserstoff-Ballon aufgesetzt und die Reaktionslösung fünfmal evakuiert und mit H₂ geflutet, wonach für die beschriebene Zeit bei RT gerührt wird. Nach dem Erreichen des vollständigen Umsatzes (DC) wird die Lösung unter einer Argondusche über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Gelegentlich wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

6.2.7 Erzeugung der Isonitril-Funktionalität (AAV 7)

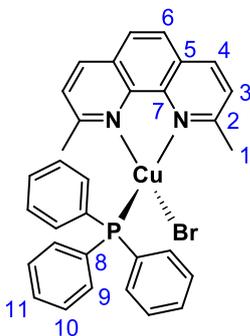
In Anlehnung an die Synthesevorschrift^[244] von UGI wird das jeweilige Formamid (1.0 Äq.) unter SCHLENK-Bedingungen in abs. DCM gelöst und mit 8.0 Äq. an frisch destilliertem Triethylamin versetzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf 0 °C werden 2.7 Äq. an POCl₃ in einem Stoß zugespritzt und über Nacht bei RT gerührt, wobei sich die Lösung cognacfarben färbt. Danach wird unter kräftigem Rühren das dreifache Volumen an ges. NaHCO₃-Lösung zugegossen, wonach die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert wird. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mittels Flash-Säulenchromatographie gereinigt. Die vereinigten Produktfraktionen werden aus Benzol lyophilisiert, wonach die Isonitrile im Eisschrank gelagert werden.

6.2.8 Polymerisation von Phenylisonitril-Monomeren (AAV 8)

Entsprechend einer Literaturvorschrift^[354] von YASHIMA wird das Isonitril-Monomer (1.0 Äq.) in einem Kolben in frisch destilliertem THF gelöst ($c = 0.01$ M bezüglich des Monomers). Hierzu wird die Initiatorlösung aus Nickelchlorid-Hexahydrat (0.01-0.001 Äq.) in abs. Ethanol ($c = 0.1$ M hinsichtlich der Initiatorlösung) in einem Stoß zugespritzt und die Reaktionsmischung über Nacht kräftig gerührt. Nach beendeter Polymerisation wird die Polymerlösung mit einem Tropftrichter langsam in die 50-fache Menge an Methanol gegossen. Das erhaltene Polymer wird abfiltriert und zehnmal mit Methanol und dreimal mit PE gewaschen. Anschließend wird das Polymer im Vakuum getrocknet und abschließend aus Benzol lyophilisiert.

6.3 Synthese von Ausgangsverbindungen und Reagenzien

6.3.1 Darstellung von Cu(neocup)(PPh₃)Br 35



Exp.-Nr.: FH-171 / FH-173

a) Synthese von Cu(PPh₃)₃Br 168

Nach einer Literaturvorschrift^[300] werden 4.00 g (27.9 mmol, 1.0 Äq.) Kupfer(I)-bromid und 21.9 g (83.6 mmol, 3.0 Äq.) Triphenylphosphan in 500 ml Methanol gegeben und über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und ausgiebig mit Ethanol und Ether gewaschen. Anschließend wird der Rückstand in 500 ml DCM gelöst und über eine Kieselgel-Fritte filtriert, um verbliebene Kupfersalz-Rückstände vollständig zu entfernen. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen an PE überschichtet und zur Kristallisation im Eisfach gelagert. Es bilden sich farblose Kristalle, welche abfiltriert und unter HV getrocknet werden. Das erhaltene Produkt (20.6 g, 79 %) wird ohne weitere Charakterisierung in der nächsten Stufe eingesetzt.

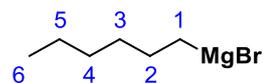
b) Synthese von Cu(neocup)(PPh₃)Br 35

Anlehnend an eine Literaturvorschrift^[167] werden 15.0 g (16.1 mmol, 1.0 Äq.) des in a) hergestellten Kupfer-Komplexes **168** in 800 ml DCM gelöst und mit 3.36 g (16.1 mmol, 1.0 Äq.) Neocuproin versetzt. Es bildet sich eine tieforangefarbene Lösung, welche für 2 h bei RT gerührt wird. Die Lösung wird filtriert, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wiederum in 200 ml DCM gelöst und mit 500 ml Ether überschichtet. Im Eisfach bilden sich gelbe Kristalle, die filtriert und getrocknet werden.

Ausbeute: 8.15 g (13.3 mmol, 82 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.839 (s, 1-H₆), 7.153-7.211 (m, 9-H₆), 7.240-7.293 (m, 11-H₃), 7.393-7.479 (m, 3,10-H₈), 7.740 (s, 6-H₂), 8.155 (d, 4-H₂, J = 8.4 Hz).

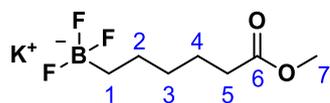
6.3.2 Darstellung von Hexylmagnesiumbromid (1 M)



Exp.-Nr.: FH-264

1.75 g (72.0 mmol, 1.2 Äq.) Magnesium-Späne werden für 20 Minuten gerührt, mit einer Spatelspitze Iod versetzt und nochmals unter dem Einwirken der Iod-Dämpfe für 10 Minuten gerührt. Anschließend werden 60 ml abs. THF zugegeben und langsam 9.90 g (60.0 mmol, 1.0 Äq.) Hexylbromid zugetropft, wonach für eine Dauer von 4 h zum Rückfluss erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird die Lösung zeitnah für weitere Reaktionen verwendet.

6.3.3 Darstellung von Kalium(6-methoxy-6-oxohexyl)trifluorborat 275



Exp.-Nr.: FH-186 / FH-187

Entsprechend der Literaturvorschrift^[322] werden 1.86 g (9.77 mmol, 0.1 Äq.) Kupfer(I)-iodid, 3.55 g (13.5 mmol, 0.14 Äq.) Triphenylphosphan, 7.41 g (195 mmol, 2.0 Äq.) Lithiummethanolat und 37.0 g (146 mmol, 1.5 Äq.) Bis(pinakolato)diboron in einem ausgeheizten Kolben zusammen mit Molsieb 3 Å vorgelegt und mit 400 ml trockenem DMF versetzt. Anschließend werden 20.4 g (97.6 mmol, 1.0 Äq.) 6-Bromhexansäuremethylester innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Es entsteht ein schwarzes Reaktionsgemisch, welches für etwa 3 d bei RT gerührt wird. Danach wird die Reaktionsmischung über eine Kieselgel-Fritte filtriert, mit 1.2 l EE nachgespült und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbliebene DMF wird nach Zugabe von *n*-Heptan azeotrop abdestilliert. Der Rückstand wird in EE gelöst und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und dem Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck werden 31.0 g orangefarbenes Öl als Rohprodukt erhalten, welches direkt weiter zum Trifluorborat umgesetzt wird. Hierzu wird das Rohprodukt in 200 ml Methanol gelöst und in mehreren Portionen mit einer Lösung aus 26.8 g (343 mmol, 5.1 Äq.) Kaliumhydrogenfluorid in 150 ml Wasser versetzt. Dabei bildet sich unter Erwärmung ein Niederschlag. Am Rotationsverdampfer werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand unter HV vom verbliebenen Wasser befreit.

Das pulverartige Rohprodukt wird in heißem Aceton gelöst und heiß über eine Celite-Fritte filtriert. Das Produkt wird durch die Zugabe des gleichen Volumens an Ether ausgefällt, filtriert und mehrmals mit Ether und DCM gewaschen. Daraufhin wird der Rückstand getrocknet, in 500 ml THF aufgenommen und einmal mit einer 2 M Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen, wonach wiederum das THF bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt wird. Abschließend wird der Feststoff nochmals in heißem Aceton gelöst, mit Ether ausgefällt, filtriert und zehnmal mit jeweils 50 ml Ether gewaschen. Das Produkt kann nach erfolgter Trocknung als farbloses Pulver erhalten werden. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur.

Ausbeute: 4.36 g (18.5 mmol, 28 %).

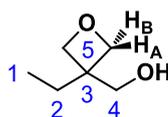
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = -0.143(-0.031) (m, 1-H₂), 1.057-1.207 (m, 2,3-H₄), 1.416-1.498 (m, 4-H₂), 2.223 (t, 5-H₂, *J* = 7.4 Hz), 3.565 (s, 7-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 19.51 (1-C), 24.88 (4-C), 25.28 (2-C), 32.48 (3-C), 33.57 (5-C), 51.07 (7-C), 173.61 (6-C).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 7.97 (BF₃).

¹⁹F-NMR (470.5 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = -136.83 (BF₃).

6.3.4 Darstellung von (3-Ethylloxetan-3-yl)methanol **181**



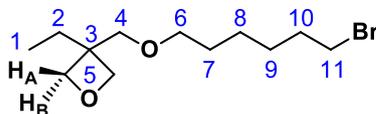
Exp.-Nr. FH-CF-001

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[355] werden 107.2 g (783 mmol, 1.0 Äq.) 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan **179**, 94.7 ml (783 mmol, 1.0 Äq.) Diethylcarbonat, 0.198 g (3.52 mmol, 0.01 Äq.) und 8.0 ml Ethanol unter SCHLENK-Bedingungen für 40 h auf 110 °C erhitzt. Von der klaren Lösung wird überschüssiges Diethylcarbonat destillativ entfernt und im Anschluss zur Aufreinigung fraktionierend destilliert. Hierbei wird das Produkt bei einem Druck von 5 mbar und einer Temperatur von 120-130 °C als farblose Flüssigkeit erhalten. Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

Ausbeute: 42.3 g (409 mmol, 43 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.874 (t, 1-H₃, J = 5.1 Hz), 1.702 (q, 2-H₂, J = 5.2 Hz), 2.658 (bs, OH), 3.709 (s, 4-H₂), 4.386 (m, 5A-H₂ oder 5B-H₂), 4.401 (m, 5A-H₂ oder 5B-H₂).

6.3.5 Darstellung von 3-(((6-Bromhexyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan 183



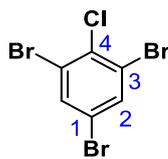
Exp.-Nr.: FH-336

Nach einer Literaturvorschrift^[281] werden 35.0 g (301 mmol, 1.0 Äq.) (3-Ethyloxetan-3-yl)methanol **181**, 147.1 ml (934 mmol, 3.1 Äq.) 1,6-Dibromhexan und 1.80 g (9.31 mmol, 0.03 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid in 600 ml *n*-Hexan kräftig gerührt. Hierzu wird in einem Stoß eine Lösung aus 227.5 g (5.69 mol, 18.9 Äq.) Natriumhydroxid in Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch für 2 d gerührt. Anschließend wird für 2 h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und dem Trennen der Phasen wird die wässrige Phase noch dreimal mit jeweils 300 ml *n*-Hexan extrahiert, wonach die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer wird das Dibromhexan über eine große Kieselgelfritte durch Spülen mit PE weitestgehend entfernt. Anschließend wird das Produkt mit DCM eluiert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand unter HV fraktionierend destilliert. Das gewünschte Produkt wird als farblose Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten sind literaturreisprechend.

Ausbeute: 42.8 g (153 mmol, 51 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.880 (t, 1-H₃, J = 7.4 Hz), 1.314-1.675 (m, 7,8,9-H₆), 1.737 (q, 2-H₂, J = 7.7 Hz), 1.861 (q, 10-H₂, J = 7.6 Hz), 3.408 (t, 6-H₂, J = 6.5 Hz), 3.455 (t, 11-H₂, J = 6.2 Hz), 3.522 (s, 4-H₂), 4.375 (m, 5A-H₂ oder 5B-H₂), 4.443 (m, 5A-H₂ oder 5B-H₂).

6.3.6 Darstellung von 1,3,5-Tribrom-2-chlorbenzol 284



Exp.-Nr.: FH-203

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[356] werden 1.50 g (4.55 mmol, 1.0 Äq.) 1,3,5-Tribromanilin in 23.0 ml (138 mmol, 30 Äq.) 6 M Salzsäure gelöst und im Eisbad für 20 Minuten gerührt. Dann wird mit einem Tropftrichter eine Lösung aus 0.471 g (6.82 mmol, 1.5 Äq.) Natriumnitrit in 25 ml langsam zugetropft und nach der Zugabe für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend werden 1.35 g (13.6 mmol, 3.0 Äq.) Kupfer(I)-chlorid portionsweise zugegeben, wobei die Reaktionsmischung stark zu schäumen beginnt. Nach erfolgter Zugabe wird noch für 20 Minuten bei 0 °C und danach für eine halbe Stunde bei RT kräftig gerührt, wonach die Reaktionsmischung mit 400 ml Ether extrahiert wird. Anschließend wird die etherische Phase zweimal mit je 300 ml 1 M Salzsäure, sowie einmal mit ges. Kochsalz-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird mittels Flash-Säulenchromatographie (PE) aufgereinigt und aus Methanol umkristallisiert, so dass farblose Kristalle als Produkt erhalten werden. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.

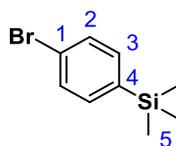
Ausbeute: 1.15 g (3.29 mmol, 72 %).

R_f (PE) = 0.46

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.744 (s, 2-H₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 120.65 (1-C), 124.19 (3-C), 134.45 (4-C), 135.28 (2-C).

6.3.6.1 Darstellung von 4-(Trimethylsilyl)brombenzol 239



Exp.-Nr.: FH-ME-001 / TW-FH-050

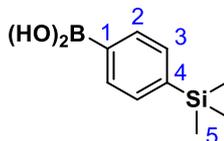
Es wird unter SCHLENK-Bedingungen gearbeitet. Einer Literaturvorschrift^[357] folgend werden bei einer Temperatur von $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung aus 37.4 g (159 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Dibrombenzol in 300 ml abs. Diethylether 63.8 g (191 mmol, 1.2 Äq.) einer zuvor titrierten *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft. Die Lösung wird bei dieser Temperatur für 2 h gerührt, woraufhin 23.2 ml (183 mmol, 1.1 Äq.) Trimethylsilylchlorid langsam zugespritzt werden. Die milchig-weiße Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 200 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Kochsalz-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, wodurch eine farblos-trübe Flüssigkeit erhalten wird, welche im Vakuum destilliert wird. Das Produkt wird als farblose, klare Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.

Ausbeute: 32.9 g (143 mmol, 90 %).

R_f (PE/EE = 20:1) = 0.06

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.305 (s, 5- H_9), 7.385 (d, 3- H_2 , $J = 8.3$ Hz), 7.498 (d, 2- H_2 , $J = 8.3$ Hz).

6.3.6.2 Darstellung von 4-(Trimethylsilyl)phenylboronsäure 240



Exp.-Nr.: FH-ME-009 / TW-FH-051

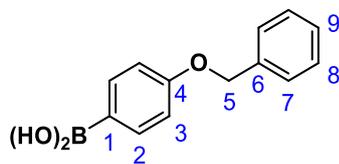
Unter SCHLENK-Bedingungen werden gemäß einer Literaturvorschrift^[357] 2.68 g (109 mmol, 1.0 Äq.) Magnesium zusammen mit 20.5 ml (109 mmol, 1.0 Äq.) 4-(Trimethylsilyl)brombenzol in 125 ml abs. THF suspendiert.

Die Suspension wird auf 60 °C erwärmt und für 20 h, bis das Magnesium vollständig gelöst ist, gerührt. Die Lösung ist dabei dunkelgrau mit einem bläulichen Schimmer gefärbt und wird langsam zu einer auf -78 °C temperierten Lösung aus 12.2 ml (109 mmol, 1.0 Äq.) Trimethylborat in 125 ml THF gespritzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene milchig-weiße Suspension wird mit 280 ml 2 N Salzsäure versetzt, wonach die wässrige Phase dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird aus *n*-Hexan umkristallisiert, wodurch ein farbloser Feststoff als Produkt erhalten wird. Die analytischen Daten sind literaturkonform.

Ausbeute: 11.7 g (59.7 mmol, 55 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.330 (s, 5-H₉), 7.682 (d, 3-H₂, *J* = 8.2 Hz), 8.206 (d, 2-H₂, *J* = 8.2 Hz).

6.3.6.3 Darstellung von 4-(Benzyloxy)phenylboronsäure 321



Exp.-Nr.: FH-409

Angelehnt an eine aus der Literatur^[358] entnommene Synthesevorschrift werden 0.462 g (19.0 mmol, 1.0 Äq.) Magnesiumspäne für 20 Minuten trocken gerührt und mit 125 ml abs. THF versetzt. Hierzu werden 5.00 g (19.0 mmol, 1.0 Äq.) 4-(Benzyloxy)brombenzol portionsweise zugegeben und anschließend für 20 h bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung des GRIGNARD-Reagenz mit einem Tropftrichter zu einer auf -10 °C temperierten Lösung aus 1.98 g (19.0 mmol, 1.0 Äq.) Trimethylborat in 125 ml abs. THF getropft, wonach die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt wird. Die milchig-weiße Suspension wird mit 280 ml 2 N Salzsäure versetzt, woraufhin die wässrige Phase dreimal mit 200 ml Ether extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Der verbleibende Rückstand wird aus *n*-Hexan umkristallisiert, wodurch ein farbloser Feststoff als Produkt erhalten wird. Die spektroskopischen Daten sind literaturreisprechend.

Ausbeute: 2.69 g (11.8 mmol, 62 %).

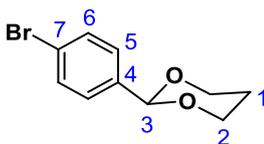
¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 5.075 (s, 5-H₂), 6.938 (d, 3-H₂, *J* = 8.6 Hz), 6.944 (s, (OH)₂), 7.231-7.279 (m, 9-H₁), 7.301-7.349 (m, 8-H₂), 7.420 (d, 7-H₂, *J* = 7.7 Hz), 7.739 (d, 2-H₂, *J* = 8.6 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 70.21 (5-C), 114.49 (3-C), 128.12 (7-C), 128.35 (9-C), 129.08 (8-C), 129.17 (1-C), 136.46 (2-C), 138.58 (6-C), 161.68 (4-C).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, THF-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 31.93 (-B(OH)₂)

6.3.7 Synthese von Arylbromiden als Bausteine zur Synthese diverser Diphenylamine

6.3.7.1 Darstellung von 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan 172



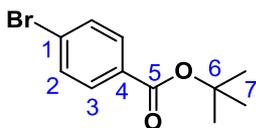
Exp.-Nr.: FH-137

Es werden 14.8 g (80.0 mmol, 1.0 Äq.) 4-Brombenzaldehyd, 11.6 ml (160 mmol, 2.0 Äq.) 1,3-Propandiol und 0.761 g (4.00 mmol, 5 mol-%) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 300 ml Toluol am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis sich kein weiteres Wasser mehr abscheidet. Nach dem Abkühlen wird die Lösung zweimal mit jeweils 300 ml 0.5 N NaOH-Lösung und dreimal mit 300 ml VE-Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über K₂CO₃ getrocknet und am Rotationsverdampfer auf ein Zehntel des ursprünglichen Volumens eingengt. Das dabei auskristallisierte gelbe Rohprodukt wird abfiltriert und aus einem Ethanol-Hexan-Gemisch umkristallisiert. Es werden feine farblose Nadeln als Produkt erhalten.

Ausbeute: 16.9 g (69.5 mmol, 87 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.380-1.503 (m, 1-H_{1,äq}), 2.104-2.311 (m, 1-H_{1,ax}), 3.970 (ddd, 2-H_{2,ax}, *J* = 2.4 Hz, 12.2 Hz), 4.207-4.312 (m, 2-H_{2,äq}), 5.454 (s, 3-H₁), 7.360 (d, 5-H₂, *J* = 8.5 Hz), 7.495 (d, 6-H₂, *J* = 8.5 Hz).

6.3.7.2 Darstellung von 4-Brombenzoesäure-*tert*-butylester 174



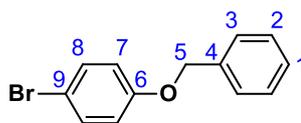
Exp.-Nr.: FH-164

Gemäß einer Literaturvorschrift^[302] werden 10.0 g (49.8 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Brombenzoesäure in 150 ml abs. THF suspendiert und bei einer Temperatur von 0 °C portionsweise mit 12.1 g (74.6 mmol, 1.5 Äq.) Carbonyldiimidazol versetzt. Anschließend wird für 2 h bei RT gerührt, wonach wiederum bei 0 °C 16.7 g (149 mmol, 3.0 Äq.) KO*t*Bu in kleinen Portionen zugegeben wird. Hierbei bildet sich in wenigen Minuten aus der Suspension eine Lösung, wobei nach einer Reaktionszeit von etwa 40 Minuten abermals ein Niederschlag entsteht. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 100 ml Wasser beendet und danach am Rotationsverdampfer weitestgehend vom THF befreit. Der Rückstand wird mit 500 ml EE versetzt, dreimal mit 250 ml Wasser und zweimal mit 250 ml ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach dem abschließenden Ausschütteln mit ges. Kochsalz-Lösung und Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt. Als Rückstand verbleibt ein braunes Öl, welches bei einem Druck von 5 mbar und einer Ölbadtemperatur von 155 °C fraktionierend destilliert und dadurch eine farblose Flüssigkeit als Produkt erhalten wird. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[302] überein.

Ausbeute: 7.91 g (30.8 mmol, 62 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.587 (s, 7-H₉), 7.543 (d, 3-H₂, J = 8.7 Hz), 7.840 (d, 2-H₂, J = 8.7 Hz).

6.3.7.3 Darstellung von *para*-Benzyloxy-brombenzol 178



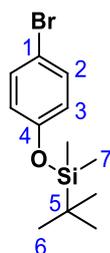
Exp.-Nr.: FH-316

In einem Kolben werden 46.6 g (269 mmol, 1.6 Äq.) *p*-Bromphenol in 200 ml Acetonitril gelöst und unter kräftigem Rühren mit 46.5 g (337 mmol, 2.0 Äq.) Kaliumcarbonat versetzt. Anschließend werden 20.0 ml Benzylbromid langsam zugetropft, wonach für 4 h zum Rückfluss erhitzt wird. Das Reaktionsgemisch wird über eine NaOH-Kieselgel-Kombifritte filtriert, einrotiert, und der Rückstand in 300 ml Ether aufgenommen. Die etherische Phase wird dreimal mit 2 N NaOH-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Produkt wird bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch ein farbloses Öl entsteht. Dieses kristallisiert nach einiger Zeit und bildet farblose Kristalle.

Ausbeute: 42.4 g (161 mmol, 96 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.057 (s, 5-H₂), 6.858-6.909 (m, 7-H₂), 7.326-7.471 (m, 1,2,3,8-H₇).

6.3.7.4 Darstellung von TBDMS-geschütztem 4-Bromphenol 175



Exp.-Nr.: FH-377

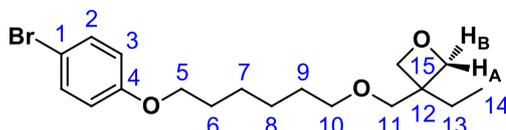
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[303] werden 15.0 g (86.7 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Bromphenol und 1.06 g (8.67 mmol, 0.1 Äq.) *N,N*-Dimethylaminopyridin in 240 ml abs. DCM gelöst. Nach 15 Minuten werden bei einer Temperatur von 0 °C 8.85 g (130 mmol, 1.5 Äq.) Imidazol und 19.6 g (130 mmol, 1.5 Äq.) TBDMS-Chlorid hinzugefügt und für 2 h kräftig gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 200 ml Ether aufgenommen.

Die etherische Phase wird zweimal mit 200 ml konz. Ammoniak-Lösung, zweimal mit 200 ml Wasser und zweimal mit ges. Kochsalz-Lösung gewaschen. Nach dem Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer wird der Rückstand bei einem Druck von 33 mbar und einer Kopftemperatur von 137 °C destilliert. Das Produkt wird als farblose Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.^[303]

Ausbeute: 22.8 g (79.4 mmol, 92 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.182 (s, 7-H₆), 0.971 (s, 6-H₉), 6.712 (d, 3-H₂, J = 8.8 Hz), 7.316 (d, 2-H₂, J = 8.8 Hz).

6.3.7.5 Darstellung von 3-(((6-(4-Bromphenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan 184



Exp.-Nr.: FH-319

In einem Kolben unter Argonatmosphäre werden 5.57 g (32.2 mmol, 1.8 Äq.) *p*-Bromphenol und 4.92 g (35.6 mmol, 2.0 Äq.) Kaliumcarbonat in 200 ml Acetonitril vorgelegt und für einige Minuten gerührt. Dann werden 4.97 g (17.8 mmol, 1.0 Äq.) Bromhexyl-Oxetan **183** hinzugefügt und für 4 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit je 400 ml Ether und Wasser versetzt. Die Ether-Phase wird im Anschluss sukzessive mit 2 N NaOH, ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach der Trocknung über MgSO₄ wird der Ether bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mittels Flash-Säulenchromatographie (PE/EE = 3:1) aufgereinigt, so dass ein farbloses Öl als Produkt erhalten werden kann.

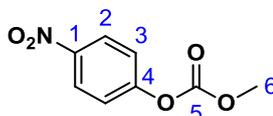
Ausbeute: 5.40 g (14.5 mmol, 82 %).

R_f (PE/EE = 3:1) = 0.21

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.882 (t, 14-H₃, J = 7.1 Hz), 1.378-1.513 (m, 7-H₂, 8-H₂), 1.574-1.646 (m, 6-H₂), 1.705-1.809 (m, 9-H₂, 13-H₂), 3.463 (t, 10-H₂, J = 6.4 Hz), 3.771 (s, 11-H₂), 3.916 (t, 5-H₂, J = 6.6 Hz), 4.372 (d, 15A-H₂ oder 15B-H₂, J = 5.7 Hz), 4.561 (d, 15A-H₂ oder 15B-H₂, J = 5.7 Hz), 6.734-6.787 (m, 3-H₂), 7.330-7.375 (m, 2-H₂).

6.3.8 Synthese von Anilin-Derivaten als Bausteine zur Synthese von Diphenylaminen

6.3.8.1 Darstellung von *para*-Nitrophenyl-methylcarbonat 187



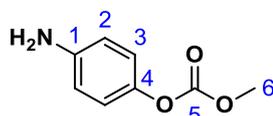
Exp.-Nr.: FH-88

Angelehnt an eine literaturbekannte Synthesevorschrift^[359] wird unter SCHLENK-Bedingungen 1.00 g (7.19 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Nitrophenol in 5 ml abs. Pyridin gelöst, wobei das Phenolat nach kurzer Zeit ausfällt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C im Eisbad werden 0.87 ml (11.2 mmol, 1.6 Äq.) Chlorameisensäuremethylester mit einer Spritze hinzugefügt und für 20 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 10 ml Wasser gequench, wonach die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 0.5 N NaOH-Lösung und zweimal mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, sowie am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der blassgelbe Rückstand wird aus einem DCM-PE-Gemisch (1:2) umkristallisiert, wodurch das Produkt in Form farbloser Nadeln erhalten wird. Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[360]

Ausbeute: 1.07 g (5.40 mmol, 75 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.953 (s, 6-H₃), 7.383 (d, 3-H₂, J = 9.2 Hz), 8.284 (d, 2-H₂, J = 9.2 Hz).

6.3.8.2 Darstellung von *para*-Aminophenyl-methylcarbonat 188



Exp.-Nr.: FH-90

Durchführung nach AAV 6

Einwaagen:

4-Nitrophenyl-methylcarbonat: 1.02 g (5.17 mmol, 1.0 Äq.)

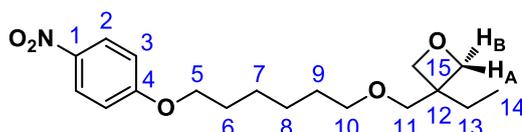
Pd/C (10 %): 46.6 mg (0.04 mmol Pd, 0.01 Äq.)

Ethylacetat: 15 ml

Ausbeute: 0.861 g (5.15 mmol, > 99 %) als braune Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.877 (s, 6-H₃), 6.651 (d, 2-H₂, J = 8.9 Hz), 6.947 (d, 2-H₂, J = 8.9 Hz).

6.3.8.3 Darstellung von 3-(((6-(4-Nitrophenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan 189



Exp.-Nr.: FH-318 / FH-342

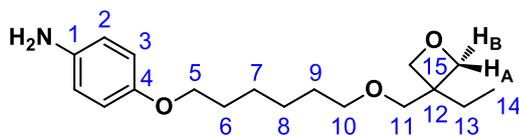
Einer Literaturvorschrift^[305] folgend werden 6.98 g (50.1 mmol, 1.4 Äq.) *p*-Nitrophenol zusammen mit 0.575 g (1.78 mmol, 0.05 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid in 70 ml 16 wt-% Kalilauge gelöst und mit einer Lösung aus 10.0 g (35.8 mmol, 1.0 Äq.) Bromhexyl-Oxetan **183** in 10 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über eine Kieselgel-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem Rückstand wird ein *dry-load* erstellt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (PE/EE = 3:1) wird das Produkt als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 10.3 g (30.6 mmol, 86 %).

R_f (PE/EE = 3:1) = 0.22

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.868 (t, 14-H₃, J = 7.3 Hz), 1.366-1.879 (m, 6-H₂, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 13-H₂), 3.462 (t, 10-H₂, J = 6.2 Hz), 3.513 (s, 11-H₂), 4.038 (t, 5-H₂, J = 6.4 Hz), 4.363 (d, 15A-H₂ oder 15B-H₂, J = 5.8 Hz), 4.442 (d, 15A-H₂ oder 15B-H₂, J = 5.8 Hz), 6.923 (d, 3-H₂, J = 9.1 Hz), 8.176 (d, 2-H₂, J = 9.1 Hz).

6.3.8.4 Darstellung von 3-(((6-(4-Aminophenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan 190



Exp.-Nr.: FH-322 / FH-343

Durchführung nach AAV 6

Einwaagen:

3-(((6-(4-Nitrophenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan **189**: 7.00 g (20.7 mmol, 1.0 Äq.)

Pd/C (10 %): Eine gehäufte Spatelspitze.

DCM/EtOH (1:1): 50 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 1:1

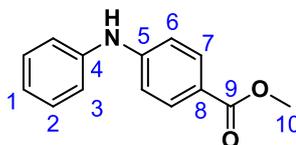
Ausbeute: 4.30 g (14.0 mmol, 67 %) als rotbraunes Öl.

R_f (PE/EE = 1:2) = 0.25

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.827 (t, 14-H₃, J = 7.6 Hz), 1.295-1.700 (m, 6-H₂, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 13-H₂), 3.417 (t, 10-H₂, J = 6.3 Hz), 3.459 (s, 11-H₂), 3.791 (t, 5-H₂, J = 6.3 Hz), 4.212 (d, 15A-H₂ oder 15B-H₂, J = 5.9 Hz), 4.300 (d, 15A-H₂ oder 15B-H₂, J = 5.7 Hz), 6.459-6.535 (m, 2-H₂), 6.585-6.653 (m, 3-H₂).

6.3.9 Synthese diverser Diphenylamine

6.3.9.1 Darstellung von Diphenylamin-4-carbonsäuremethylester 193



Exp.-Nr.: FH-138

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

p-Brombenzoesäuremethylester: 6.00 g (27.9 mmol, 1.0 Äq.)

Anilin: 2.86 g (30.7 mmol, 1.1 Äq.)

CS₂CO₃: 18.2 g (55.8 mmol, 2.0 Äq.)

Pd(OAc)₂: 0.251 g (1.12 mmol, 4 mol-%)

Ligand DPE-Phos: 1.20 g (2.23 mmol, 8 mol-%)

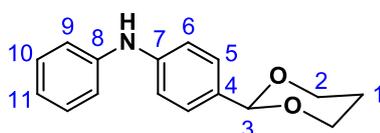
Toluol (abs.): 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 4:1

Ausbeute: 3.60 g (15.8 mmol, 57 %) als beigefarbener, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.879 (s, 10-H₃), 6.099 (bs, NH), 6.989 (d, 6-H₂, J = 9.0 Hz), 7.033-7.106 (m, 1-H₁), 7.143-7.204 (m, 3-H₂), 7.294-7.380 (m, 2-H₂), 7.922 (d, 7-H₂, J = 8.8 Hz).

6.3.9.2 Darstellung von 4-(1,3-Dioxan-2-yl)diphenylamin 194



Exp.-Nr.: FH-140

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan: 6.00 g (24.7 mmol, 1.0 Äq.)

Anilin: 2.53 g (27.2 mmol, 1.1 Äq.)

NaOtBu: 3.08 g (32.1 mmol, 1.3 Äq.)

Pd(OAc)₂: 0.222 g (0.987 mmol, 4 mol-%)

Ligand DPE-Phos: 1.06 g (1.98 mmol, 8 mol-%)

Toluol (abs.): 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 5:1

Ausbeute: 3.92 g (15.4 mmol, 62 %) als farblose Kristalle.

Smp.: 119.0-120.5 °C

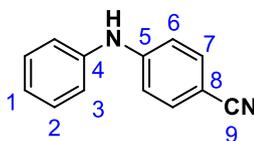
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 1.368-1.435 (m, 1-H_{1,äq}), 1.977 (dt, 1-H_{1,ax}, J = 4.9 Hz, 12.5 Hz, 13.2 Hz), 3.896 (ddd, 2-H_{2,ax}, J = 2.4 Hz, 12.3 Hz), 4.110 (dd, 2-H_{2,äq}, J = 4.9 Hz, 10.6 Hz), 5.401 (s, 3-H₁), 6.837 (t, 11-H₁, J = 7.3 Hz), 7.038 (d, 6-H₂, J = 8.7 Hz), 7.087 (d, 9-H₂, J = 7.8 Hz), 7.210-7.276 (m, 5,10-H₄), 8.188 (bs, NH).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 25.37 (1-C), 66.47 (2-C), 100.86 (3-C), 115.62 (6-C), 116.99 (9-C), 119.84 (11-C), 126.99 (5-C), 129.09 (10-C), 130.37 (4-C), 143.12 (8-C), 143.61 (7-C).

EI-MS: m/z [%] = 255 (100, [M]⁺), 197 (96, [C₁₃H₁₁NO]⁺), 168 (15, [M-1,3-Dioxan]⁺).

EA: ber.: C: 75.27 H: 6.71 N: 5.49
gef.: C: 75.03 H: 6.48 N: 5.47

6.3.9.3 Darstellung von 4-Cyanodiphenylamin 195



Exp.-Nr.: FH-147

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

4-Brombenzonitril: 5.00 g (27.5 mmol, 1.0 Äq.)

Anilin: 2.81 g (30.2 mmol, 1.1 Äq.)

NaOtBu: 3.43 g (35.7 mmol, 1.3 Äq.)

Pd(OAc)₂: 0.247 g (1.09 mmol, 4 mol-%)

Ligand DPE-Phos: 1.18 g (2.20 mmol, 8 mol-%)

Toluol (abs.): 100 ml

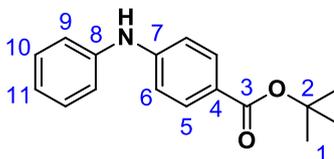
Säulenchromatographie: PE/EE = 4:1

Ausbeute: 3.20 g (16.5 mmol, 60 %) als farblose Kristalle.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 6.093 (bs, NH), 6.973 (d, 7-H₂, J = 9.1 Hz), 7.077-7.195 (m, 1,3-H₃), 7.314-7.394 (m, 2-H₂), 7.475 (d, 6-H₂, J = 9.2 Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3312 (N-H, st), 2220 (C≡N, st), 1592, 1525, 1496, 822 (N-H, δ).

6.3.9.4 Darstellung von Diphenylamin-4-carbonsäure-*tert*-butylester 196



Exp.-Nr.: FH-166

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

4-Brombenzoesäure-*tert*-butylester: 12.0 g (46.7 mmol, 1.0 Äq.)

Anilin: 6.52 g (70.0 mmol, 1.5 Äq.)
NaOtBu: 10.3 g (107 mmol, 2.3 Äq.)
Pd(OAc)₂: 0.524 g (2.33 mmol, 5 mol-%)
Ligand *rac*-BINAP: 3.20 g (5.13 mmol, 11 mol-%)
Toluol (abs.): 200 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 5:1

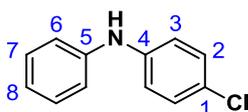
Umkristallisation: *n*-Hexan

Ausbeute: 8.00 g (29.7 mmol, 64 %) als blassgelbe Kristalle.

R_f (PE/EE = 5:1) = 0.46

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 1.517 (s, 1-H₉), 6.961 (t, 11-H₁, J = 7.8 Hz), 7.052 (d, 6-H₂, J = 8.7 Hz), 7.172 (d, 9-H₂, J = 8.3 Hz), 7.273-7.335 (m, 10-H₂), 7.749 (d, 5-H₂, J = 8.7 Hz), 8.690 (bs, NH).

6.3.9.5 Darstellung von 4-Chlordiphenylamin 197



Exp.-Nr.: FH-185

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

Brombenzol: 5.00 g (31.8 mmol, 1.0 Äq.)
p-Chloranilin: 4.97 g (38.2 mmol, 1.2 Äq.)
NaOtBu: 6.13 g (63.8 mmol, 2.0 Äq.)
Pd(OAc)₂: 0.282 g (1.26 mmol, 4 mol-%)
Ligand DPE-Phos: 1.40 g (2.60 mmol, 8 mol-%)
Toluol (abs.): 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 7:1

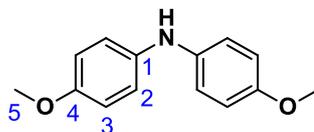
Ausbeute: 4.51 g (22.1 mmol, 70 %) als farbloser, watteartiger Feststoff.

R_f (PE/EE = 5:1) = 0.30

Smp.: 73.0-74.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.673 (bs, NH), 6.935-7.011 (m, 2,8-H₃), 7.049 (d, 6-H₂, J = 8.4 Hz), 7.211 (d, 3-H₂, J = 8.8 Hz), 7.257-7.305 (m, 7-H₂).

6.3.9.6 Darstellung von 4,4'-Dimethoxydiphenylamin 198



Exp.-Nr.: FH-335

Durchführung nach AAV 4

Einwaagen:

p-Bromanisol: 15.0 g (80.2 mmol, 1.0 Äq.)

p-Anisidin: 11.9 g (96.2 mmol, 1.2 Äq.)

NaOtBu: 11.6 g (120 mmol, 1.5 Äq.)

Pd(OAc)₂: 91.0 mg (0.405 mmol, 5 mol-%)

Ligand XPhos: 0.537 g (1.20 mmol, 15 mol-%)

Dioxan (abs.): 200 ml

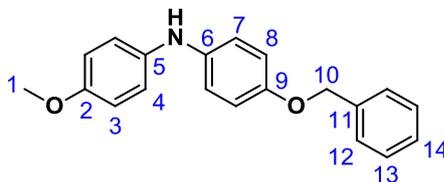
Umkristallisation: PE/EE = 20:1

Ausbeute: 15.2 g (66.4 mmol, 83 %) als blassrosa Nadeln.

R_f (Hex/EE = 2:1) = 0.29

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 3.733 (s, 5-H₆), 6.718 (bs, NH), 6.782-6.852 (m, 3-H₄), 6.935-7.006 (m, 2-H₄).

6.3.9.7 Darstellung von 4-Benzyloxy-4'-methoxydiphenylamin 199



Exp.-Nr.: FH-338

Durchführung nach AAV 4

Einwaagen:

4-Benzyloxybrombenzol: 12.0 g (45.6 mmol, 1.0 Äq.)

p-Anisidin: 6.74 g (54.7 mmol, 1.2 Äq.)

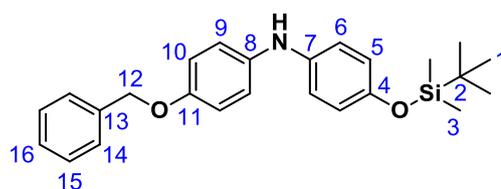
NaOtBu: 6.57 g (68.4 mmol, 1.5 Äq.)
Pd(OAc)₂: 102 mg (0.456 mmol, 1 mol-%)
Ligand XPhos: 0.537 g (1.20 mmol, 3 mol-%)
Dioxan (abs.): 100 ml
Umkristallisation: PE/EE = 20:1

Ausbeute: 12.4 g (40.6 mmol, 89 %) als blassrosa Plättchen.

R_f (Hex/EE = 5:1) = 0.49

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 3.736 (s, 1-H₃), 5.054 (s, 10-H₂), 6.758 (bs, NH), 6.790-6.855 (m, 8-H₂), 6.880-6.935 (m, 3-H₂), 6.940-7.012 (m, 4,7-H₄), 7.274-7.421 (m, 13,14-H₃), 7.431-7.503 (m, 12-H₂).

6.3.9.8 Darstellung von 4-Benzyloxy-4'-OTBDMS-diphenylamin 200



Exp.-Nr.: FH-374

Durchführung nach AAV 4

Einwaagen:

4-(Benzyloxy)brombenzol: 8.00 g (27.8 mmol, 1.0 Äq.)
4-(Benzyloxy)anilin-Hydrochlorid: 7.88 g (33.4 mmol, 1.2 Äq.)
NaOtBu: 7.49 g (78.0 mmol, 2.8 Äq.)
Pd(OAc)₂: 62.5 mg (0.278 mmol, 1 mol-%)
Ligand XPhos: 0.398 g (0.835 mmol, 3 mol-%)
Dioxan (abs.): 150 ml
Umkristallisation: PE

Ausbeute: 6.20 g (15.3 mmol, 55 %) als schneeweiße Plättchen.

Smp.: 93.0-94.0 °C

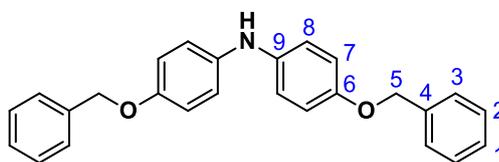
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.154 (s, 3-H₆), 0.945 (s, 1-H₉), 5.018 (s, 12-H₂), 6.700 (d, 5-H₂, *J* = 8.3 Hz), 6.846-6.950 (m, 6,9,10-H₆), 7.287-7.343 (m, 16-H₁), 7.355-7.406 (m, 15-H₂), 7.414-7.451 (m, 14-H₂), 7.537 (s, NH).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = -4.54 (3-C), 17.96 (2-C), 25.48 (1-C), 69.65 (12-C), 115.52 (10-C), 117.60 (6-C oder 9-C), 118.20 (6-C oder 9-C), 120.13 (5-C), 127.53 (14-C), 127.60 (16-C), 128.30 (15-C), 137.46 (13-C), 137.97 (8-C), 138.65 (7-C), 147.90 (4-C), 151.98 (11-C).

²⁹Si-NMR (99 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 20.16 (s, TBDMS-Si).

EA:	ber.:	C: 74.03	H: 7.70	N: 3.45
	gef.:	C: 74.22	H: 7.64	N: 3.34

6.3.9.9 Darstellung von 4,4'-Bis(benzyloxy)diphenylamin 201



Exp.-Nr.: FH-373

Durchführung nach AAV 4

Einwaagen:

4-Benzyloxybrombenzol: 8.00 g (30.4 mmol, 1.0 Äq.)

4-(Benzyloxy)anilin-Hydrochlorid: 8.60 g (36.5 mmol, 1.2 Äq.)

NaOtBu: 7.31 g (76.0 mmol, 2.5 Äq.)

Pd(OAc)₂: 34.1 mg (0.152 mmol, 0.5 mol-%)

Ligand XPhos: 0.217 g (0.456 mmol, 1.5 mol-%)

Dioxan (abs.): 300 ml

Umkristallisation: PE/EE = 20:1

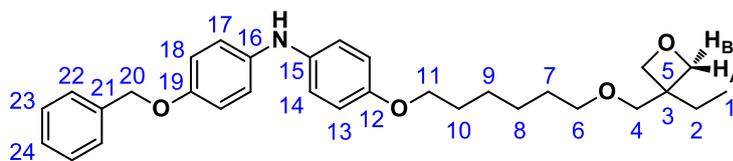
Ausbeute: 6.69 g (17.5 mmol, 58 %) als grau-schimmernde Plättchen.

R_f (Hex/EE = 2:1) = 0.38

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 5.026 (s, 5-H₄), 5.397 (bs, NH), 6.864-6.910 (m, 7-H₄), 6.943 (d, 8-H₄, *J* = 8.3 Hz), 7.301-7.352 (m, 1-H₂), 7.362-7.414 (m, 2-H₄), 7.438 (d, 3-H₄).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 70.91 (5-C), 116.25 (7-C), 119.72 (8-C), 127.97 (3-C), 128.20 (2-C), 128.85 (1-C), 137.90 (4-C), 138.62 (9-C), 153.86 (6-C).

6.3.9.10 Darstellung von 4-(Benzyloxy)-4'-(hexyloxy-oxetan)diphenylamin 202



Exp.-Nr.: FH-324 / FH-392

Durchführung nach AAV 4

Einwaagen:

3-(((6-(4-Bromphenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan: 8.00 g (30.4 mmol, 1.0 Äq.)

4-(Benzyloxy)anilin-Hydrochlorid: 8.60 g (36.5 mmol, 1.2 Äq.)

NaOtBu: 7.31 g (76.0 mmol, 2.5 Äq.)

Pd(OAc)₂: 34.1 mg (0.152 mmol, 0.5 mol-%)

Ligand XPhos: 0.217 g (0.456 mmol, 1.5 mol-%)

Dioxan (abs.): 300 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 1:1

Ausbeute: 7.00 g (14.3 mmol, 88 %) als rotes Öl.

R_f (Hex/EE = 1:1) = 0.52

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.829 (t, 1-H₃, J = 7.4 Hz), 1.329-1.457 (m, 8,9-H₄), 1.502-1.572 (m, 7-H₂), 1.613-1.710 (m, 2,10-H₄), 3.424 (t, 6-H₂, J = 6.5 Hz), 3.463 (s, 4-H₂), 3.869 (t, 11-H₂, J = 6.4 Hz), 4.213 (d, 5A-H₂ oder 5B-H₂, J = 6.0 Hz), 4.299 (d, 5A-H₂ oder 5B-H₂, J = 6.0 Hz), 5.013 (s, 20-H₂), 6.787 (d, 13-H₂, J = 8.9 Hz), 6.860-6.927 (m, 14,17,18-H₆), 7.290-7.339 (m, 24-H₁), 7.353-7.406 (m, 23-H₂), 7.410-7.449 (m, 22-H₂), 7.492 (bs, NH).

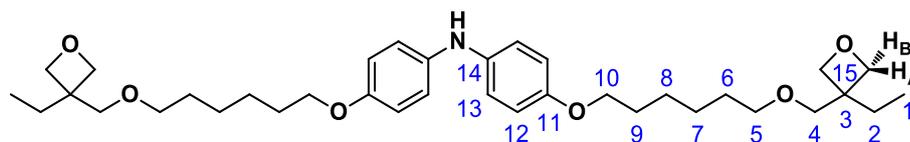
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 7.98 (1-C), 25.31 (8-C oder 9-C), 25.39 (8-C oder 9-C), 26.30 (2-C), 28.77 (10-C), 28.94 (7-C), 42.73 (3-C), 67.65 (11-C), 69.58 (20-C), 70.55 (6-C), 72.74 (4-C), 77.06 (5-C), 115.20 (13-C), 115.61 (18-C), 117.74 (14-C oder 17-C), 118.17 (14-C oder 17-C), 127.51 (22-C), 127.60 (24-C), 128.28 (23-C), 137.48 (21-C), 137.78 (15-C), 138.35 (16-C), 151.79 (19-C), 152.28 (12-C).

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 2934 (C-H, st, aliph.), 2861 (C-H, st), 1503 (C-C, st, arom.), 1224 (Ph-O-C, st, sy), 1107 (C-O-C, st, sy, Oxetan), 977 (C-O-C, st, as, Oxetan).

EI-MS: m/z [%] = 489 (100, [M]⁺), 398 (86, [M-(Ph-CH₂)]⁺), 200 (97, [M-(Ph-CH₂)-Hexyloxetan]⁺), 91 (33, [Ph-CH₂]⁺).

EA:	ber.:	C: 76.04	H: 8.03	N: 2.86
	gef.:	C: 76.36	H: 8.38	N: 2.86

6.3.9.11 Darstellung von 4,4'-Bis(hexyloxy-oxetan)diphenylamin 203



Exp.-Nr.: FH-323 / FH-345

Durchführung nach AAV 4

Einwaagen:

3-(((6-(4-Bromphenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan: 1.97 g (5.31 mmol, 1.0 Äq.)

3-(((6-(4-Aminophenoxy)hexyl)oxy)methyl)-3-ethyl-oxetan: 2.04 g (6.64 mmol, 1.2 Äq.)

NaOtBu: 0.781 g (8.13 mmol, 1.5 Äq.)

Pd(OAc)₂: 38.7 mg (0.170 mmol, 3 mol-%)

Ligand XPhos: 0.241 g (0.510 mmol, 10 mol-%)

Dioxan (abs.): 44 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 2:1

Ausbeute: 2.98 g (5.10 mmol, 96 %) als rotes Öl.

R_f (Hex/EE = 1:1) = 0.38

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.751 (t, 1-H₆, J = 7.5 Hz), 1.266-1.684 (m, 2-H₄, 6-H₄, 7-H₄, 8-H₄, 9-H₄), 3.364 (t, 5-H₄, J = 6.4 Hz), 3.412 (s, 4-H₄), 3.806 (t, 10-H₄, J = 6.4 Hz), 4.132 (d, 15A-H₂ oder 15B-H₂, J = 5.9 Hz), 4.238 (d, 15A-H₂ oder 15B-H₂, J = 5.6 Hz), 6.669-6.724 (m, 13-H₄), 6.802-6.871 (m, 12-H₄).

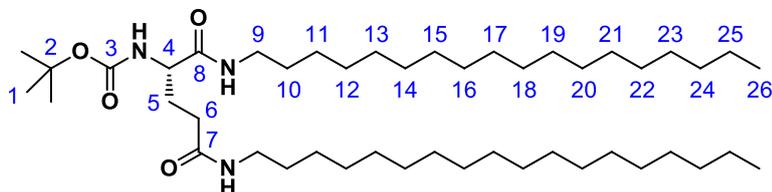
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2933 (C-H, st, aliph.), 2860 (C-H, st), 1504 (C-C, st, arom.), 1227 (Ph-O-C, st, sy), 1106 (C-O-C, st, sy, Oxetan), 977 (C-O-C, st, as, Oxetan).

EI-MS: m/z [%] = 597 (100, [M]⁺), 567 (59, [M-2 CH₃]⁺), 201 (23, [M-2 Hexyloxetan]⁺).

6.4 Synthese der Verbindungen aus Teil A: Organogelatoren

6.4.1 Synthese von Organogelatoren

6.4.1.1 Darstellung des L-Glutaminsäure basierten Gelators (LBG) 163



Exp.-Nr.: FH-87 / FH-142

Durchführung nach AAV 2

Einwaagen:

N-Boc-L-Glutaminsäure: 5.00 g (20.2 mmol, 1.0 Äq.)

Octadecylamin: 10.9 g (40.4 mmol, 2.0 Äq.)

EDC-Hydrochlorid: 8.56 g (44.6 mmol, 2.2 Äq.)

HOBt: 6.03 g (44.6 mmol, 2.2 Äq.)

DCM (abs.): 500 ml

Aufreinigung: Bei der Reaktion entsteht ein Niederschlag, welcher abfiltriert und mehrmals ergiebig mit DCM gewaschen wird. Anschließend wird der Feststoff unter leichtem Erwärmen in 400 ml THF gelöst und durch die Zugabe des gleichen Volumens an Wasser ausgefällt. Das Produkt wird filtriert, zweimal mit Wasser und einmal mit Methanol gewaschen. Danach wird der Feststoff unter Hochvakuum an der Gefriertrocknungsanlage getrocknet. Die spektroskopischen Daten sind übereinstimmend mit der Literatur.^[296b]

Ausbeute: 13.3 g (17.7 mmol, 87 %) als farbloses Pulver.

Smp.: 109.0-110.0 °C

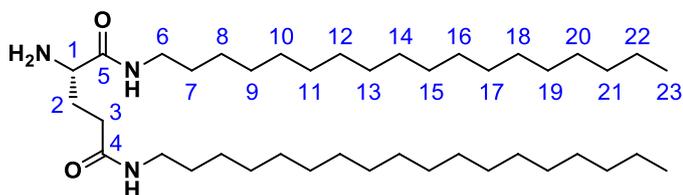
¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 0.882 (t, 26-H₆, *J* = 7.0 Hz), 1.283 (bs, Alkyl-H₆₁), 1.398 (s, 1-H₉), 1.419-1.495 (m, 10-H₄), 1.746-1.840 (m, 5a-H₁ oder 5b-H₁), 1.891-1.986 (m, 5a-H₁ oder 5b-H₁), 2.063-2.231 (m, 6-H₂), 3.076-3.196 (m, 9-H₄), 3.915-4.033 (m, 4-H₁), 6.221 (d, NH-Carbamat, *J* = 7.2 Hz), 7.015 (bs, NH-Amid), 7.295 (bs, NH-Amid).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3318 (N-H, st, Amid), 2916 (C-H, st, aliph.), 2850 (C-H, st), 1686 (C=O, Carbamat), 1646 (C=O, Amid), 1523 (N-H, δ), 1472 (CH₂, CH₃, δ , as).

EA:	ber.:	C: 73.64	H: 12.23	N: 5.60
	gef.:	C: 73.57	H: 12.25	N: 5.30

ORD ($c = 0.1$, THF, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +2.98^\circ$

6.4.1.2 Darstellung von Amino-LBG 206



Exp.-Nr.: FH-97 / FH-110

Gemäß einer Literaturvorschrift^[296a] werden 0.750 g (1.00 mmol, 1.0 Äq.) LBG unter leichtem Erwärmen mit dem Heißluftföhn in 25 ml abs. DCM gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dabei vergelt die Reaktionsmischung, wobei dennoch 2.50 ml (32.4 mmol, 32 Äq.) Trifluoressigsäure zugespritzt werden. Es entsteht augenblicklich eine klare Lösung, die für 2 h bei RT gerührt wird. Im Anschluss wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, der ölige Rückstand in 10 ml THF aufgenommen und durch Eingießen in 150 ml ges. NaHCO₃-Lösung ausgefällt. Der Feststoff wird filtriert, ausgiebig mit Wasser gewaschen und an der Lyophile unter Hochvakuum getrocknet. Somit kann das Produkt als farbloses Pulver erhalten werden. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturdaten.

Ausbeute: 0.550 g (0.846 mmol, 85 %).

Smp.: 115.5-118.5 °C

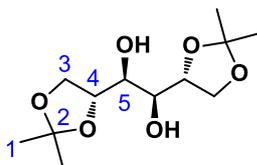
¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 0.879 (t, 23-H₆, $J = 6.8$ Hz), 1.291-1.360 (m, Alkyl-H_{6i}), 1.411-1.488 (m, 7-H₄), 1.825-1.888 (m, 2a-H₁ oder 2b-H₁), 1.903-1.965 (m, 2a-H₁ oder 2b-H₁), 2.077-2.223 (m, 3-H₂), 3.039-3.213 (m, 6-H₄), 3.918-4.038 (m, 1-H₁), 6.199-6.302 (m, NH-Carbamat), 7.086 (bs, NH-Amid), 7.371 (bs, NH-Amid).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3320 (N-H, st, Amid), 2917 (C-H, st, aliph.), 2849 (C-H, st), 1634 (C=O, Amid), 1529 (N-H, δ), 1471 (CH₂, CH₃, δ , as).

EI-MS: m/z [%] = 650 (2, [M]⁺), 353 (63, [M-(O=C-NHC₁₈H₃₇)]⁺), 335 (74), 84 (100, [C₅H₁₀N]⁺).

ORD ($c = 0.04$, THF, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = -4.55^\circ$

6.4.1.3 Darstellung von D-Mannitol-diacetonid 164



Exp.-Nr.: FH-219

Entsprechend einer Literaturvorschrift^[308] werden 8.00 g (58.7 mmol, 2.7 Äq.) Zinkchlorid in einem Kolben geschmolzen und zum Abkühlen mit einem CaCl₂-befüllten Trockenrohr verschlossen. Hierzu werden 80 ml abs. Aceton zugegeben und so lange gerührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Zu dieser werden 4.00 g (22.0 mmol, 1.0 Äq.) D-Mannitol in einer Portion hinzugefügt, wobei eine Suspension entsteht. Die über Nacht klar gewordene Lösung wird auf eine 50 wt-% K₂CO₃-Lösung gegossen, wonach der sich gebildete Niederschlag abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck ohne Wärmezufuhr entfernt und der Rückstand mit 100 ml Ether aufgenommen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und abermals ohne Wärmezufuhr am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wird der entstandene Feststoff für 1 h in 100 ml *n*-Hexan gerührt, filtriert, zweimal mit *n*-Hexan und einmal mit PE gewaschen. Abschließend wird der Feststoff an der Lyophile getrocknet, so dass ein farbloses Pulver als Produkt erhalten wird. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.

Ausbeute: 4.80 g (18.3 mmol, 83 %).

Smp.: 120.5-122.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.340 (s, 1-H₆, ax oder äq), 1.397 (s, 1-H₆, ax oder äq), 2.750 (bs, OH), 3.724 (d, 5-H₂, $J = 7.0$ Hz), 3.962 (dd, 3-H₂, ax oder äq, $J = 4.0$ Hz, 8.2 Hz), 4.073-4.118 (m, 3-H₂, ax oder äq), 4.127-4.180 (m, 4-H₂).

ORD ($c = 1.0$, DCM, 20.0 °C):

$$[\alpha]_{589} = +9.80^\circ$$

$$[\alpha]_{436} = +21.0^\circ$$

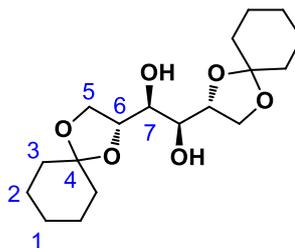
$$[\alpha]_{579} = +9.05^\circ$$

$$[\alpha]_{405} = +23.5^\circ$$

$$[\alpha]_{546} = +11.7^\circ$$

$$[\alpha]_{365} = +33.8^\circ$$

6.4.1.4 Darstellung von D-Mannitol-dicyclohexanonid 165



Exp.-Nr.: FH-218

Entsprechend einer aus der Literatur^[294b] entnommenen Synthesevorschrift werden 4.00 g (22.0 mmol, 1.0 Äq.) D-Mannitol in 100 ml abs. DMF suspendiert und nacheinander mit 6.35 g (44.0 mmol, 2.0 Äq.) 1,1-Dimethoxycyclohexan sowie 0.40 g (2.10 mmol, 0.1 Äq.) *para*-Toluolsulfonsäure versetzt. Es wird auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt und für 1 h bei dieser gerührt. Die klare, farblose Reaktionslösung wird zur Neutralisation mit 2 ml TEA versetzt und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wird der Rückstand mit 250 ml EE aufgenommen, dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Filtrieren wird unter Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie (PE/EE = 3:2) aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur^[361].

Ausbeute: 3.70 g (10.8 mmol, 49 %).

R_f (PE/EE = 3:2) = 0.27

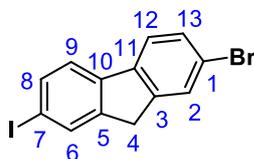
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.319-1.448 (m, 1-H₄), 1.516-1.654 (m, 2,3-H₁₆), 2.692 (s, OH), 2.705 (s, OH), 3.716-3.764 (m, 7-H₂, $J = 7.0$ Hz), 3.960 (dd, 5-H₂, *ax* oder *äq*, $J = 5.5$ Hz, 8.7 Hz), 4.080-4.125 (m, 5-H₂, *ax* oder *äq*), 4.153-4.210 (m, 6-H₂).

EA:	ber.:	C: 63.14	H: 8.83	N: 0.00
	gef.:	C: 73.57	H: 8.91	N: 0.00

ORD ($c = 1.2$, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +4.35^\circ$

6.4.2 Synthese von DPA-substituierten Fluorenen und kovalente Verknüpfung mit LBG

6.4.2.1 Darstellung von 2-Brom-7-iodfluoren 220



Exp.-Nr.: FH-401

Nach einer Literaturvorschrift^[311] werden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre 17.1 g (69.8 mmol, 1.0 Äq.) 2-Bromfluoren, 10.6 g (41.9 mmol, 0.6 Äq.) Iod, sowie 3.14 g (17.4 mmol, 0.2 Äq.) Kaliumiodat in einem Gemisch aus 290 ml Eisessig, 14.0 ml Wasser und 6.80 ml konz. Schwefelsäure gelöst und für 2 h bei einer Temperatur von 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird der gelbliche Feststoff abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert.

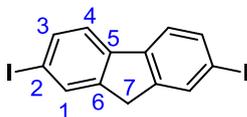
Ausbeute: 23.8 g (64.1 mmol, 92 %).

R_f (Hex/EE = 5:1) = 0.69

Smp.: 182.0-184.5 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.831 (s, 4-H₂), 7.448-7.522 (m, 9,13-H₂), 7.586 (d, 12-H₁, J = 8.3 Hz), 7.653 (d, 2-H₁, J = 1.0 Hz), 7.676-7.711 (m, 8-H₁), 7.865 (d, 6-H₁, J = 0.9 Hz).

6.4.2.2 Darstellung von 2,2'-Diiodfluoren 251



Exp.-Nr.: FH-225

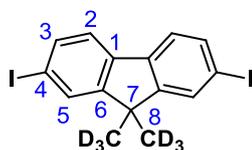
Gemäß einer Literaturvorschrift^[362] werden 10.6 g (63.8 mmol, 1.0 Äq.) Fluoren in 1.40 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml Eisessig auf 75 °C erhitzt, mit 19.4 g (76.5 mmol, 1.2 Äq.) Iod und 6.12 g (31.9 mmol, 0.5 Äq.) Periodsäure. Es wird über Nacht bei dieser Temperatur gerührt, wobei nach dem Abkühlen mit 200 ml DCM verdünnt wird. Anschließend wird mit 2 N Natronlauge neutralisiert, sowie mit ges. Natriumhydrogensulfit-Lösung und Wasser

gewaschen. Nach der Trocknung der organischen Phase über MgSO_4 wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Es wird ein blassgelber Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

Ausbeute: 24.7 g (59.0 mmol, 93 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.834 (s, 7- H_2), 7.488 (d, 4- H_2 , $J = 8.0$ Hz), 7.699 (dd, 3- H_2 , $J = 0.8$ Hz, 8.1 Hz), 7.743 (d, 1- H_2 , $J = 0.8$ Hz).

6.4.2.3 Darstellung von 2,7-Diod-9,9-di(deutero)methylfluoren 252



Exp.-Nr.: FH-226

Durchführung nach AAV 1

Einwaagen:

2,2'-Diodfluoren: 1.30 g (3.11 mmol, 1.0 Äq.)

Iodmethan- d_3 : 0.992 g (6.84 mmol, 2.2 Äq.)

$\text{KO}t\text{Bu}$: 1.05 g (9.33 mmol, 3.0 Äq.)

THF: 40 ml

Umkristallisation: EtOH/*n*-Hexan = 1:1

Ausbeute: 0.990 g (2.19 mmol, 70 %) als blassorangefarbene Nadeln.

R_f (PE) = 0.60

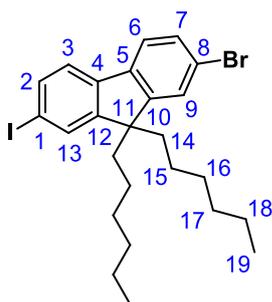
Smp.: 195.0 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.428 (d, 2- H_2 , $J = 7.8$ Hz), 7.662 (dd, 3- H_2 , $J = 1.5$ Hz, 7.9 Hz), 7.743 (d, 5- H_2 , $J = 1.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 25.78 (8-C), 46.78 (7-C), 93.05 (4-C), 121.82 (2-C), 132.01 (5-C), 136.16 (3-C), 137.89 (1-C), 155.25 (6-C).

EI-MS: m/z [%] = 452 (100, $[\text{M}]^+$), 434 (37, $[\text{M-CD}_3]^+$), 325 (11, $[\text{M-I}]^+$), 307 (15, $[\text{M-CD}_3\text{-I}]^+$), 198 (6, $[\text{M-I}_2]^+$).

6.4.2.4 Darstellung von 2-Brom-7-iod-9,9-dihexylfluoren 221



Exp.-Nr.: FH-193 / FH-211

Durchführung nach AAV 1

Einwaagen:

2-Brom-7-iodfluoren: 5.00 g (13.5 mmol, 1.0 Äq.)

Hexylbromid: 4.93 g (29.9 mmol, 2.2 Äq.)

KOtBu: 4.57 g (40.7 mmol, 3.0 Äq.)

THF: 60 ml

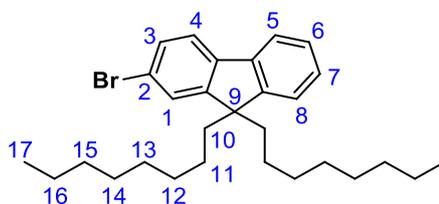
Umkristallisation: EtOH

Ausbeute: 6.47 g (12.0 mmol, 89 %) als farbloser, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.556-0.637 (m, 15-H₄), 0.787 (t, 19-H₆, J = 7.3 Hz), 1.012-1.085 (m, 16,17-H₈), 1.090-1.174 (m, 18-H₄), 1.944-1.870 (m, 14-H₄), 7.402 (d, 3-H₁, J = 8.5 Hz), 7.434-7.471 (m, 7,9-H₂), 7.520 (d, 6-H₁, J = 8.8 Hz), 7.631-7.673 (m, 2,13-H₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14.13 (19-C), 22.70 (18-C), 23.79 (15-C), 29.70 (16-C), 31.58 (17-C), 40.28 (14-C), 55.76 (11-C), 93.08 (1-C), 121.29 (6-C), 121.58 (3-C), 121.76 (8-C), 126.28 (7-C), 130.28 (9-C), 132.24 (2-C), 136.18 (13-C), 139.27 (5-C), 139.84 (4-C), 152.50 (10-C), 152.86 (12-C).

6.4.2.5 Darstellung von 2-Brom-9,9-dioctylfluoren 218



Exp.-Nr.: FH-104

Durchführung nach AAV 1

Einwaagen:

2-Bromfluoren: 15.0 g (61.2 mmol, 1.0 Äq.)

Octylbromid: 31.9 ml (184 mmol, 3.0 Äq.)

KOtBu: 206 g (184 mmol, 3.0 Äq.)

THF (abs.): 160 ml

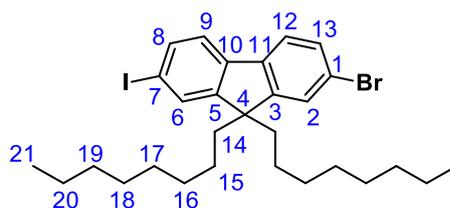
Umkristallisation: EtOH

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.^[363]

Ausbeute: 24.6 g (52.3 mmol, 86 %) als farbloser, wachsartiger Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.514-0.661 (m, 11-H₄), 0.823 (t, 17-H₆, J = 7.0 Hz), 0.989-1.263 (m, 12,13,14,15,16-H₂₀), 1.847-2.010 (m, 10-H₄), 7.292-7.352 (m, 4,Ar-H₃), 7.416-7.470 (m, 1,3-H₂), 7.551 (d, Ar-H₁, J = 8.8 Hz), 7.628-7.692 (m, Ar-H₁).

6.4.2.6 Darstellung von 2-Brom-7-iod-9,9-dioctylfluoren 219



Exp.-Nr.: FH-163 / FH-402

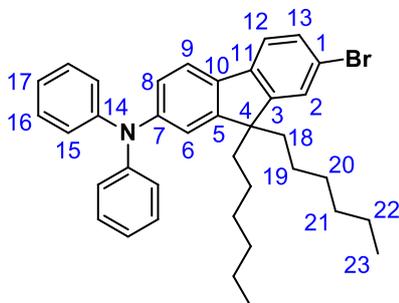
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[311] werden 14.6 g (31.1 mmol, 1.0 Äq.) 2-Brom-9,9-dioctylfluoren zusammen mit 4.81 g (19.0 mmol, 0.6 Äq.) Iod und 1.33 g (6.22 mmol, 0.2 Äq.) Kaliumiodat in einem Gemisch aus 1.5 ml konz. Schwefelsäure, 57 ml Eisessig, 15 ml Tetrachlormethan sowie 6.0 ml Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 50 °C für 4 h gerührt. Nach dieser Zeit wird nochmals die gleiche Menge an Iod zugegeben und für weitere 2 h gerührt. Der sich gebildete Niederschlag wird abfiltriert und ausgiebig mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[364]

Ausbeute: 15.9 g (26.7 mmol, 86 %).

Smp.: 40.5-41.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.549-0.645 (m, 15-H₄), 0.838 (t, 21-H₆, J = 7.3 Hz), 1.018-1.172 (m, 16,17,18,19-H₁₆), 1.198-1.283 (m, 20-H₄), 1.871-1.939 (m, 14-H₄), 7.402 (d, 9-H₁, J = 8.4 Hz), 7.436-7.468 (m, 2,13-H₂), 7.517 (d, 12-H₁, J = 8.5 Hz), 7.633-7.675 (m, 6,8-H₂).

6.4.2.7 Darstellung von 2-Brom-7-(*N*-diphenylamino)-9,9-dihexylfluoren 222



Exp.-Nr.: FH-192 / FH-214

Durchführung nach AAV 5

Einwaagen:

2-Brom-7-iod-9,9-dihexylfluoren: 4.95 g (9.18 mmol, 1.0 Äq.)

Diphenylamin: 1.63 g (9.63 mmol, 1.1 Äq.)

Cu(neocup)(PPh₃)Br: 0.579 g (0.943 mmol, 10 mol-%)

KOtBu: 2.08 g (18.5 mmol, 2.0 Äq.)

Toluol (abs.): 100 ml

Säulenchromatographie: PE

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.^[365]

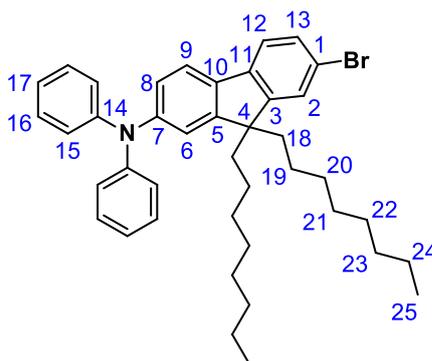
Ausbeute: 4.70 g (8.10 mmol, 88 %) als farbloses Öl.

R_f (PE) = 0.18

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.627-0.707 (m, 19-H₄), 0.831 (t, 23-H₆, J = 7.4 Hz), 1.014-1.129 (m, 20,21-H₈), 1.135-1.214 (m, 22-H₄), 1.785-1.913 (m, 18-H₄), 6.994-7.068 (m, 8,17-H₃), 7.108 (d, 6-H₁, J = 2.0 Hz), 7.134 (d, 15-H₄, J = 8.0 Hz), 7.238-7.299 (m, 16-H₄), 7.417-7.453 (m, 2,13-H₂), 7.480 (d, 12-H₁, J = 8.6 Hz), 7.541 (d, 9-H₁, J = 8.2 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14.17 (23-C), 22.70 (22-C), 23.88 (19-C), 29.72 (20-C), 31.65 (21-C), 40.30 (18-C), 55.51 (4-C), 119.30 (6-C), 120.28 (1-C), 120.55 (9-C oder 12-C), 120.60 (9-C oder 12-C), 122.78 (17-C), 123.66 (8-C), 124.06 (15-C), 126.14 (2-C oder 13-C), 129.34 (16-C), 130.05 (2-C oder 13-C), 135.25 (10-C), 140.13 (11-C), 147.71 (7-C), 148.07 (14-C), 151.92 (5-C), 153.05 (3-C).

6.4.2.8 Darstellung von 2-Brom-7-(*N*-diphenylamino)-9,9-dioctylfluoren 216



Exp.-Nr. FH-177 / FH-403

Durchführung nach AAV 5

Einwaagen:

2-Brom-7-iod-9,9-dioctylfluoren: 1.90 g (3.12 mmol, 1.0 Äq.)

Diphenylamin: 0.566 g (3.35 mmol, 1.1 Äq.)

Cu(neocup)(PPh₃)Br: 0.194 g (0.316 mmol, 10 mol-%)

KOtBu: 0.716 g (6.38 mmol, 2.0 Äq.)

Toluol (abs.): 50 ml

Säulenchromatographie: PE

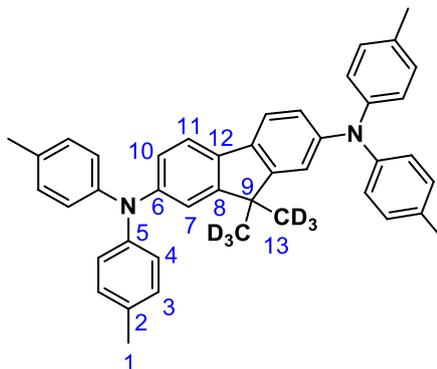
Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.^[365]

Ausbeute: 1.73 g (2.72 mmol, 85 %) als farbloses Öl.

R_f (PE) = 0.16

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.622-0.717 (m, 19-H₄), 0.829 (t, 25-H₆, J = 7.0 Hz), 0.962-1.300 (m, 20,21,22,23,25-H₂₀), 1.761-1.889 (m, 18-H₄), 6.980-7.052 (m, 8,17-H₃), 7.085 (d, 6-H₁, J = 1.9 Hz), 7.134 (d, 15-H₄, J = 8.0 Hz), 7.238-7.299 (m, 16-H₄), 7.417-7.453 (m, 2,13-H₂), 7.480 (d, 12-H₁, J = 8.6 Hz), 7.515 (d, 9-H₁, J = 8.3 Hz).

6.4.2.9 Darstellung von 2,7-Bis(*N*-ditolylamino)-9,9-di(deutero)methylfluoren 253



Exp.-Nr.: FH-229

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

2,7-Diiod-9,9-di(deutero)methylfluoren: 0.500 mg (1.11 mmol, 1.0 Äq.)

Ditolylamin: 0.490 g (2.48 mmol, 2.2 Äq.)

Pd(dba)₂: 26.0 mg (0.045 mmol, 4 mol-%)

Ligand XPhos: 43.0 mg (0.090 mmol, 8 mol-%)

NaOtBu: 0.320 g (3.33 mmol, 3.0 Äq.)

Toluol (abs.): 20 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 9:1

Umkristallisation: *n*-Hexan-EtOH-DCM-Gemisch

Ausbeute: 0.487 g (0.824 mmol, 75 %) als blassgelbe Kristalle.

R_f (PE/EE = 9:1) = 0.65

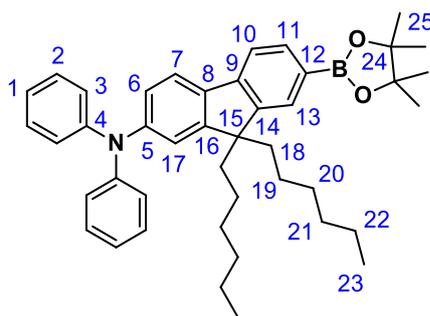
Smp.: 239.5 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ [ppm] = 2.089 (s, 1-H₁₂), 6.925 (d, 4-H₈, J = 8.3 Hz), 7.140-7.197 (m, 3,10-H₁₀), 7.330 (d, 7-H₂, J = 2.04 Hz), 7.408 (d, 11-H₂, J = 8.2 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 300 K): δ [ppm] = 20.82 (1-C), 46.58 (13-C), 53.31 (9-C), 118.18 (7-C), 120.50 (11-C), 124.75 (3-C), 128.16 (10-C), 130.26 (4-C), 132.18 (2-C), 134.18 (12-C), 146.51 (5-C), 147.69 (6-C), 155.45 (8-C).

APCI-HR-MS:
ber.: 591.36409 (C₄₃H₃₄D₆N₂)
gef.: 591.36417

6.4.2.10 Darstellung von Hexylfluoren-Boronsäurepinakolester 248



Exp.-Nr.: FH-201 / FH-216

Unter SCHLENK-Bedingungen werden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[319] 1.85 g (3.19 mmol, 1.0 Äq.) 2-Brom-7-(*N*-diphenylamino)-9,9-dihexylfluoren, 167 mg (0.228 mmol, 7 mol-%) PdCl₂(dppf), 1.84 g (7.25 mmol, 2.3 Äq.) Bis(pinakolato)diboron und 1.19 g (12.1 mmol, 3.8 Äq.) Kaliumacetat vorgelegt und mit 100 ml abs. DMF versetzt. Daraufhin wird für 24 h bei einer Temperatur von 70 °C gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Nach dem Ende der Reaktion wird das DMF weitestgehend abdestilliert, der Rückstand mit 100 ml DCM aufgenommen und viermal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Es wird ein braunes Öl als Rohprodukt erhalten, welches säulenchromatographisch (PE/EE = 15:1) aufgereinigt wird. Das farblose Öl wird daraufhin aus Benzol lyophilisiert, wodurch letztlich das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs erhalten wird. Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[366]

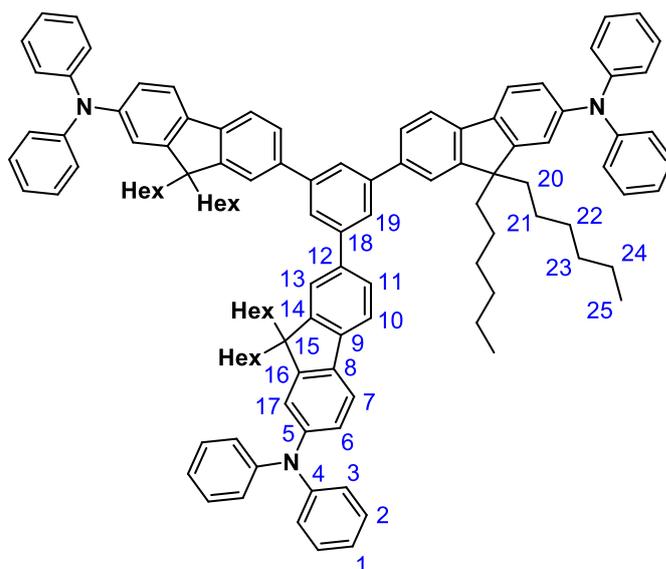
Ausbeute: 1.60 g (2.55 mmol, 80 %).

R_f (PE/EE = 17:1) = 0.15

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.577-0.674 (m, 19-H₄), 0.792 (t, 23-H₆, J = 7.3 Hz), 0.982-1.085 (m, 20,21-H₈), 1.090-1.175 (m, 22-H₄), 1.389 (s, 25-H₁₂), 1.778-1.975 (m, 18-H₄), 6.976-7.037 (m, 1,6-H₃), 7.097-7.143 (m, 3,17-H₅), 7.214-7.273 (m, 2-H₄), 7.562-7.623 (m, 7,10-H₂), 7.701 (s, 13-H₁), 7.782 (dd, 11-H₁, J = 0.7 Hz, 7.5 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14.18 (23-C), 22.70 (22-C), 23.86 (19-C), 25.11 (25-C), 29.76 (20-C oder 21-C), 31.66 (20-C oder 21-C), 40.25 (18-C), 55.25 (15-C), 83.80 (24-C), 118.56 (7-C oder 10-C), 119.49 (17-C), 120.94 (7-C oder 10-C), 122.66 (1-C), 123.59 (6-C), 124.00 (3-C), 128.83 (13-C), 129.30 (2-C), 131.36 (12-C), 133.96 (11-C), 136.29 (8-C), 144.10 (9-C), 147.68 (5-C), 148.15 (4-C), 149.95 (14-C), 152.93 (16-C).

6.4.2.11 Darstellung des dendritisch aufgebauten Tris(DPA-Hexylfluorens) 250



Exp.-Nr.: FH-217

Unter SCHLENK-Bedingungen werden nach einer Literaturvorschrift^[340] 0.957 g (1.53 mmol, 4.1 Äq.) Hexylfluoren-Boronsäurepinakolester, 0.118 g (0.375 mmol, 1.0 Äq.) 1,3,5-Tribrombenzol, 4.3 mg (0.019 mmol, 2 mol-%) Pd(OAc)₂, 17.8 mg (4 mol-%) Ru-Phos und 0.174 g (1.26 mmol, 3.3 Äq.) Kaliumcarbonat in 30 ml abs. Toluol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung über eine Kieselgel-Fritte filtriert und das Filtrat bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (PE/EE = 50:1) aufgereinigt, wonach das Produkt als gelber Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0.368 g (0.233 mmol, 62 %).

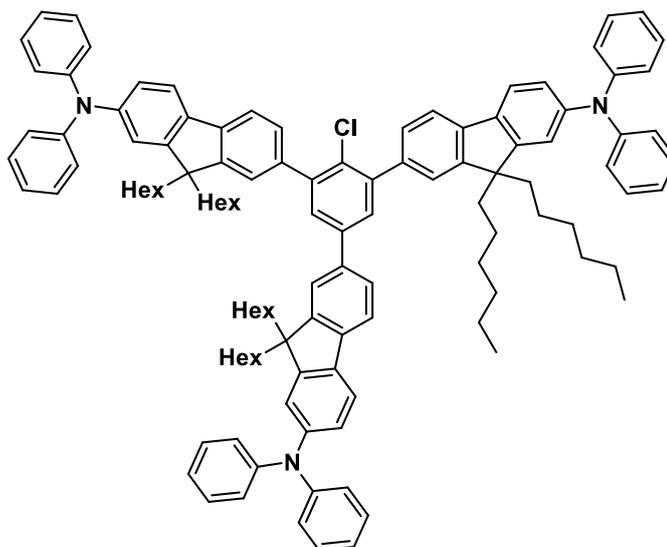
R_f (PE/EE = 50:1) = 0.40

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.736-0.800 (m, 21-H₁₂), 0.832 (t, 25-H₈, J = 7.0 Hz), 1.071-1.218 (m, 22,23,24-H₃₆), 1.880-2.045 (m, 20-H₁₂), 7.040 (dd, 1-H₆, J = 7.2 Hz), 7.080 (dd, 6-H₃, J = 2.0 Hz, 8.1 Hz), 7.149-7.191 (m, 3,17-H₁₅), 7.250-7.310 (m, 2-H₁₂), 7.636 (d, 7-H₃, J = 8.3 Hz), 7.683 (s, 13-H₃), 7.753 (bs, 10,11-H₆), 7.910 (s, 19-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14.18 (25-C), 22.70 (24-C), 24.00 (21-C), 29.82 (22-C), 31.68 (23-C), 40.49 (20-C), 55.41 (15-C), 119.56 (10-C oder 17-C), 119.60 (10-C oder 17-C), 120.63 (7-C), 121.77 (13-C), 122.66 (1-C), 123.76 (6-C), 123.99 (3-C), 125.11 (19-C), 126.46 (11-C), 129.32 (2-C), 136.11 (8-C), 139.61 (12-C), 140.70 (9-C), 143.10 (18-C), 147.38 (5-C), 148.19 (4-C), 151.65 (14-C), 152.58 (16-C).

APCI-HR-MS: ber.: 1577.0259 (C₁₁₇H₁₂₉N₃)
gef.: 1577.0252

6.4.2.12 Darstellung des dendritisch aufgebauten Chlorid-funktionalisierten Tris(DPA-Hexylfluorens) 285



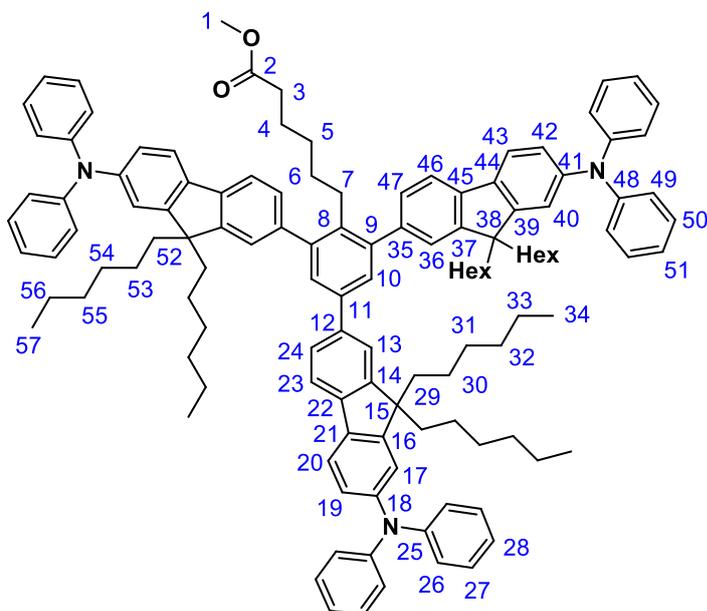
Exp.-Nr.: FH-205

Unter SCHLENK-Bedingungen werden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[367] 0.891 g (1.42 mmol, 3.1 Äq.) Hexylfluoren-Boronsäurepinakolester **248**, 0.160 g (0.460 mmol, 1.0 Äq.) 1,3,5-Tribrom-2-chlorbenzol, 4.0 ml 2 M wässrige K₂CO₃-Lösung (8.00 mmol, 17 Äq.), sowie 79.4 mg (0.070 mmol, 15 mol-%) Pd(PPh₃)₄ in 8.0 ml THF gelöst und für 2 d zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 150 ml Ether versetzt, jeweils einmal mit 100 ml 2 M Natronlauge, 100 ml 1 N Salzsäure und 100 ml Wasser gewaschen. Danach wird die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (PE/EE = 19:1) aufgereinigt. Da sich das Produkt nicht von diversen Nebenprodukten abtrennen lässt, wird dieses als Rohprodukt in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 0.700 g (0.430 mmol, 94 % als Rohprodukt).

R_f (PE) = 0.49

6.4.2.13 Darstellung des dendritisch aufgebauten Capronsäure-Spacer-tragenden Tris(DPA-Hexylfluorens) **286**



Exp.-Nr.: FH-207

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[317] werden 0.700 g des Rohprodukts **285** zusammen mit 0.205 g (0.869 mmol, 2.0 Äq.) Kalium(6-methoxy-6-oxohexyl)trifluorborat **275**, 5.0 mg (0.022 mmol, 5 mol-%) Pd(OAc)₂, 20.3 mg (0.043 mmol, 10 mol-%), sowie 0.196 g (1.42 mmol, 3.3 Äq.) Kaliumcarbonat in 11 ml eines Toluol-Wasser-Gemischs (10:1) gegeben und für 2 d bei einer Temperatur von 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird über eine Kieselgel-Celite-Kombinationsfritte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem Rückstand wird ein *dry-load* erstellt und dieser mittels Flash-Säulenchromatographie (PE/EE = 19:1) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines gelblichen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.270 g (0.158 mmol, 36 %).

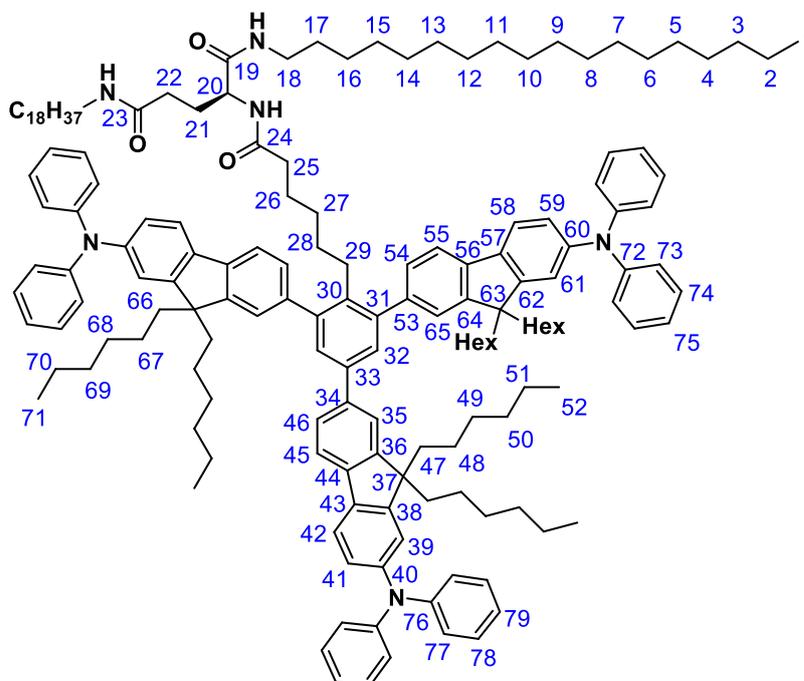
R_f (PE) = 0.20

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 0.629-0.809 (30,34,53,57-H₃₀), 0.835-0.885 (m, 5-H₂), 1.006-1.185 (m, Alkyl-H₄₀), 1.831-1.983 (m, 3,29,52-H₁₄), 2.669-2.727 (m, 7-H₂), 3.466 (s, 1-H₃), 6.980-7.052 (m, 28,51,Ar-H₉), 7.077-7.142 (m, 26,29,Ar-H₁₃), 7.165 (d, 10-H₂, $J = 2.0$ Hz), 7.224-7.282 (m, 27,50-H₁₂), 7.382-7.421 (m, Ar-H₄), 7.576-7.681 (m, 13,20,23,24,36,43-H₈), 7.719 (d, 46-H₂, $J = 7.9$ Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 14.22 (34-C, 57-C), 22.95 (33-C oder 56-C), 22.98 (33-C oder 56-C), 24.27 (30-C oder 53-C), 24.35 (30-C oder 53-C), 24.77 (Alkyl-CH₂), 30.02 (5-C, 31-C, 54-C), 30.08 (7-C), 31.28 (32-C, 55-C), 32.00 (3-C, 4-C), 40.69 (29-C, 52-C), 51.50 (1-C), 55.60 (15-C, 38-C), 119.79 (46-C),

120.72 (Ar-CH), 120.76 (10-C), 122.90 (28-C, 51-C), 124.06 (Ar-CH), 124.19 (26-C, 49-C), 124.41, 128.27 (Ar-CH), 129.58 (27-C, 50-C), 136.59 (21-C, 44-C), 137.37 (8-C), 139.90 (12-C, 35-C), 140.80 (22-C, 45-C), 143.90 (9-C, 11-C), 147.64 (18-C, 41-C), 148.53 (25-C, 48-C), 150.62 (14-C, 37-C), 152.40 (16-C, 39-C), 173.54 (2-C).

6.4.2.14 Darstellung des dendritisch aufgebauten, über einen Capronsäure-Spacer verknüpften, Tris(DPA-Hexylfluoren)-LBG-Hybrids **288**



Exp.-Nr.: FH-208 / FH-210

a) Verseifung des Methylesters **285** (FH-208)

Entsprechend einer Literaturvorschrift^[368] werden 0.200 g (0.117 mmol, 1.0 Äq.) des Methylesters **286** in 9.0 ml abs. DCM gelöst, mit 4.0 ml einer 2 M methanolischen Natronlauge (8.00 mmol, 68 Äq.) versetzt und kräftig gerührt. Nach einer Reaktionsdauer von 44 h kann der vollständige Umsatz festgestellt werden. Dann wird die Reaktionslösung mit halbkonz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 3-4 eingestellt und mit 100 ml DCM extrahiert. Die DCM-Phase wird anschließend noch zweimal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Rohprodukt (0.188 g, 0.111 mmol, 95 %) wird direkt weiter in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

b) EDC-vermittelte Kupplung der Carbonsäure mit Amino-LBG 206 (FH-210)

Durchführung nach AAV 2

Einwaagen:

Carbonsäure aus **a**): 0.155 g (0.106 mmol, 1.0 Äq.)

Amino-LBG **206**: 83.0 mg (0.128 mmol, 1.2 Äq.)

EDC-Hydrochlorid: 61.2 mg (0.319 mmol, 3.0 Äq.)

HOBt: 43.1 mg (0.319 mmol, 3.0 Äq.)

DCM/THF (abs., 3:2): 50 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 4:1 (Lyophilisierung aus Benzol)

Ausbeute: 0.155 g (0.067 mmol, 63 %) als farbloser Feststoff.

R_f (PE/EE = 2:1) = 0.16

Smp.: 131.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 0.627-0.697 (m, 48-H₄), 0.724-0.816 (m, 52,67,71-H₂₆), 0.877 (t, 1-H₆, J = 7.1 Hz), 1.034-1.166 (m, Alkyl-H₃₆), 1.234-1.306 (m, Alkyl-H₆₆), 1.401-1.490 (m, 17-H₄), 1.800-1.990 (m, 22,25,47,66-H₁₆), 2.102-2.173 (m, 21a-H₁ oder 21b-H₁), 2.221-2.321 (m, 21a-H₁ oder 21b-H₁), 2.671-2.740 (m, 29-H₂), 3.124-3.208 (m, 18-H₄), 4.150-4.226 (m, 20-H₁), 5.908 (t, NH, J = 5.5 Hz), 6.631 (t, NH, J = 5.8 Hz), 6.673 (d, NH, J = 6.6 Hz), 6.983-7.046 (m, Ar-H₉), 7.068-7.144 (m, Ar-H₁₃), 7.165 (d, 32-H₂, J = 2.3 Hz), 7.221-7.286 (m, 74,78-H₁₂), 7.388-7.436 (m, Ar-H₄), 7.578-7.684 (m, 35,42,45,46,58,65-H₈), 7.749 (d, 55-H₂, J = 7.9 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 14.21, 14.26, 14.31 (Alkyl-CH₃), 22.95, 22.98, 23.31, 24.27, 24.35, 25.47, 27.35, 27.41, 29.75, 29.80, 29.98, 30.01 (Alkyl-CH₂), 30.08 (29-C), 30.15 (17-C), 31.99, 32.38 (Alkyl-CH₂), 33.28 (21-C), 36.46 (22-C, 25-C), 39.98 (Alkyl-CH₂), 40.08 (18-C), 40.70 (47-C, 66-C), 52.85 (20-C), 55.60 (37-C, 63-C), 119.21 (Ar-CH), 119.99, 120.76, 120.84, 122.91, 124.04, 124.21, 124.42, 126.25, 128.30, 128.61, 129.58 (Ar-CH), 133.64, 137.66, 138.68, 139.16, 140.22, 140.77, 141.17, 144.33, 147.66, 148.53, 151.01, 151.95, 152.81 (Ar-C_{quart.}), 169.52 (C=O), 171.34 (C=O), 173.01 (C=O).

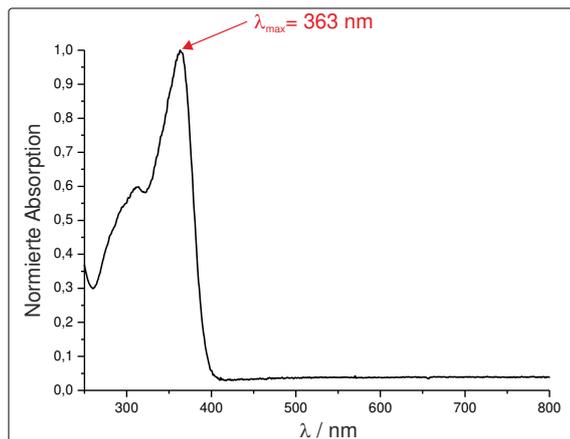
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3294 (NH, st, Amid), 2922, 2851 (C-H, st, aliph.), 1637 (C=O, Amid), 1587 (ArC-H).

APCI-HR-MS: m/z = **ber.:** 2322.73197 (C₁₆₄H₂₂₀N₆O₃)
 gef.: 2322.73579

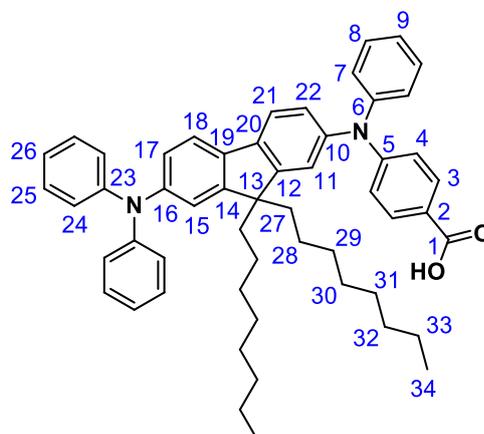
EA: **ber.:** **C:** 84.77 **H:** 9.54 **N:** 3.62
 gef.: **C:** 84.69 **H:** 9.53 **N:** 3.45

ORD (c = 0.1, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589}$ = -2.94°

UV-Vis (DCM, RT):



6.4.2.15 Darstellung des Carboxy-funktionalisierten unsymmetrischen DPA-Octylfluorens 263



Exp.-Nr.: FH-169 / FH-170

a) Buchwald-Hartwig-Kupplung mit 4-(Carbonsäure-*tert*-butylester)-DPA (FH-169)

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

2-Brom-7-(*N*-diphenylamino)-9,9-dioctylfluoren: 3.50 g (5.50 mmol, 1.0 Äq.)

4-(Carbonsäure-*tert*-butylester)diphenylamin: 1.78 g (6.60 mmol, 1.2 Äq.)

Pd(dba)₂: 63.2 mg (0.110 mmol, 2 mol-%)

Ligand XPhos: 104 mg (0.220 mmol, 4 mol-%)

NaOtBu: 1.06 g (11.0 mmol, 2.0 Äq.)

Dioxan (abs.): 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 19:1

Ausbeute: 2.80 g (3.39 mmol, 62 %) als gelbe Kristalle.

b) Entschützung des *tert*-Butylester unter Freisetzung der Carbonsäure (FH-170)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[321] wird das Produkt aus a) vollständig in der Entschützung eingesetzt. Die gelben Kristalle werden in 30 ml abs. DCM gelöst und mit 21 ml Trifluoressigsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei RT gerührt, wonach 300 ml Wasser hinzugefügt werden. Die wässrige Phase wird noch einmal mit DCM extrahiert, wonach die vereinigten organischen Phasen zweimal mit ges. NaHCO₃-Lösung, einmal mit Wasser und einmal mit 1 M Salzsäure gewaschen werden. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Benzol lyophilisiert. Somit wird ein gelber, kristalliner Festkörper als Produkt erhalten.

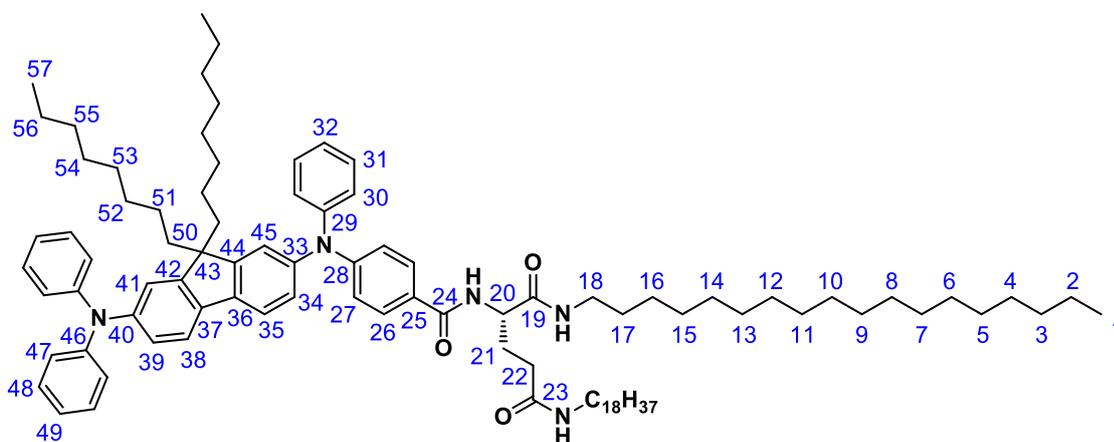
Ausbeute: 2.36 g (3.07 mmol, 90 %).

¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 0.682-0.766 (m, 28-H₄), 0.856 (t, 34-H₆, $J = 7.1$ Hz), 1.019-1.292 (m, 29,30,31,32,33-H₂₀), 1.770-1.859 (m, 27-H₄), 6.932-7.037 (m, 4,17,22,26-H₆), 7.048-7.089 (m, 9,24-H₅), 7.118 (d, 15-H₁, $J = 2.0$ Hz), 7.150 (d, 7-H₂, $J = 8.1$ Hz), 7.172 (d, 11-H₁, $J = 2.0$ Hz), 7.185-7.232 (m, 25-H₄), 7.254-7.307 (m, 8-H₂), 7.550 (d, 18-H₁ oder 21-H₁, $J = 8.4$ Hz), 7.585 (d, 18-H₁ oder 21-H₁, $J = 8.1$ Hz), 7.828 (d, 3-H₂, $J = 8.7$ Hz), 10.938 (bs, OH).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 14.42 (34-C), 23.50 (33-C), 24.87 (28-C), 30.18, 30.27, 30.92, 32.77 (29-C, 30-C, 31-C, 32-C), 40.80 (27-C), 55.96 (13-C), 120.12 (15-C), 120.93 (4-C, 18-C, 21-C), 121.49 (11-C), 123.29 (26-C), 124.15 (2-C), 124.38 (17-C oder 22-C), 124.65 (24-C), 124.73 (9-C), 125.71 (17-C oder 22-C), 126.08 (7-C), 129.90 (25-C), 130.21 (8-C), 131.71 (3-C), 137.00 (19-C oder 20-C), 138.69 (19-C oder 20-C), 146.46 (16-C), 147.95 (10-C), 148.13 (6-C), 149.08 (23-C), 152.79 (5-C), 153.04 (12-C oder 14-C), 153.16 (12-C oder 14-C), 167.15 (1-C).

EI-MS: m/z [%] = 768 (29, [M]⁺), 724 (100, [M-CO₂]⁺), 512 (23, [C₃₈H₂₈N₂]⁺), 362 (23, [M-2 DPA-2 CH₃]⁺).

6.4.2.16 Darstellung des direkt (ohne Spacer) verknüpften Octylfluoren-LBG-Hybrids 264



Exp.-Nr.: FH-145

Durchführung nach AAV 2

Einwaagen:

Carboxy-DPA-Octylfluoren **263**: 0.150 g (0.195 mmol, 1.0 Äq.)

Amino-LBG **206**: 0.127 g (0.195 mmol, 1.0 Äq.)

EDC-Hydrochlorid: 44.9 mg (0.234 mmol, 1.2 Äq.)

HOBt: 31.6 mg (0.234 mmol, 1.2 Äq.)

DCM/THF (abs., 1:1): 20 ml

Säulenchromatographie: DCM/THF = 8:1 (Lyophilisierung aus Benzol)

Ausbeute: 0.212 g (0.151 mmol, 78 %) als farbloser Feststoff.

R_f (DCM) = 0.76

Smp.: 73.0 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.681-0.780 (m, 51- H_4), 0.832-0.911 (m, 1,57- H_{12}), 1.019-1.221 (m, 52,53,54,55- H_{16}), 1.248-1.323 (Alkyl- H_{64}), 1.400-1.492 (m, 17- H_4), 1.774-1.851 (m, 50- H_4), 1.979-2.103 (m, 22- H_2), 2.166-2.247 (m, 21a- H_1 oder 21b- H_1), 2.328-2.412 (m, 21a- H_1 oder 21b- H_1), 3.100-3.195 (m, 18- H_4), 4.432-4.502 (m, 20- H_1), 6.933-7.015 (m, 30,34,39- H_4), 7.029-7.087 (m, 27,32,47- H_7), 7.101-7.151 (m, 41,45,49- H_4), 7.163-7.227 (m, 48- H_4 , NH), 7.235-7.284 (m, 31- H_2), 7.443 (t, NH, $J = 5.8$ Hz), 7.542 (d, 35- H_1 oder 38- H_1 , $J = 8.0$ Hz), 7.561 (d, 35- H_1 oder 38- H_1 , $J = 8.0$ Hz), 7.803 (d, 26- H_2 , $J = 8.8$ Hz), 8.135 (d, NH, $J = 7.3$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, THF-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 14.42 (1-C oder 57-C), 14.45 (1-C oder 57-C), 23.49 (2-C oder 56-C), 23.53 (2-C oder 56-C), 24.85 (51-C), 27.86 (Alkyl- CH_2), 27.95 (22-C), 29.15, 30.17, 30.27, 30.32, 30.38, 30.63, 30.92 (Alkyl- CH_2), 32.76 (21-C), 32.85, 33.21 (Alkyl- CH_2), 39.92 (18-C), 40.06 (50-C), 40.83 (Alkyl- CH_2), 54.30 (20-C), 55.92 (43-C), 120.19 (35-C, 38-C), 120.84, 121.95, 123.24, 124.31, 124.44, 124.61, 125.11, 125.63 (Ar-CH), 128.40 (25-C), 129.92 (26-C), 129.88, 130.11, 137.11, 138.22, 146.76, 147.82, 148.46, 149.08 (Ar- C_{quart}), 151.53 (28-C), 152.91 (42-C oder 44-C), 153.06 (42-C oder 44-C), 166.54 (24-C), 171.89 (19-C), 173.15 (23-C).

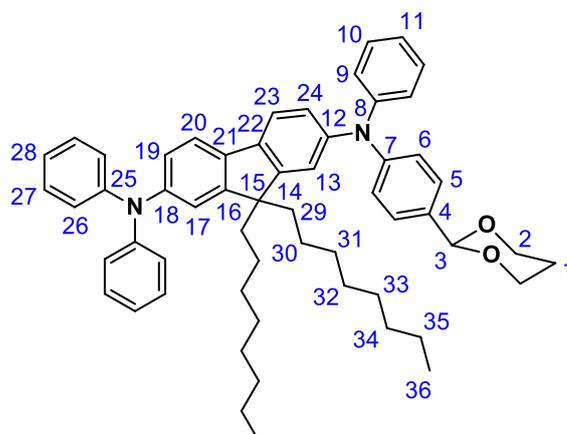
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3295 (NH, st, Amid), 2923, 2853 (C-H, st, aliph.), 1627 (C=O, Amid).

ESI-MS: $m/z =$ **ber.:** 1400.1 ($\text{C}_{95}\text{H}_{141}\text{N}_5\text{O}_3$)
gef.: 1401.1 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 1423.0 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

EA: **ber.:** C: 81.43 H: 10.14 N: 5.00
gef.: C: 81.94 H: 10.12 N: 4.67

ORD ($c = 0.5$, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +3.40^\circ$ $[\alpha]_{579} = +1.00^\circ$ $[\alpha]_{546} = +4.60^\circ$,
 $[\alpha]_{436} = +15.1^\circ$

6.4.2.17 Darstellung des Acetal-geschützten Aldehyd-funktionalisierten DPA-Dioctylfluorens 265



Exp.-Nr.: FH-146 / FH-404

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

2-Brom-7-(*N*-diphenylamino)-9,9-dioctylfluoren: 1.32 g (2.07 mmol, 1.0 Äq.)

4-(1,3-Dioxan-2-yl)diphenylamin: 0.635 g (2.49 mmol, 1.2 Äq.)

Pd₂(dba)₃: 0.173 g (0.188 mmol, 8 mol-%)

rac-BINAP: 0.117 g (0.188 mmol, 8 mol-%)

NaOtBu: 0.279 g (2.90 mmol, 1.4 Äq.)

Toluol (abs.): 50 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 7:1 (Lyophilisierung aus Benzol)

Ausbeute: 1.35 g (1.66 mmol, 80 %) als gelber Feststoff.

R_f (PE/EE = 7:1) = 0.57

Smp.: 56.0-59.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 0.640-0.734 (m, 30-H₄), 0.871 (t, 36-H₆, *J* = 7.0 Hz), 1.008-1.115 (m, 31,32-H₈), 1.122-1.294 (m, 33,34,35-H₁₂), 1.422-1.475 (m, 1-H_{1,äq}), 1.713-1.789 (m, 29-H₄), 2.243 (dt, 1-H_{1,ax}, *J* = 5.0 Hz, 12.5 Hz, 13.2 Hz), 3.999 (ddd, 2-H_{2,ax}, *J* = 2.3 Hz, 12.2 Hz), 4.280 (dd, 2-H_{2,äq}, *J* = 4.9 Hz, 10.6 Hz), 5.480 (s, 4-H₁), 6.943-7.033 (m, 11,19,24,28-H₅), 7.058-7.086 (m, 13,17-H₂), 7.111 (t, 6,9,26-H₈, *J* = 7.7 Hz), 7.201-7.271 (m, 10,27-H₆), 7.365 (d, 5-H₂, *J* = 8.4 Hz), 7.469 (t, 20,23-H₂, *J* = 8.3 Hz).

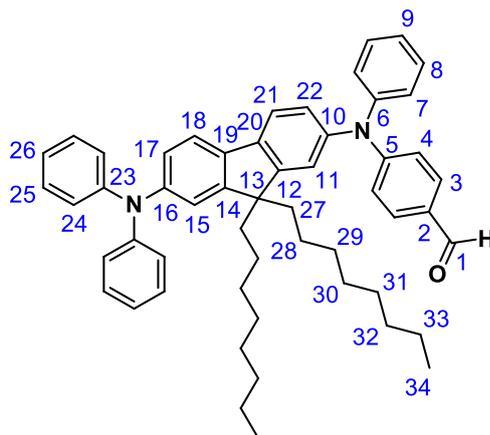
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14.26 (36-C), 22.80 (35-C), 24.09 (30-C), 25.95 (1-C), 29.40 (32-C oder 33-C), 29.49 (32-C oder 33-C), 30.13 (31-C), 31.97 (34-C), 40.25 (29-C), 55.19 (15-C), 67.56 (2-C), 101.78 (3-C), 119.47 (13-C oder 17-C), 119.70 (13-C oder 17-C), 119.90 (20-C, 23-C), 122.46 (19-C oder 24-C), 122.71 (19-C oder 24-C), 123.36, 123.80, 123.86, 124.14 (Ar-CH), 127.11 (5-C), 129.24 (10-C, 27-C),

132.80 (4-C), 136.44 (21-C, 22-C), 146.43 (12-C oder 18-C), 146.58 (12-C oder 18-C), 148.10 (8-C), 148.22 (25-C), 148.65 (7-C), 152.20 (14-C, 16-C).

EI-MS: m/z [%] = 811.5 (92, [M]⁺), 738.5 (100, [M-Propylenglykol]⁺), 526.3 (21, [C₃₉H₃₀N₂]⁺), 376.4 (26, [C₂₆H₃₆N₂]⁺).

EA: **ber.:** **C:** 84.40 **H:** 8.20 **N:** 3.45
 gef.: **C:** 84.57 **H:** 8.49 **N:** 3.30

6.4.2.18 Darstellung des Aldehyd-funktionalisierten DPA-Dioctylfluorens 266



Exp.-Nr.: FH-148 / FH-405

Unter SCHLENK-Bedingungen werden 0.800 g (0.986 mmol, 1.0 Äq.) des Acetal-geschützten Dioctylfluorens **265** in 30 ml abs. DCM vorgelegt und langsam tropfenweise mit 1.51 ml (19.7 mmol, 20 Äq.) Trifluoressigsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird dabei grünlich-schwarz. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Reaktion durch die Zugabe von 30 ml Wasser beendet und mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wird mehrmals mit DCM extrahiert, wonach die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt in Form eines gelben Öls erhalten, welches nach einiger Zeit erstarrt und ohne weitere Aufreinigung in der Folgereaktion eingesetzt wird.

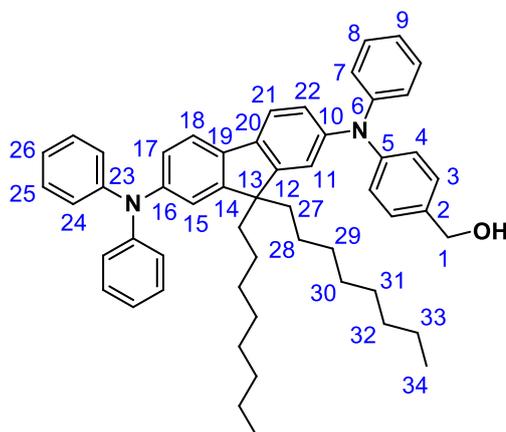
Ausbeute: 0.900 g (1.20 mmol, quant.).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.676-0.778 (m, 28-H₄), 0.848 (t, 34-H₆, J = 7.1 Hz), 1.014-1.286 (m, 29,30,31,32,33-H₂₀), 1.799-1.965 (m, 27-H₄), 6.985-7.062 (m, 4,9,26-H₅), 7.065-7.106 (m, 24-H₄), 7.130 (dd, 17-H₁, J = 2.20 Hz, 8.1 Hz), 7.170 (d, 11-H₁, J = 2.1 Hz), 7.180-7.321 (m, 7,15,22,25-H₈), 7.368-7.431 (m, 8-H₂), 7.687 (d, 18-H₁, J = 8.1 Hz), 7.703-7.761 (m, 3,21-H₃), 9.834 (s, 1-H₁).

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 14.39 (34-C), 23.31 (33-C), 24.75 (28-C), 30.03, 30.10, 30.62, 32.55 (29-C, 30-C, 31-C, 32-C), 40.71 (27-C), 56.04 (13-C), 119.83 (15-C), 120.19 (11-C), 121.35,

121.40, 122.37, 123.60 (Ar-CH), 124.47 (22-C), 124.63 (24-C), 125.88 (Ar-CH), 126.54 (17-C), 126.85 (Ar-CH), 130.17 (25-C), 130.35 (2-C), 130.64 (Ar-CH), 131.28 (3-C), 136.79 (19-C oder 20-C), 139.42 (19-C oder 20-C), 145.75 (16-C), 147.36 (10-C), 148.15 (6-C), 148.96 (23-C), 153.17 (12-C oder 14-C), 153.38 (12-C oder 14-C), 154.29 (5-C), 190.48 (1-C).

6.4.2.19 Darstellung des Benzylalkohol-funktionalisierten DPA-Dioctylfluorens **267**



Exp.-Nr.: FH-151 / FH-407

Es werden 0.750 g (1.00 mmol, 1.0 Äq.) des Aldehyd-funktionalisierten DPA-Dioctylfluorens **266** zusammen mit 15.1 mg (0.400 mmol, 0.4 Äq.) Natriumborhydrid in einer Mischung aus MTBE und Ethanol (5:1) bei RT für 24 h gerührt. Anschließend wird durch Zugabe von 1 M Salzsäure gequencht und die organischen Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende wässrige Rückstand wird dreimal mit MTBE extrahiert, wonach die organische Phase noch zweimal mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/EE = 4:1). Das Produkt wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.606 g (0.803 mmol, 81 %).

Smp.: 56.0-59.0 °C

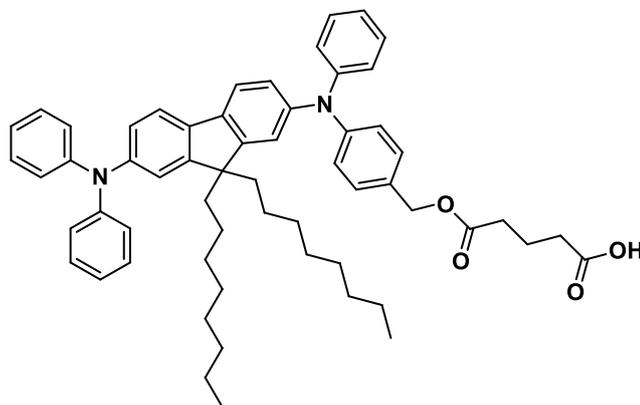
¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 0.692-0.764 (m, 28-H₄), 0.861 (t, 34-H₆, J = 6.8 Hz), 1.015-1.129 (m, 29,30-H₈), 1.149-1.299 (m, 31,32,33-H₁₂), 1.756-1.831 (m, 27-H₄), 3.990 (t, OH, J = 5.6 Hz), 4.514 (d, 1-H₂, J = 5.6 Hz), 6.909-6.981 (m, 9,17,22,26-H₅), 7.026-7.119 (m, 4,7,11,15,24-H₁₀), 7.164-7.239 (m, 3,8,25-H₈), 7.476-7.539 (m, 18,21-H₂).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 14.43 (34-C), 23.49 (33-C), 24.84 (28-C), 30.19 (30-C oder 31-C), 30.27 (30-C oder 31-C), 30.94 (29-C), 32.77 (32-C), 40.88 (27-C), 55.85 (13-C), 64.60 (1-C), 119.77, 120.29, 120.61, 122.99, 123.16, 124.05, 124.37, 124.52, 124.70 (Ar-CH), 128.31 (3-C), 129.82 (8-C), 129.86 (25-C), 137.10 (19-C oder 20-C),

137.46 (19-C oder 20-C), 138.42 (2-C), 147.52 (5-C), 147.73 (10-C, 16-C), 149.14 (23-C), 149.27 (6-C), 152.81 (12-C, 14-C).

EI-MS: m/z [%] = 754 (31, [M]⁺), 738 (99, [M-OH]⁺), 526 (21, [C₃₉H₃₀N₂]⁺).

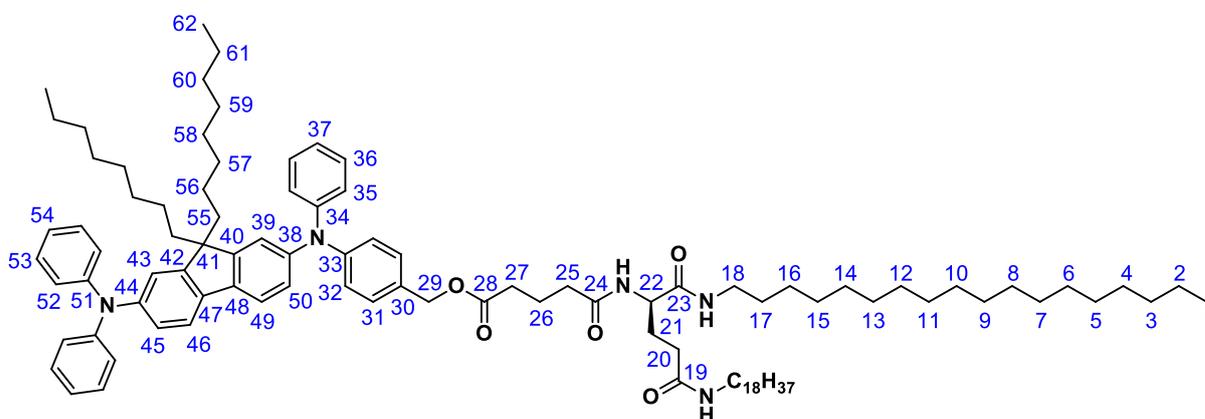
6.4.2.20 Darstellung des Glutarsäure-Spacer-tragenden Dioctylfluorens 269



Exp.-Nr.: FH-151 / FH-407

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[298] werden 0.200 g (0.265 mmol, 1.0 Äq.) Benzylalkohol-funktionalisierten DPA-Dioctylfluorens **267**, 65.0 mg (0.854 mmol, 2.2 Äq.) Glutarsäureanhydrid, sowie 0.198 g (1.43 mmol, 5.4 Äq.) Kaliumcarbonat in 10 ml abs. DMF suspendiert und für 48 h bei 80 °C gerührt. Anschließend werden die Feststoffe abfiltriert und das DMF bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Jedoch wird das Produkt nur mit Methanol von der Säule eluiert, so dass dieses nicht vollständig aufgereinigt werden kann und somit als Rohprodukt in der letzten Synthesestufe eingesetzt wird.

6.4.2.21 Darstellung des über einen Glutarsäure-Spacer verknüpften Octylfluoren-LBG-Hybrids 270



Exp.-Nr.: FH-154

Durchführung nach AAV 2

Einwaagen:

Glutarsäure-Spacer-tragendes Dioctylfluoren **269**: 0.970 g (0.112 mmol, 1.0 Äq.)

Amino-LBG **205**: 79.8 mg (0.123 mmol, 1.1 Äq.)

EDC-Hydrochlorid: 42.8 mg (0.223 mmol, 2.0 Äq.)

HOBt: 30.2 mg (0.223 mmol, 2.0 Äq.)

THF (abs.): 5 ml

Säulenchromatographie: DCM/THF = 7:1 (Lyophilisierung aus Benzol)

Ausbeute: 97.0 mg (0.065 mmol, 58 %) als farbloser Feststoff.

Smp.: 95.0-96.5 °C

¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 0.673-0.769 (m, 56-H₄), 0.826-0.902 (m, 1,62-H₁₂), 1.022-1.128 (m, 59,60-H₈), 1.135-1.208 (bs, Alkyl-H₆₆), 1.411-1.473 (m, 17-H₄), 1.769-1.820 (m, 55-H₄), 1.839-1.984 (m, 20,21a oder 21b-H₃), 2.056-2.130 (m, 21a oder 21b-H₁), 2.169-2.240 (m, 25-H₂), 2.361 (t, 27-H₂, *J* = 7.2 Hz), 3.081-3.170 (m, 18-H₄), 4.234-4.302 (m, 22-H₁), 5.018 (s, 29-H₂), 6.921-6.988 (m, 37,45,50,54-H₅), 7.010-7.091 (m, 32,35,52,*N*-H₉), 7.108 (dd, 39,43-H₂, *J* = 2.0 Hz, 4.5 Hz), 7.169-7.242 (m, 31,36,53-H₈), 7.308-7.383 (m, 2x NH), 7.524 (dd, 46,49-H₂, *J* = 2.0 Hz, 8.2 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 14.41, 14.44 (1-C, 62-C), 21.72 (Ar-CH₂), 23.41 (2-C oder 61-C), 23.52 (2-C oder 61-C), 24.85 (56-C), 27.88, 27.97, 29.96, 30.19, 30.38, 30.58 (Alkyl-CH₂), 30.64 (sehr breites überlagertes Signal), 30.75, 30.94, 32.78, 32.85, 33.20, 34.07, 35.43, 39.85, 40.00, 40.85 (Alkyl-CH₂), 53.37 (22-C), 55.87 (41-C), 63.65 (29-C), 120.25 (46-C oder 49-C), 120.38 (46-C oder 49-C), 120.73 (45-C oder 50-C), 123.20 (45-C oder 50-C), 123.47 (37-C oder 54-C), 123.91 (37-C oder 54-C), 124.46, 124.57, 124.64, 124.83, 129.88, 129.94, 130.16 (Ar-CH), 137.32 (47-C oder 48-C), 137.64 (47-C oder 48-C), 138.40 (30-C), 147.65, 147.35, 148.90, 148.97, 149.12 (Ar-C_{quart.}), 152.89 (40-C oder 42-C), 152.94 (40-C oder 42-C), 171.75 (23-C), 172.17 (28-C), 172.44 (19-C), 173.15 (24-C).

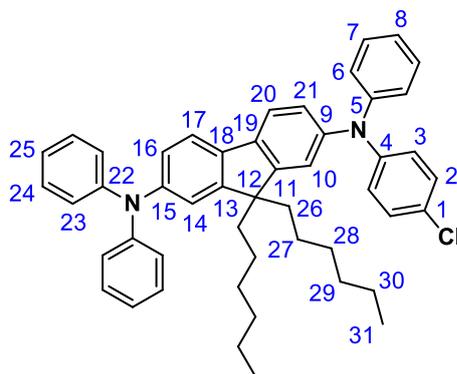
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3292 (NH, st, Amid), 2920, 2851 (C-H, st, aliph.), 1736 (C=O, Ester), 1637 (C=O, Amid).

APPI-HR-MS: *m/z* = **ber.:** 1501.15862 (C₁₀₀H₁₄₉N₅O₅)
 gef.: 1501.15955

EA: **ber.:** **C:** 80.00 **H:** 10.00 **N:** 4.66
 gef.: **C:** 80.50 **H:** 9.95 **N:** 4.55

ORD (*c* = 0.46, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = -1.63^\circ$ $[\alpha]_{579} = -4.35^\circ$

6.4.2.22 Darstellung des Chlorid-substituierten unsymmetrischen DPA-Hexylfluorens 276



Exp.-Nr.: FH-194

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

2-Brom-7-(*N*-diphenylamino)-9,9-dihexylfluoren: 1.00 g (1.72 mmol, 1.0 Äq.)

4-Chlordiphenylamin: 0.370 g (1.82 mmol, 1.1 Äq.)

Pd(OAc)₂: 77.2 mg (0.344 mmol, 20 mol-%)

Ligand P(*t*Bu)₃: 688 µl (0.688 mmol, 40 mol-%, 1 M in Toluol)

KOtBu: 0.393 g (3.50 mmol, 2.0 Äq.)

Toluol (abs.): 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 19:1

Ausbeute: 0.640 g (0.910 mmol, 53 %) als blassgelber Feststoff.

R_f (PE/EE = 5:1) = 0.56

Smp.: 53.0-56.5 °C

¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 0.680-0.755 (m, 27-H₄), 0.828 (t, 31-H₆, *J* = 7.2 Hz), 1.039-1.114 (m, 28,29-H₈), 1.142-1.214 (m, 30-H₄), 1.776-1.839 (m, 26-H₄), 6.935-6.998 (m, 8,16,21,25-H₅), 7.031 (d, 3-H₂, *J* = 8.8 Hz), 7.056-7.091 (m, 6,23-H₆), 7.103-7.127 (m, 10,14-H₂), 7.179-7.240 (2,7,24-H₈), 7.520 (d, 17-H₁ oder 20-H₁, *J* = 8.3 Hz), 7.543 (d, 17-H₁ oder 20-H₁, *J* = 8.3 Hz).

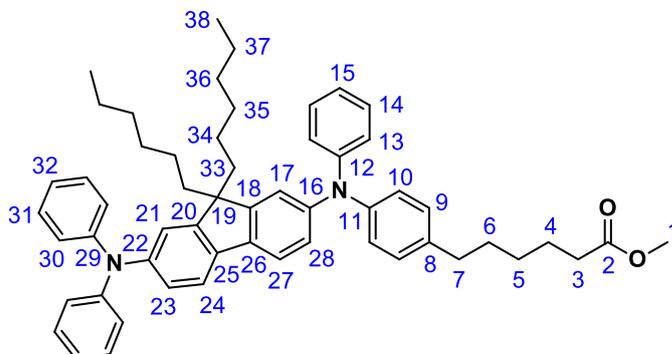
¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 14.42 (31-C), 23.39 (30-C), 24.72 (27-C), 30.52 (28-C), 32.47 (29-C), 40.79 (26-C), 55.92 (12-C), 120.19 (10-C oder 14-C), 120.40 (10-C oder 14-C), 120.79 (17-C oder 20-C), 120.80 (17-C oder 20-C), 123.24 (16-C oder 21-C), 123.73 (16-C oder 21-C), 124.45 (6-C oder 23-C), 124.59 (6-C oder 23-C), 124.78 (8-C, 25-C), 125.33 (3-C), 127.67 (1-C), 129.89 (7-C, 24-C), 130.06 (2-C), 137.16 (18-C oder 19-C), 137.87 (18-C oder 19-C), 147.08 (9-C oder 15-C), 147.76 (9-C oder 15-C), 147.94 (4-C), 148.71 (5-C), 149.09 (22-C), 152.91 (11-C oder 13-C), 153.07 (11-C oder 13-C).

ESI-HR-MS (positive): $m/z =$

ber.: 702.37353 (C₄₉H₅₁N₂Cl)

gef.: 702.37389

6.4.2.23 Darstellung des Capronsäuremethylester-funktionalisierten Dihexylfluorens **277**



Exp.-Nr.: FH-197

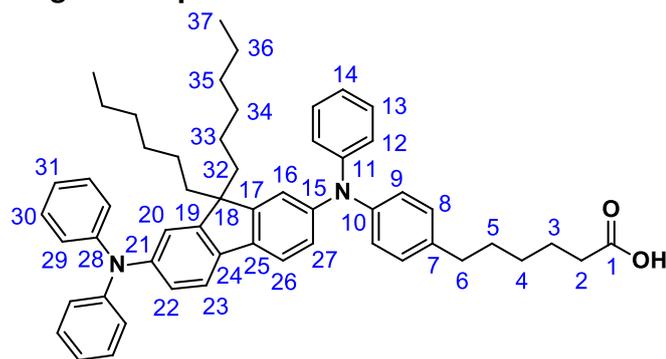
Nach einer Literaturvorschrift^[317] werden 0.350 g (0.498 mmol, 1.0 Äq.) des Chlor-DPA-Fluorens **276**, 0.143 g (0.598 mmol, 1.2 Äq.) Kalium(6-methoxy-6-oxohexyl)trifluorborat **275**, 8.0 mg (0.036 mmol, 7 mol-%) Pd(OAc)₂, 38.6 mg (0.083 mmol, 16 mol-%) RuPhos, sowie 0.220 g (1.59 mmol, 3.2 Äq.) Kaliumcarbonat in 10 ml eines Toluol-Wasser-Gemischs (10:1) gelöst und für 28 h bei einer Temperatur von 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung über eine Kieselgel-Fritte filtriert und danach bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird via Flash-Säulenchromatographie (PE/EE = 10:1) aufgereinigt, so dass das Produkt als gelbes, hochviskoses Öl erhalten wird.

Ausbeute: 0.312 g (0.391 mmol, 79 %).

R_f (PE/EE = 10:1) = 0.35

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.631-0.730 (m, 34-H₄), 0.820 (t, 38-H₆, $J = 7.2$ Hz), 0.996-1.105 (m, 35,36-H₈), 1.120-1.200 (m, 37-H₄), 1.351-1.439 (m, 5-H₂), 1.603-1.703 (m, 4,6-H₄), 1.717-1.786 (m, 33-H₄), 2.326 (t, 3-H₂, $J = 7.5$ Hz), 2.449-2.747 (m, 7-H₂), 3.672 (s, 1-H₃), 6.761-7.553 (m, Ar-H₂₅).

6.4.2.24 Darstellung des Capronsäure-funktionalisierten Dihexylfluorens 278



Exp.-Nr.: FH-202

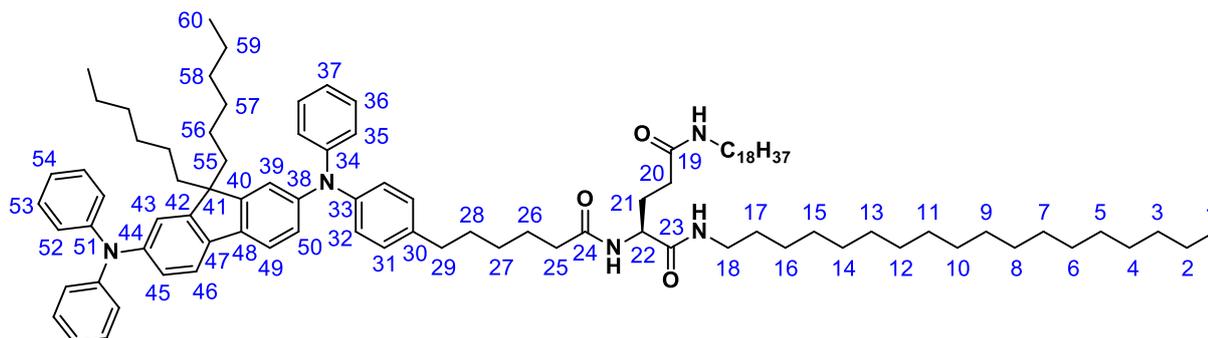
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[369] werden 0.270 g (0.339 mmol, 1.0 Äq.) des Capronsäuremethylester **277** in 6.0 ml Ethanol und 2.0 ml THF gelöst und bei einer Temperatur von 0 °C vorsichtig mit einer Lösung aus 1.20 g (21.4 mmol, 63 Äq.) Kaliumhydroxid in 6.0 ml Wasser versetzt. Anschließend wird über Nacht bei RT gerührt. Nach dem Erreichen des vollständigen Umsatzes (DC) wird mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 angesäuert (pH-Papier). Die wässrige Phase wird zweimal mit jeweils 80 ml Ethylacetat extrahiert, wonach die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit werden. Der blassgelbe, kristalline Rückstand wird ohne weitere Aufarbeitung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 0.257 g (0.328 mmol, 97 %).

R_f (PE/EE = 5:1) = 0.18

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 0.626-0.735 (m, 33-H₄), 0.822 (t, 37-H₆, J = 7.1 Hz), 1.044-1.112 (m, 34,35-H₈), 1.117-1.205 (m, 36-H₄), 1.372-1.458 (m, 4-H₂), 1.615-1.713 (m, 3,5-H₄), 1.723-1.801 (m, 32-H₄), 2.362 (t, 2-H₂, J = 7.6 Hz), 2.466-2.906 (m, 6-H₂), 5.996-8.845 (m, Ar-H₂₅).

6.4.2.25 Darstellung des über einen Capronsäure-Spacer verknüpften Hexylfluoren-LBG-Hybrids 271



Exp.-Nr.: FH-204

Durchführung nach AAV 2

Einwaagen:

Capronsäure-Spacer-tragendes Dihexylfluoren **278**: 0.268 g (0.342 mmol, 1.0 Äq.)

Amino-LBG **206**: 0.248 g (0.381 mmol, 1.1 Äq.)

EDC-Hydrochlorid: 0.141 g (0.736 mmol, 2.1 Äq.)

HOBt: 94.0 mg (0.696 mmol, 2.0 Äq.)

DCM/THF (abs., 1:1): 20 ml

Säulenchromatographie: DCM/THF = 8:1 (Lyophilisierung aus Benzol)

Ausbeute: 0.230 g (0.163 mmol, 47 %) als farbloser Feststoff.

R_f (DCM/THF = 8:1) = 0.39

Smp.: 96.5-98.0 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ [ppm] = 0.679-0.764 (m, 56- H_4), 0.830 (t, 1- H_6 oder 60- H_6 , J = 7.4 Hz), 0.885 (t, 1- H_6 oder 60- H_6 , J = 7.0 Hz), 1.024-1.124 (m, 57,58- H_8), 1.147-1.212 (m, 2- H_4 oder 59- H_4), 1.260-1.315 (m, Alkyl- H_{60}), 1.345-1.502 (m, 17,27- H_6), 1.596-1.677 (m, 26,28- H_4), 1.756-1.865 (m, 21a- H_1 oder 21b- H_1 , 55- H_4), 1.901-1.993 (m, 21a- H_1 oder 21b- H_1), 2.065-2.272 (m, 20,25- H_4), 2.529-2.610 (m, 29- H_2), 3.085-3.178 (m, 18- H_4), 4.258-4.324 (m, 22- H_1), 6.896-6.974 (m, 37,45,50,54- H_5), 6.995-7.020 (m, 39,43- H_2), 7.020-7.119 (m, 31,32,35,52- H_{10} , NH), 7.154-7.230 (m, 36,53- H_6), 7.344-7.410 (m, 2xNH), 7.482-7.527 (m, 46,49- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ [ppm] = 14.41 (1-C, 60-C), 23.41 (2-C oder 59-C), 23.53 (2-C oder 59-C), 24.72 (56-C), 26.37 (26-C oder 28-C), 27.88, 27.98, 30.00, 30.08, 30.28, 30.34, 30.39 (Alkyl- CH_2), 30.64 (sehr breites überlagertes Signal), 30.73 (Alkyl- CH_2), 32.39 (26-C oder 28-C), 32.49, 32.85 (Alkyl- CH_2), 33.24 (20-C), 36.11 (29-C), 36.58 (25-C), 40.01 (18-C), 40.86 (55-C), 53.34 (22-C), 55.81 (41-C), 119.85 (46-C oder 49-C), 120.30 (46-C oder 49-C), 120.60 (45-C oder 50-C), 122.76 (45-C oder 50-C), 123.13 (37-C, 54-C), 124.10 (32-C), 124.51 (35-C, 52-C), 125.03 (39-C, 43-C), 129.78 (31-C), 129.85 (36-C, 53-C), 137.02 (47-C oder 48-C), 137.51 (47-C oder 48-C), 138.16 (30-C), 146.71 (33-C), 147.48 (38-C oder 44-C),

147.79 (38-C oder 44-C), 149.14 (51-C), 149.33 (34-C), 152.77 (40-C oder 42-C), 152.84 (40-C oder 42-C), 171.85 (23-C), 172.51 (19-C), 172.87 (24-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3294 (NH, st, Amid), 2918, 2850 (C-H, st, aliph.), 1636 (C=O, Amid).

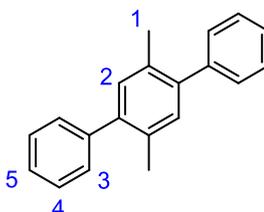
APCI-HR-MS: m/z = **ber.:** 1416.12966 ($\text{C}_{96}\text{H}_{143}\text{N}_5\text{O}_3$)
 gef.: 1416.13005

EA: **ber.:** **C:** 81.47 **H:** 10.18 **N:** 4.95
 gef.: **C:** 81.61 **H:** 10.08 **N:** 4.90

ORD ($c = 0.5$, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = -0.90^\circ$ $[\alpha]_{579} = -3.80^\circ$ $[\alpha]_{546} = -1.50^\circ$,
 $[\alpha]_{436} = -2.80^\circ$

6.4.3 Synthese von DPA-substituierten Indenofluorenen und kovalente Verknüpfung mit LBG

6.4.3.1 Darstellung von 2,5-Diphenyl-*para*-xylol 47



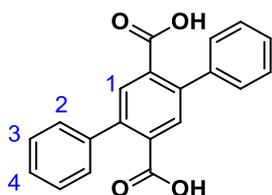
Exp.-Nr.: FH-86

Entsprechend einer Literaturvorschrift^[175] werden 15.0 g (56.9 mmol, 1.0 Äq.) 2,5-Dibrom-*para*-xylol, 15.3 g (125 mmol, 2.2 Äq.) Phenylboronsäure, 0.256 g (1.14 mmol, 2 mol-%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 g (284 mmol, 5.0 Äq.) Kaliumcarbonat und 36.6 g (114 mmol, 2.0 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid in einem Kolben unter Argonatmosphäre vorgelegt, mit 300 ml entgastem VE-Wasser versetzt und über Nacht bei einer Temperatur von 75 °C kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 300 ml Wasser verdünnt und dreimal mit jeweils 200 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus einem Toluol-Methanol-Gemisch (10:1) umkristallisiert, so dass das Produkt in Form feiner, farbloser Nadeln erhalten wird. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

Ausbeute: 12.6 g (48.6 mmol, 85 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 2.290 (s, 1- H_6), 7.169 (2- H_2), 7.319-7.476 (m, 3,4,5- H_{10}).

6.4.3.2 Darstellung von 2,5-Diphenylterephthalsäure 49



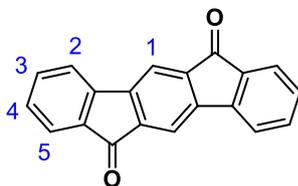
Exp.-Nr.: FH-89

Einer Literaturvorschrift^[175] folgend werden 12.0 g (46.4 mmol, 1.0 Äq.) 2,5-Diphenyl-*para*-xylol in 285 ml Pyridin gelöst und mit einer Lösung aus 34.5 g (218 mmol, 4.7 Äq.) in 30 ml Wasser versetzt, wonach für 2 h zum Rückfluss erhitzt wird. Anschließend werden dreimal 15.0 g (94.9 mmol, 2.0 Äq.) Kaliumpermanganat in 45 ml Wasser im Abstand von jeweils 30 Minuten zugegeben und über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf etwa 50 °C abgekühlt, über Celite filtriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Aktivkohle zum Sieden erhitzt und filtriert. Dann wird mit 100 ml 1 N Natronlauge versetzt und mehrmals mit je 200 ml Ethylacetat gewaschen, woraufhin das Produkt durch Ansäuern auf einen pH-Wert von 1 ausgefällt wird. Nach dem ausgiebigen Waschen mit Wasser und dem anschließenden Trocknen an der Lyophile wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die erhaltenen analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[370]

Ausbeute: 14.4 g (45.2 mmol, 97 %).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 7.361-7.502 (m, 2,3,4-H₁₀), 7.690 (s, 1-H₂).

6.4.3.3 Darstellung von Indeno[1,2-*b*]-6,12-dion 50



Exp.-Nr.: FH-91

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[175] werden 14.0 g (44.0 mmol, 1.0 Äq.) 2,5-Diphenylterephthalsäure in kleinen Portionen in 600 ml konz. Schwefelsäure gegeben und für 3 h bei RT gerührt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung dunkelgrün. Anschließend wird diese in 2 l Eiswasser gegossen, wobei sich ein purpurfarbener Niederschlag bildet.

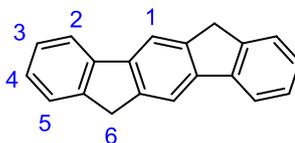
Dieser wird abfiltriert, ausgiebig mit Wasser und danach mit einer kleinen Menge an Methanol gewaschen, sowie für 30 Minuten im Luftstrom und im Anschluss über Nacht bei 100 °C getrocknet. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

Ausbeute: 11.5 g (40.8 mmol, 93 %).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 7.370 (dt, 4-H₂, J = 1.0 Hz, 7.5 Hz), 7.581 (dt, 3-H₂, J = 1.0 Hz, 7.3 Hz), 7.629 (d, 2-H₂, J = 7.5 Hz), 7.676 (d, 5-H₂, J = 7.3 Hz), 7.835 (s, 1-H₂).

EI-MS: m/z [%] = 282 (100, [M]⁺).

6.4.3.4 Darstellung von 6,12-Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 51



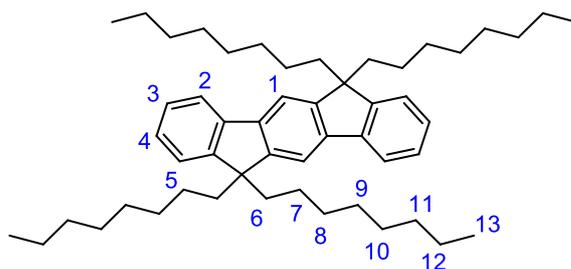
Exp.-Nr.: FH-93 / FH-106

Einer Literaturvorschrift^[175] folgend werden 3.50 g (12.4 mmol, 1.0 Äq.) zusammen mit 17.4 g (310 mmol, 25 Äq.) Kaliumhydroxid in 300 ml Diethylenglykol gelöst beziehungsweise suspendiert. Der Reaktionsmischung werden 18.9 ml (390 mmol, 31 Äq.) einer Hydrazin-Monohydrat-Lösung (64-65 wt-% in Wasser) hinzugefügt, wonach für 48 Stunden auf eine Temperatur von über 190 °C erhitzt wird. Anschließend wird die noch handwarme Reaktionsmischung in ein 1:1-Gemisch (v/v) aus Eis und konz. Salzsäure gegossen, der entstandene Feststoff abfiltriert und dieser ausgiebig mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100 °C wird das Produkt in Form eines blassgelben Pulvers erhalten.

Ausbeute: 2.87 g (11.3 mmol, 91 %).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 3.989 (s, 6-H₄), 7.302 (dt, 3-H₂, J = 1.0 Hz, 7.5 Hz), 7.366-7.412 (m, 4-H₂), 7.571 (d, 5-H₂, J = 7.2 Hz), 7.828 (d, 2-H₂, J = 7.5 Hz), 7.973 (s, 1-H₂).

6.4.3.5 Darstellung von Dioctyl-Indenofluoren 225



Exp.-Nr.: FH-96 / FH-107

Durchführung nach AAV 1

Einwaagen:

Indenofluoren: 2.50 g (9.83 mmol, 1.0 Äq.)

Octyliodid: 8.6 ml (47.2 mmol, 4.8 Äq.)

KOtBu: 6.62 g (59.0 mmol, 6.0 Äq.)

THF (abs.): 50 ml

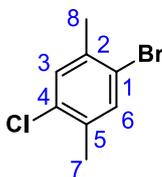
Umkristallisation: EtOH

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[222] überein.

Ausbeute: 6.10 g (8.68 mmol, 88 %) als orangefarbener, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.674 (m, 7-H₈), 0.804 (t, 13-H₁₂), 0.971-1.154 (m, 8,9,10,11-H₃₂), 1.177 (m, 12-H₈), 2.031 (m, 6-H₈), 7.268-7.311 (m, 3-H₂), 7.320-7.371 (m, 4,5-H₄), 7.627 (s, 1-H₂), 7.752 (m, 2-H₂).

6.4.3.6 Darstellung von 2-Brom-5-chlor-*para*-xylyl 256



Exp.-Nr.: FH-245

Gemäß einer Literaturvorschrift^[371] werden 14.0 g (99.6 mmol, 1.0 Äq.) 2-Chlor-*para*-xylyl zusammen mit einer Spatelspitze Iod in 100 ml abs. DCM gelöst und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Unter Lichtausschluss werden 5.4 ml (105 mmol, 1.1 Äq.) Brom zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 200 ml 10 wt-% Kalilauge abgebrochen, wonach die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert wird.

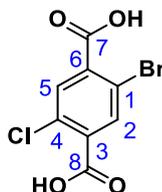
Die vereinigten DCM-Phasen werden je einmal mit Wasser und ges. Kochsalz-Lösung gewaschen, sowie über MgSO₄ getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, wodurch das Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden kann. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

Ausbeute: 14.5 g (65.9 mmol, 66 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.308 (s, 7-H₃), 2.330 (s, 8-H₃), 7.200 (s, 3-H₁), 7.385 (s, 6-H₁).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 19.30 (7-C), 22.23 (8-C), 122.42 (1-C), 130.78 (3-C), 133.06 (4-C), 134.09 (6-C), 135.08 (5-C), 136.69 (2-C).

6.4.3.7 Darstellung von 2-Brom-5-chlorterephthalsäure 241



Exp.-Nr.: FH-248

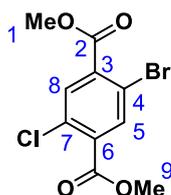
Entsprechend einer Literaturvorschrift^[371] werden 10.0 g (45.6 mmol, 1.0 Äq.) 2-Brom-5-chlor-*p*-xylol und 15.8 g (100 mmol, 2.2 Äq.) Kaliumpermanganat in 200 ml eines Wasser-*tert*-Butanol-Gemischs (1:1) gelöst und für 1 h zum Rückfluss erhitzt, wonach nochmals die gleiche Menge an Kaliumpermanganat zugefügt wird. Anschließend wird die Reaktionsmischung über Nacht zum Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Das Produkt wird durch vorsichtiges Ansäuern mit konz. Salzsäure ausgefällt, filtriert, mit Wasser gewaschen und an der Lyophile getrocknet. Es wird ein farbloses Pulver erhalten. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturdaten.

Ausbeute: 11.6 g (41.5 mmol, 91 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 8.856 (s, 5-H₁), 8.047 (2-H₁), 13.90 (bs, OH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 117.95 (1-C), 130.76 (4-C), 131.83 (5-C), 134.60 (3-C), 135.20 (2-C), 137.21 (6-C), 164.80 (8-C), 165.59 (7-C).

6.4.3.8 Darstellung von 2-Brom-5-chlorterephthalsäure-dimethylester 234



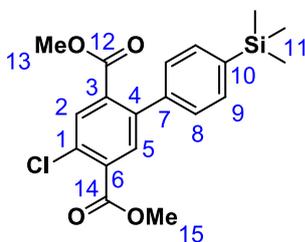
Exp.-Nr.: FH-250

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[371] werden 11.6 g (41.5 mmol, 1.0 Äq.) 2-Brom-5-chlorterephthalsäure zusammen mit 4.0 ml (75.0 mmol, 1.8 Äq.) konz. Schwefelsäure in Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung kristallisiert das Produkt in Form farbloser Nadeln aus. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

Ausbeute: 9.30 g (30.2 mmol, 73 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.956 (s, 1,10-H₆), 7.861 (s, 8-H₁), 8.100 (s, 5-H₁).

6.4.3.9 Darstellung von 2-Chlor-5-(4-Trimethylsilyl)phenylterephthalsäure-dimethylester 242



Exp.-Nr.: FH-255

Einer Literaturvorschrift^[371] folgend werden 5.00 g (16.3 mmol, 1.0 Äq.) 2-Brom-5-chlorterephthalsäure-dimethylester, 3.79 g (19.5 mmol, 1.2 Äq.) 4-(Trimethylsilyl)phenylboronsäure, sowie 0.377 g (0.325 mmol, 2 mol-%) Pd(PPh₃)₄ in einem Kolben vorgelegt, dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Dem werden 200 ml entgastes Toluol und 20 ml entgastes VE-Wasser zugegeben und über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 100 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase einmal mit 150 ml Ether extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, wonach das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wird. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/EE = 7:1), wodurch ein farbloses Öl erhalten wird. Dieses kristallisiert im Kühlfach und bildet farblose Kristalle.

Ausbeute: 5.30 g (14.1 mmol, 86 %).

Smp.: 69.5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 0.341 (s, 11- H_9), 3.707 (s, 13- H_3), 3.935 (s, 15- H_3), 7.315 (d, 8- H_2 , $J = 8.6$ Hz), 7.608 (d, 9- H_2 , $J = 8.3$ Hz), 7.854 (s, 5- H_1), 7.903 (s, 2- H_1).

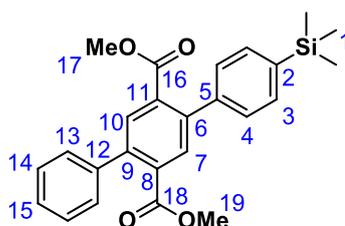
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = -0.99 (11-C), 52.76 (13-C), 52.99 (15-C), 127.97 (8-C), 132.42 (2-C), 132.63 (3-C oder 6-C), 132.81 (3-C oder 6-C), 133.70 (9-C), 133.96 (5-C), 134.85 (1-C), 139.93 (7-C), 140.65 (10-C), 141.26 (4-C), 165.51 (14-C), 167.23 (12-C).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = -3.69 (TMS).

EI-MS: m/z [%] = 376 (28, $[\text{M}]^+$), 361 (100, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 345 (9, $[\text{M}-\text{OMe}]^+$), 241 (8, $[\text{M}-\text{SiMe}_3-2\text{OMe}]^+$), 165 (18, $[\text{Fluoren}]^+$), 89 (30, $[\text{C}_7\text{H}_5]^+$).

EA:	ber.:	C: 60.55	H: 5.62	N: 0.00
	gef.:	C: 60.87	H: 5.84	N: 0.00

6.4.3.10 Darstellung von 2-(4-Trimethylsilyl)phenyl-5-phenylterephthalsäure-dimethylester 243



Exp.-Nr.: FH-262

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[340] werden 1.80 g (4.78 mmol, 1.0 Äq.) 2-Chlor-5-(4-Trimethylsilyl)phenylterephthalsäure-dimethylester, 0.699 g (5.73 mmol, 1.2 Äq.) Phenylboronsäure, 42.9 mg (0.191 mmol, 4 mol-%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.157 g (0.382 mmol, 8 mol-%) SPhos, sowie 2.03 g (9.55 mmol, 2.0 Äq.) Kaliumphosphat in einem Kolben vorgelegt, dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Dem werden 140 ml entgastes, abs. Toluol hinzugefügt, wonach die Reaktionsmischung über Nacht zum Rückfluss erhitzt wird.

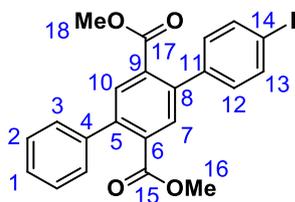
Nach dem Abkühlen wird über eine Kieselgel-Celite-Kombifritte filtriert und das Filtrat bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird zweimal aus Methanol umkristallisiert, wodurch das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 1.76 g (4.21 mmol, 88 %).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 0.324 (s, 1-H₉), 3.668 und 3.691 (s, 15-H₃, 17-H₃), 7.321-7.488 (m, 3,13,14,15-H₇), 7.605 (d, 4-H₂, $J = 8.4$ Hz), 7.810 (s, 7,10-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = -1.04 (1-C), 52.50 und 52.54 (17-C, 19-C), 128.06 (3-C, 15-C), 128.63 (13-C), 128.78 (14-C), 132.33 (7-C oder 10-C), 132.39 (7-C oder 10-C), 133.65 (4-C), 133.71 (8-C, 11-C), 140.31, 140.39, 140.62, 141.41 (C_{quart.}), 168.63 (16-C, 19-C).

6.4.3.11 Darstellung von 2-(4-Iodphenyl)-5-phenylterephthalsäure-dimethylester 244



Exp.-Nr.: FH-271

Einer Literaturvorschrift^[372] folgend werden 0.840 g (2.01 mmol, 1.0 Äq.) 2-(4-Trimethylsilyl)phenyl-5-phenylterephthalsäure-dimethylester unter SCHLENK-Bedingungen in 10 ml abs. DCM gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 2.0 ml (2.00 mmol, 1.0 Äq.) einer 1 M Iodchlorid-Lösung in DCM zugetropft und für 1 h gerührt, wonach die Reaktion durch die Zugabe von 10 ml einer ges. NaHSO₃-Lösung beendet wird. Nach der Trennung der Phasen wird die DCM-Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus einem Methanol-Toluol-Gemisch (20:1) umkristallisiert. Das Produkt wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.890 g (1.89 mmol, 94 %).

R_f (PE/EE = 9:1) = 0.24

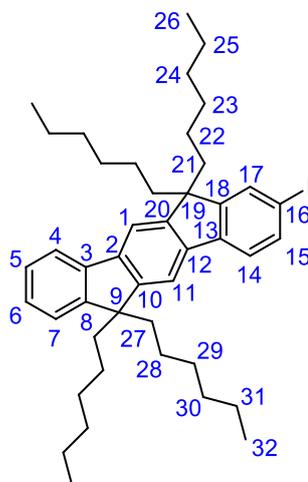
Smp.: 163.5 °C

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 3.664 (s, 16-oder 18-H₃), 3.693 (s, 16-oder 18-H₃), 7.125 (d, 12-H₂, J = 8.6 Hz), 7.346-7.380 (m, 2-H₂), 7.392-7.467 (m, 1,3-H₃), 7.765 (s, 7-H₁), 7.782 (d, 13-H₂, J = 8.6 Hz), 7.847 (s, 10-H₁).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 52.55 (16-C oder 18-C), 52.61 (16-C oder 18-C), 93.80 (14-C), 128.17 (1-C), 128.67 (2-C oder 3-C), 128.74 (2-C oder 3-C), 130.73 (12-C), 132.16 (10-C), 132.61 (10-C), 133.30 (9-C), 133.95 (6-C), 137.74 (13-C), 140.07 (11-C), 140.24 (4-C), 140.43 (8-C), 141.81 (5-C), 168.06 (17-C), 168.33 (15-C).

EA:	ber.:	C: 55.95	H: 3.63	N: 0.00
	gef.:	C: 55.83	H: 3.42	N: 0.00

6.4.3.12 Darstellung von 2-Iod-6,6,12,12-tetrahexylindenofluoren 246



Exp.-Nr.: FH-274 / FH-277

a) GRIGNARD-Reaktion des Diesters 244 zu dem tertiären Alkohol 245 (FH-274)

In Anlehnung an eine Arbeitskreisvorschrift^[222] werden 0.935 g (1.98 mmol, 1.0 Äq.) 2-(4-Iodphenyl)-5-phenylterephthalsäure-dimethylester zusammen mit 1.07 g (4.35 mmol, 2.2 Äq.) wasserfreiem Cer(III)-chlorid in 20 ml abs. THF gelöst bzw. suspendiert. Die Reaktionsmischung wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 12.3 ml (12.3 mmol, 6.2 Äq.) einer 1 M Hexylmagnesiumbromid-Lösung in THF versetzt. Es wird zunächst für 2 h bei dieser Temperatur und im Anschluss über Nacht bei RT gerührt. Danach wird für 45 Minuten zum Rückfluss erhitzt, wonach die Reaktion durch die Zugabe von 25 ml einer ges. Ammoniumchlorid-Lösung beendet wird. Die wässrige Phase wird mit 100 ml Wasser verdünnt, zweimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt, wodurch ein gelbes Öl erhalten wird, welches ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung eingesetzt wird.

b) FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung unter Bildung des Iodindenofluorens 246 (FH-277)

Das Rohprodukt aus a) wird vollständig in der folgenden Reaktion eingesetzt. Hierbei wird dieses zusammen mit 25 ml Eisessig und 1 ml konz. Salzsäure für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird mit 50 ml Wasser verdünnt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml DCM extrahiert. Die organische Phase wird zur Neutralisierung mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mittels Flash-Säulenchromatographie (PE) aufgereinigt.

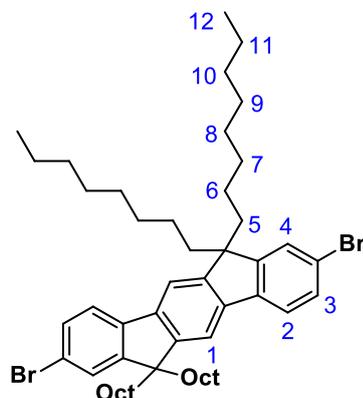
Ausbeute: 0.820 g (1.14 mmol, 91 %) über zwei Stufen.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 0.566-0.687 (m, 22,28-H₈), 0.696-0.776 (m, 26,32-H₁₂), 0.959-1.147 (m, 23,24,25,29,30,31-H₂₄), 1.962-2.097 (m, 21,27-H₈), 7.253-7.394 (m, 5,6,7,15-H₄), 7.621-7.770 (m, 1,4,11,14,17-H₃).

APCI-MS: ber.: 716.86 (C₄₄H₆₁I)
gef.: 716.38

EA: ber.: C: 73.27 H: 8.58 N: 0.00
gef.: C: 73.34 H: 8.45 N: 0.00

6.4.3.13 Darstellung von 2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraoctylindenofluoren 226



Exp.-Nr.: FH-112 / FH-121

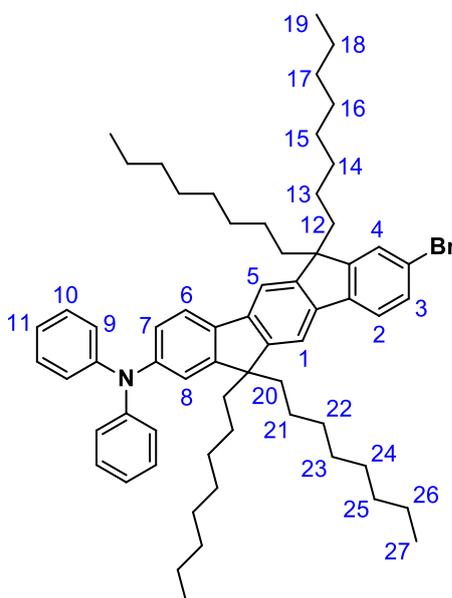
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[180] werden 2.50 g (3.56 mmol, 1.0 Äq.) Tetraoctylindenofluoren in 120 ml DCM gelöst und mit einer Spritze mit 0.45 ml (8.89 mmol, 2.5 Äq.) Brom versetzt. Die Reaktionslösung wird für 40 h bei RT gerührt, wonach 50 ml einer ges. NaHSO₃-Lösung zugegeben werden. Nach der Phasenseparation wird die organische Phase mit ges. Kochsalz-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert, wodurch das Produkt in Form eines farblosen, kristallinen Feststoff erhalten wird. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[373]

Ausbeute: 2.95 g (3.43 mmol, 96 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.516-0.695 (m, 6-H₈), 0.792 (t, 12-H₁₂, J = 6.8 Hz), 0.928-1.223 (m, Alkyl-H₄₀), 1.888-2.071 (m, 5-H₈), 7.436-7.489 (m, 3,4-H₄), 7.548 (s, 1-H₂), 7.592 (d, 2-H₂, J = 8.6 Hz).

6.4.3.14 Darstellung von 2-Brom-8-(*N*-diphenylamino)-6,6,12,12-tetraoctylindeno[1,2-b]fluoren 228



Exp.-Nr.: FH-155 / FH-168 / FH-199

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraoctylindeno[1,2-b]fluoren: 5.30 g (6.16 mmol, 1.0 Äq.)

Diphenylamin: 0.781 g (4.62 mmol, 0.75 Äq.)

Pd(dba)₂: 70.7 mg (0.123 mmol, 2 mol-%)

Ligand XPhos: 118 mg (0.246 mmol, 4 mol-%)

NaOtBu: 1.18 g (12.3 mmol, 2.0 Äq.)

Toluol (abs.): 50 ml

Säulenchromatographie: PE

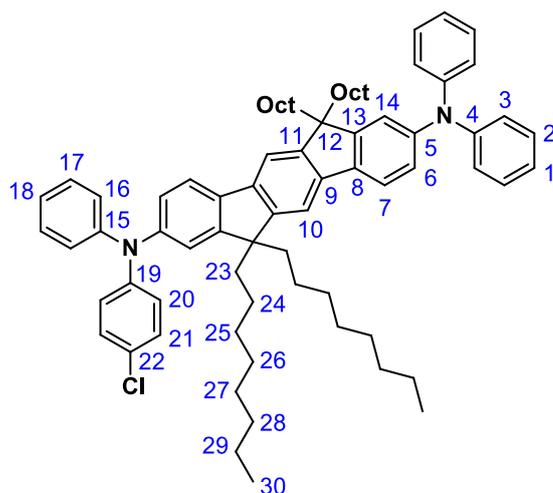
Die analytischen Daten entsprechen den Literaturdaten.^[374]

Ausbeute: 1.90 g (2.00 mmol, 33 %, 43 % bzgl. DPA) als blassgelbes Öl.

R_f (PE) = 0.28

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 0.574-0.737 (m, 13,21- H_8), 0.750-0.844 (m, 19,27- H_{12}), 1.847-2.077 (m, 12,20- H_8), 6.971-7.055 (m, 7,11- H_3), 7.104 (d, 9- H_4 , $J = 8.4$ Hz), 7.139 (d, 8- H_1 , $J = 1.8$ Hz), 7.218-7.279 (m, 10- H_4), 7.460 (dd, 3- H_1 , $J = 1.8$ Hz, 8.9 Hz), 7.488 (d, 4- H_1 , $J = 1.8$ Hz), 7.560-7.643 (m, 1,2,5,6- H_4).

6.4.3.15 Darstellung des Chlorid-substituierten unsymmetrischen DPA-Octylindenofluorens 279



Exp.-Nr.: FH-209

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

2-Brom-8-(*N*-diphenylamino)-6,6,12,12-tetraoctylindenofluoren: 1.10 g (1.16 mmol, 1.0 Äq.)

4-Chlordiphenylamin: 0.260 g (1.28 mmol, 1.1 Äq.)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$: 52.0 mg (0.232 mmol, 20 mol-%)

Ligand $\text{P}(t\text{Bu})_3$: 695 μl (0.695 mmol, 60 mol-%, 1 M in Toluol)

NaOtBu : 0.145 g (1.51 mmol, 1.3 Äq.)

Toluol (abs.): 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 100:1

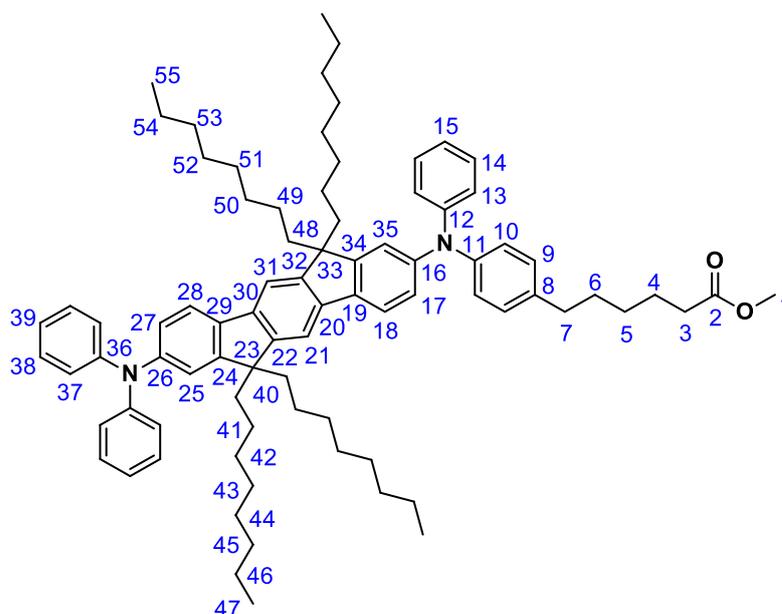
Ausbeute: 0.700 g (0.653 mmol, 56 %) als blassgelber Feststoff.

R_f (PE/EE = 100:1) = 0.07

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 0.616-0.744 (m, 24-H₈), 0.822 (t, 30-H₁₂, J = 7.1 Hz), 1.009-1.224 (m, Alkyl-H₄₀), 1.861-2.006 (m, 23-H₈), 6.971-7.061 (m, 1,6,18,20-H₇), 7.078-7.151 (m, 3,14,16-H₈), 7.197 (d, 21-H₂, J = 8.8 Hz), 7.229-7.291 (m, 2,17-H₆), 7.559 (s, 10-H₂), 7.589-7.652 (m, 7-H₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 14.32 (30-C), 23.06 (29-C), 24.30 (24-C), 29.63 (26-C oder 27-C), 29.75 (26-C oder 27-C), 30.38 (25-C), 32.28 (28-C), 40.89 (23-C), 55.24 (12-C), 120.21, 120.34, 120.41, 122.78, 123.25, 124.04, 124.25, 124.80 (Ar-CH), 127.06 (22-C), 129.49 (17-C), 129.55 (2-C), 129.68 (21-C), 140.40 (8-C), 146.71 (9-C), 147.23 (5-C), 147.33 (19-C), 148.56 (4-C, 15-C), 150.59 (11-C), 153.00 (13-C).

6.4.3.16 Darstellung des Capronsäuremethylester-funktionalisierten Diocetyl-indenofluorens **280**



Exp.-Nr.: FH-212

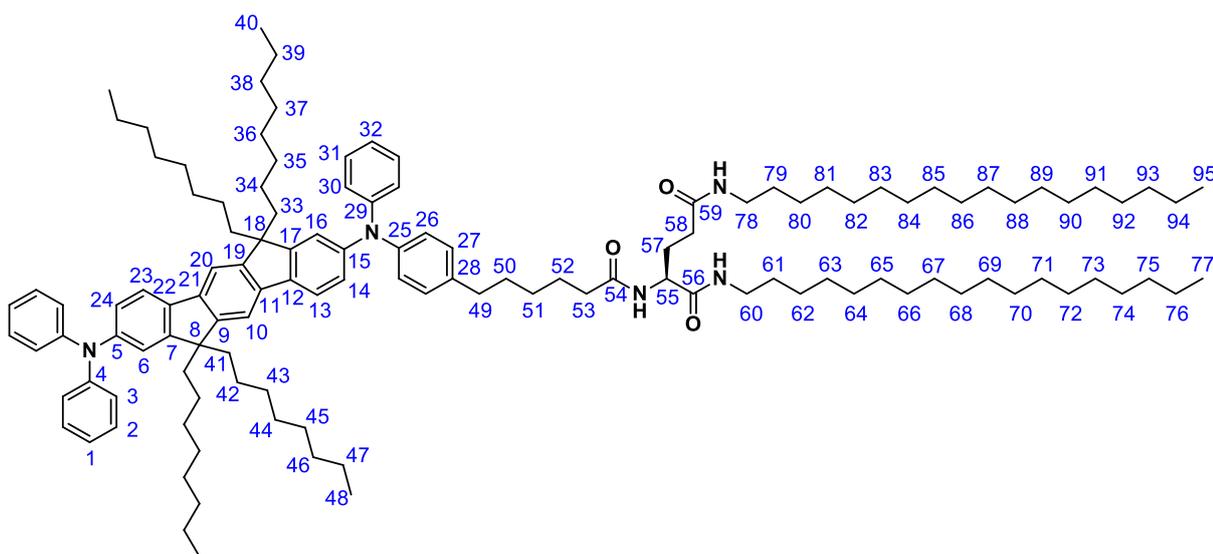
Nach einer Literaturvorschrift^[317] werden 0.580 g (0.541 mmol, 1.0 Äq.) des Chlor-DPA-Indenofluorens **279**, 0.190 g (0.805 mmol, 1.5 Äq.) Kalium(6-methoxy-6-oxohexyl)-trifluorborat **275**, 7.0 mg (0.031 mmol, 6 mol-%) Pd(OAc)₂, 29.0 mg (0.062 mmol, 12 mol-%) RuPhos, sowie 0.248 g (1.79 mmol, 3.3 Äq.) Kaliumcarbonat in 11 ml eines Toluol-Wasser-Gemischs (10:1) gelöst und für 24 h bei einer Temperatur von 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung über eine Kieselgel-Fritte filtriert und danach bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird via Flash-Säulenchromatographie (PE/EE = 11:1) aufgereinigt, wodurch das Produkt als blassgelber Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0.516 g (0.443 mmol, 82 %).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 0.630-0.736 (m, 41,49-H₈), 0.822 (t, 47,54-H₁₂, $J = 7.2$ Hz), 0.983-1.251 (m, Alkyl-H₄₂), 1.358-1.434 (m, 6-H₂), 1.598-1.710 (m, 4,5-H₄), 1.851-2.005 (m, 40,48-H₈), 2.315 (t, 3-H₂, $J = 7.6$ Hz), 3.643 (s, 1-H₃), 6.745-7.812 (m, Ar-H₂₇).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 14.27 (47-C, 55-C), 23.06 (46-C, 54-C), 24.33 (41-C, 49-C), 25.27 (5-C), 29.32 (6-C), 29.66, 29.76, 30.40, 32.27 (Alkyl-CH₂), 34.37 (3-C), 35.51 (23-C, 33-C), 40.92 (40-C, 48-C), 51.66 (1-C), 116.83 (21-C, 31-C), 119.82 (18-C, 28-C), 120.24, 123.77, 123.89, 124.21, 129.48, 129.53 (Ar-CH), 140.48, 147.11 (Ar-C_{quart.}), 152.95 (25-C, 35-C), 174.39 (2-C).

6.4.3.17 Darstellung des über einen Capronsäure-Spacer verknüpften Octylindeno-fluoren-LBG-Hybrids **282**



Exp.-Nr.: FH-213 / FH-215

a) Verseifung des Methylesters **280** (FH-213)

Entsprechend einer Literaturvorschrift^[368] werden 0.500 g (0.429 mmol, 1.0 Äq.) des Methylesters **280** in 12.0 ml abs. DCM gelöst, mit 4.0 ml einer 2 M methanolischen Natronlauge (8.00 mmol, 68 Äq.) versetzt und kräftig gerührt. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h kann der vollständige Umsatz festgestellt werden. Dann wird die Reaktionslösung mit halbkonz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 3-4 eingestellt und mit 100 ml DCM extrahiert. Die DCM-Phase wird anschließend noch zweimal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Rohprodukt wird direkt weiter in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

b) EDC-vermittelte Kupplung der Carbonsäure mit Amino-LBG **206** (FH-215)

Durchführung nach AAV 2

Einwaagen:

Carbonsäure aus **a**): 0.440 g (0.382 mmol, 1.0 Äq.)

Amino-LBG **206**: 0.373 g (0.573 mmol, 1.5 Äq.)

EDC-Hydrochlorid: 0.220 g (1.15 mmol, 3.0 Äq.)

HOBt: 0.155 g (1.15 mmol, 3.0 Äq.)

DCM/THF (abs., 3:2): 25 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 1:2 (Lyophilisierung aus Benzol)

Ausbeute: 0.440 g (0.247 mmol, 65 %) als farbloser Feststoff.

R_f (PE/EE = 1:2) = 0.30

Smp.: 87.0-88.0 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 0.620-0.745 (m, 34,42- H_8), 0.819 (t, 77,95- H_{12} , $J = 7.0$ Hz), 0.880 (t, 40,48- H_6 , $J = 6.9$ Hz), 1.003-1.336 (m, Alkyl- H_{102}), 1.362-1.440 (m, Alkyl- H_2), 1.443-1.515 (m, 61,79- H_4), 1.605-1.702 (m, Alkyl- H_4), 1.847-2.041 (Alkyl- H_{10}), 2.219 (t, 53- H_2 , $J = 7.7$ Hz), 2.582 (t, 49- H_2 , $J = 7.7$ Hz), 3.169-3.241 (m, 60,78- H_4), 4.258-4.320 (m, 55- H_1), 5.932 (bt, NH), 6.680 (bt, NH), 6.942-7.040 (m, 3,26,30- H_8), 7.052-7.126 (m, Ar- H_9), 7.133 (d, NH), 7.199-7.273 (m, Ar- H_6), 7.539 (s, 10- H_1 oder 20- H_1), 7.544 (s, 10- H_1 oder 20- H_1), 7.591 (t, Ar- H_2 , $J = 8.1$ Hz).

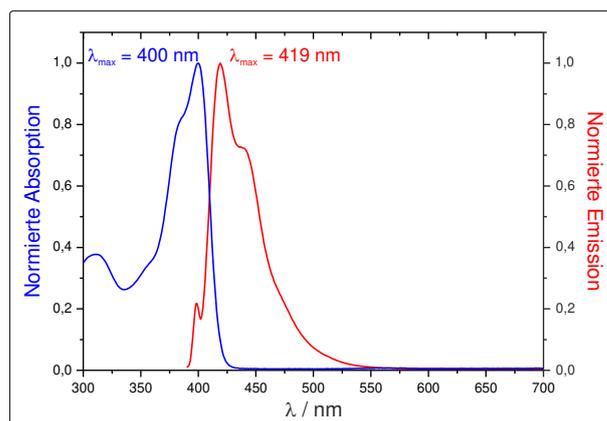
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 14.31 (Alkyl- CH_3), 23.07, 23.13, 24.34, 25.96, 27.36, 27.41, 29.27, 29.53, 29.76, 30.04, 30.15, 30.40, 32.29, 33.26 (Alkyl- CH_2), 35.60 (49-C), 36.94 (53-C), 39.88 (60-C oder 78-C), 40.15 (60-C oder 78-C), 40.91 (CH_2), 53.27 (55-C), 55.82 (8-C oder 18-C), 113.72 (10-C oder 20-C), 113.79 (10-C oder 13-C), 119.83, 120.25, 122.36, 122.74, 123.62, 124.03, 124.19, 124.49, 129.48, 129.53 (Ar-CH), 147.13, 147.36, 148.57, 150.53, 150.58, 152.67, 152.89, 152.94 (Ar- C_{quart}), 171.47 (C=O), 173.18 (C=O), 173.65 (C=O).

APCI-HR-MS: $m/z =$ **ber.:** 1784.4727 ($\text{C}_{123}\text{H}_{187}\text{N}_5\text{O}_3$)
 gef.: 1784.4740

EA:	ber.:	C: 82.82	H: 10.57	N: 3.93
	gef.:	C: 82.64	H: 10.59	N: 3.75

ORD ($c = 1.0$, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = -1.25^\circ$ $[\alpha]_{579} = -2.65^\circ$ $[\alpha]_{546} = -1.65^\circ$
 $[\alpha]_{436} = -3.05^\circ$

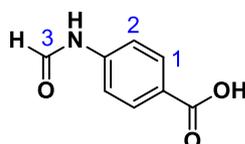
UV-Vis / PL (DCM, RT):



6.5 Synthese der Verbindungen aus Teil B: Polyisonitrile

6.5.1 Synthese des Hexylbromid-substituierten Formamid / Isonitril-Bausteins 305 / 306 als gemeinsame Vorläufer der Monomersynthese

6.5.1.1 Darstellung von 4-Formamidobenzoesäure 304



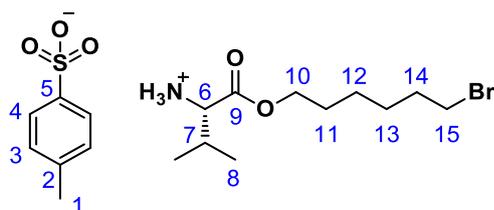
Exp.-Nr.: FH-315

In einem dicht verschlossenen Glaskolben werden 22.2 g (162 mmol, 1.0 Äq.) 4-Aminobenzoesäure zusammen mit 82.5 ml (2.19 mol, 15 Äq.) Ameisensäure für 24 h bei einer Temperatur von 70 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 30 Minuten im Eisbad gekühlt. Das Produkt wird abfiltriert, nacheinander mit Wasser, 1 M Salzsäure, nochmals Wasser und Ether gewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum wird ein farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[375]

Ausbeute: 26.5 g (160 mmol, 99 %).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 7.289 (d, 2-H_{0.52,cis}), 7.692 (d, 2-H_{1.48,trans}), 7.881 (d, 1-H_{0.52,cis}), 7.909 (d, 1-H_{1.48,trans}), 10.40 (d, 3-H_{0.26,cis}), 10.46 (s, 3-H_{0.74,trans}), 12.706 (bs, OH).

6.5.1.2 Darstellung von L-Valin-(6-bromhexyl)ester-Hydrosylat 303



Exp.-Nr.: FH-384

Es werden 10.0 g (85.4 mmol, 1.0 Äq.) L-Valin, 17.9 g (93.9 mmol, 1.1 Äq.) *para*-Toluolsulfonsäure, sowie 14.7 g (81.1 mmol, 1.0 Äq.) 6-Bromhexanol in 300 ml Toluol an einem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet.

Beim Abkühlen der Reaktionslösung kristallisiert das Produkt als farbloser Feststoff aus, welcher abfiltriert und getrocknet wird.

Ausbeute: 34.7 g (76.7 mmol, 90 %).

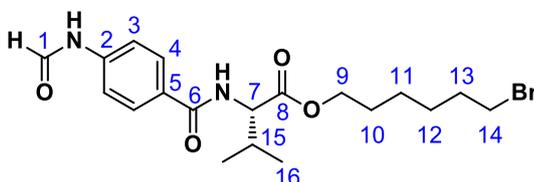
Smp.: 127.0-129.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.921 (d, 8A-H₃ oder 8B-H₃, J = 6.9 Hz), 0.943 (d, 8A-H₃ oder 8B-H₃, J = 6.9 Hz), 1.239-1.317 (m, 13-H₂), 1.326-1.407 (m, 12-H₂), 1.516-1.592 (m, 14-H₂), 1.738-1.814 (m, 11-H₂), 2.142-2.227 (m, 7-H₁), 2.346 (s, 1-H₃), 3.340 (t, 15-H₂, J = 7.0 Hz), 3.798-3.861 (m, 6-H₁), 3.989-4.086 (m, 10-H₂), 7.137 (d, 3-H₂, J = 7.9 Hz), 7.752 (d, 4-H₂, J = 8.2 Hz), 8.143 (bd, NH₃, J = 4.9 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 17.60, 18.50 (8A-C, 8B-C), 21.45 (1-C), 25.04 (13-C), 27.75 (12-C), 28.23 (14-C), 29.77 (7-C), 32.61 (11-C), 33.76 (15-C), 58.52 (6-C), 66.00 (10-C), 126.27 (4-C), 128.85 (3-C), 140.32 (2-C), 141.73 (5-C), 168.75 (9-C).

ORD (c = 1.0, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +5.52^\circ$ $[\alpha]_{579} = +3.72^\circ$ $[\alpha]_{546} = +6.63^\circ$
 $[\alpha]_{436} = +15.1^\circ$ $[\alpha]_{405} = +19.0^\circ$

6.5.1.3 Darstellung des Formamid-Bausteins 305



Exp.-Nr.: FH-317 / FH-385

Durchführung nach AAV 2

Einwaagen:

Formamidobenzoesäure **304**: 6.00 g (36.3 mmol, 1.0 Äq.)

L-Valin-(6-bromhexyl)ester-Hydrotosylat **303**: 16.4 g (36.3 mmol, 1.0 Äq.)

EDC-Hydrochlorid: 8.36 g (43.6 mmol, 1.2 Äq.)

N,N-Dimethylaminopyridin: 0.510 g (3.63 mmol, 0.1 Äq.)

N-Methylmorpholin: 8.0 ml (72.7 mmol, 2.0 Äq.)

DCM: 250 ml

Umkristallisation: PE/DCM = 1:1

Ausbeute: 13.6 g (31.8 mmol, 88 %) als farbloser Feststoff.

Smp.: 139.0-140.0 °C

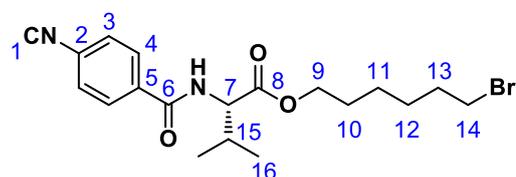
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.991 (d, 16a-H₃ oder 16b-H₃, J = 6.7 Hz), 1.011 (d, 16A-H₃ oder 16B-H₃, J = 6.7 Hz), 1.350-1.509 (m, 11,12-H₄), 1.633-1.722 (m, 13-H₂), 1.806-1.885 (m, 10-H₂), 2.213-2.319 (m, 15-H₁), 3.385 (t, 14-H₂, J = 6.7 Hz), 4.118-4.217 (m, 9-H₂), 4.695-4.754 (m, 7-H₁), 6.644-6.731 (m, NH), 7.138 (d, 4-H_{0.72}, J = 8.3 Hz), 7.633 (d, 4-H_{1.28}, J = 8.3 Hz), 7.736-7.827 (m, 3-H₂), 8.154 (bs, NH_{0.64}, HCNH-*cis*), 8.382 (s, 1-H_{0.64}, HCNH-*cis*), 8.466 (d, NH_{0.36}, HCNH-*trans*, J = 11.3 Hz), 8.791 (d, 1-H_{0.36}, HCNH-*trans*, J = 11.2 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 18.09, 19.17 (16a-C, 16b-C), 25.21 (11-C oder 12-C), 27.85 (11-C oder 12-C), 28.56 (13-C), 31.67 (15-C), 32.66 (10-C), 33.73 (14-C), 57.78 (7-C), 65.42 (9-C), 117.70 (4-*C_{trans}*), 119.64 (4-*C_{cis}*), 128.32 (3-*C_{cis}*), 129.13 (3-*C_{trans}*), 129.93 (5-*C_{cis}*), 130.54 (5-*C_{trans}*), 140.12 (2-*C_{trans}*), 140.39 (2-*C_{cis}*), 159.30 (1-*C_{trans}*), 161.98 (1-*C_{cis}*), 166.47 (6-*C_{trans}*), 166.84 (6-*C_{cis}*), 172.42 (8-C).

EA:	ber.:	C: 53.40	H: 6.37	N: 6.56
	gef.:	C: 53.72	H: 6.60	N: 6.55

ORD (c = 1.0, DCM, 20.0 °C):	$[\alpha]_{589} = +35.4^\circ$	$[\alpha]_{579} = +36.3^\circ$	$[\alpha]_{546} = +43.7^\circ$
	$[\alpha]_{436} = +84.0^\circ$	$[\alpha]_{405} = +106.7^\circ$	$[\alpha]_{365} = +163.0^\circ$

6.5.1.4 Darstellung des Isonitril-Bausteins 306



Exp.-Nr.: FH-381 / FH-385

Durchführung nach AAV 7

Einwaagen:

Formamid-Baustein **305**: 3.00 g (7.02 mmol, 1.0 Äq.)

POCl₃: 2.87 g (18.7 mmol, 2.7 Äq.)

Triethylamin: 5.68 g (56.2 mmol, 8.0 Äq.)

DCM (abs.): 40 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 2:1

Ausbeute: 2.60 g (6.35 mmol, 90 %) als braunes Öl.

R_f (PE/EE = 2:1) = 0.49

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 0.921-1.017 (m, 16- H_6), 1.366-1.504 (m, 11,12- H_4), 1.652-1.719 (m, 13- H_2), 1.822-1.892 (m, 10- H_2), 2.219-2.312 (m, 15- H_1), 3.418 (t, 14- H_2 , $J = 6.7$ Hz), 4.113-4.211 (m, 9- H_2), 4.651-4.701 (m, 7- H_1), 6.681 (bd, NH, $J = 9.3$ Hz), 7.464 (d, 3- H_2 , $J = 8.8$ Hz), 7.834 (d, 4- H_2 , $J = 8.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 18.18, 19.22 (16a-C, 16b-C), 25.51 (11-C oder 12-C), 28.12 (11-C oder 12-C), 28.80 (13-C), 31.92 (15-C), 33.06 (10-C), 34.27 (14-C), 58.22 (7-C), 65.74 (9-C), 127.05 (3-C), 128.78 (4-C), 135.60 (5-C), 165.88 (6-C), 167.37 (1-C), 172.26 (8-C).

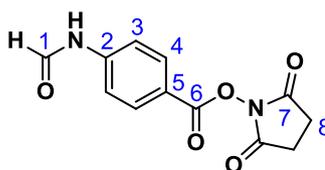
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3291 (NH, st, Amid), C-H, st, aliph.), 2124 ($-\text{N}\equiv\text{C}$), 1730 (C=O, Ester), 1638 (C=O, Amid), 1606 (ArC-H).

EI-MS: m/z [%] = 410, 408 (1, $[\text{M}]^+$), 366 (22, $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{NC}]^+$), 201 (100, $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}]^+$), 130 (62, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}]^+$).

EA:	ber.:	C: 55.75	H: 6.16	N: 6.84
	gef.:	C: 56.17	H: 6.24	N: 7.12

6.5.2 Synthese des Oxetan-funktionalisierten Isonitril-Monomers 340

6.5.2.1 Darstellung des 4-Formamidobenzoessäure-Hydroxysuccinimidaktivesters 336



Exp.-Nr.: FH-344

Durchführung nach AAV 2

Einwaagen:

Formamidobenzoessäure **304**: 9.52 g (57.6 mmol, 1.0 Äq.)

N-Hydroxysuccinimid: 7.29 g (63.4 mmol, 1.1 Äq.)

EDC-Hydrochlorid: 11.0 g (57.6 mmol, 1.0 Äq.)

Triethylamin: 24.0 ml (0.173 mmol, 3.0 Äq.)

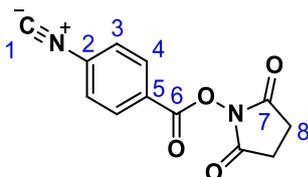
THF: 350 ml

Ausbeute: 7.98 g (30.4 mmol, 53 %) als farbloser Feststoff.

R_f (PE/EE = 1:5) = 0.33

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 2.950 (s, 8- H_4), 7.503 (d, 3- $\text{H}_{0,4}$, J = 8.4 Hz), 7.912 (d, 3- $\text{H}_{1,6}$, J = 8.0 Hz), 8.060-8.146 (m, 4- H_2), 8.482 (s, 1- $\text{H}_{0,75}$), 9.058-9.157 (m, 1- $\text{H}_{0,24}$), 9.508-9.850 (m, NH).

6.5.2.2 Darstellung von 4-Isocyanobenzoesäure-Hydroxysuccinimidaktivester **337**



Exp.-Nr.: FH-354

Durchführung nach AAV 7

Einwaagen:

4-Formamidobenzoesäure-Hydroxysuccinimidaktiv-esters **336**: 4.00 g (15.3 mmol, 1.0 Äq.)

POCl_3 : 3.8 ml (41.0 mmol, 2.7 Äq.)

Triethylamin: 17.0 ml (122 mmol, 8.0 Äq.)

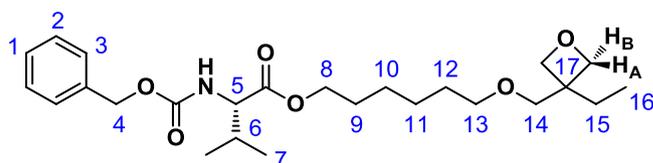
DCM (abs.): 120 ml

Ausbeute: 3.73 g (15.3 mmol, > 99 %) als hellbrauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 2.914 (s, 8- H_4), 7.523 (d, 3- H_2 , J = 8.4 Hz), 8.180 (d, 4- H_2 , J = 8.5 Hz).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2122 ($-\text{N}=\text{C}$), 1769 ($\text{C}=\text{O}$, Succinimid), 1729 ($\text{C}=\text{O}$, Ester), 1604 (ArC-H).

6.5.2.3 Darstellung von Cbz-L-Valin-[6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl]-ester



Exp.-Nr.: FH-CF-004

Es werden 9.90 g (39.4 mmol, 1.1 Äq.) Cbz-L-Valin zusammen mit 17.5 g (53.7 mmol, 1.5 Äq.) Cäsiumcarbonat in 200 ml DMF für 30 Minuten bei RT gerührt. Dem werden 10.0 g

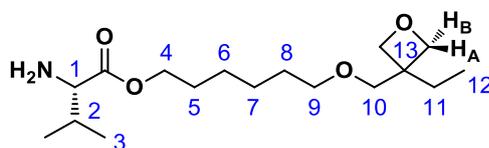
(35.8 mmol, 1.0 Äq.) 3-(((6-Bromhexyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan in 35 ml DMF hinzugefügt, wonach die Suspension über Nacht bei RT kräftig gerührt wird. Die Feststoffe werden abfiltriert, woraufhin das Filtrat bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit wird. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen und sukzessive mit einer ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, wodurch das Produkt als klare, farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Ausbeute: 12.2 g (27.2 mmol, 76 %).

R_f (PE/EE = 1:2) = 0.35

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.857 (m, 7-H₆), 0.942 (d, 16-H₃, J = 7.5 Hz), 1.357 (m, 10,11-H₄), 1.583 (m, 9,12-H₄), 1.708 (q, 15-H₂, J = 7.5 Hz), 2.154 (m, 6-H₁), 3.421 (m, 13-H₂), 3.490 (s, 14-H₂), 4.098 (t, 8-H₂), 4.258 (m, 5-H₁), 4.357 (d, 17A-H₂ oder 17B-H₂, J = 6.0 Hz), 4.422 (d, 17A-H₂ oder 17B-H₂, J = 6.0 Hz), 5.093 (s, 4-H₂), 7.250-7.340 (m, 1,2,3-H₅).

6.5.2.4 Darstellung von L-Valin-[6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl]ester **339**



Exp.-Nr.: FH-CF-007

Durchführung nach AAV 6

Einwaagen:

Cbz-L-Valin-[6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl]ester: 12.2 g (27.3 mmol, 1.0 Äq.)

Pd/C (10 %): 2.00 g (1.88 mmol Pd, 7 mol-%)

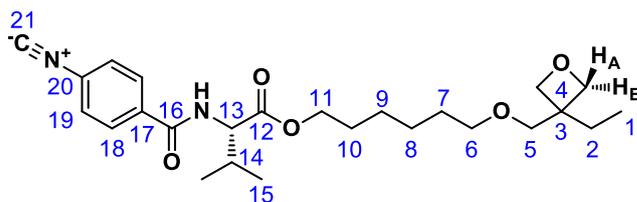
Ethanol: 60 ml

Ausbeute: 8.61 g (27.2 mmol, > 99 %) als farbloser Feststoff.

R_f (PE/EE = 1:2) = 0.40

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.879 (m, 3-H₆), 0.957 (d, 12-H₃, J = 7.5 Hz), 1.358 (m, 6,7-H₄), 1.598 (m, 5,8-H₄), 1.711 (q, 11-H₂, J = 7.5 Hz), 1.988 (m, 2-H₁), 3.287 (d, 1-H₁, J = 5.1 Hz), 3.424 (t, 9-H₂, J = 7.2 Hz), 3.492 (s, 10-H₂), 4.098 (m, 4-H₂), 4.345 (d, 13A-H₂ oder 13B-H₂, J = 6.0 Hz), 4.421 (d, 13A-H₂ oder 13B-H₂, J = 6.0 Hz).

6.5.2.5 Darstellung des Oxetan-funktionalisierten Isonitril-Monomers 340



Exp.-Nr.: FH-356

Unter SCHLENK-Bedingungen werden 1.47 g (6.02 mmol, 1.0 Äq.) 4-Isocyanobenzoesäure-Hydroxysuccinimidaktivester **337** in 80 ml abs. DCM gelöst und mit 1.8 ml (12.7 mmol, 2.0 Äq.) frisch destilliertem Triethylamin versetzt. Dem werden 2.00 g (6.34 mmol, 1.0 Äq.) L-Valin-[6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl]ester **339** mit einer Spritze zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt, wonach der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EE = 1:1) aufgereinigt wird. Das Produkt wird als hellbraunes, klares Öl erhalten.

Ausbeute: 1.74 g (3.91 mmol, 62 %).

R_f (PE/EE = 1:1) = 0.35

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): δ [ppm] = 0.874 (t, 1-H₃, J = 7.6 Hz), 0.987 (d, 15a-H₃ oder 15b-H₃, J = 6.9 Hz), 1.003 (d, 15a-H₃ oder 15b-H₃, J = 6.9 Hz), 1.371-1.426 (m, 8-H₂ und 9-H₂), 1.549-1.605 (m, 7-H₂), 1.645-1.692 (m, 10-H₂), 1.715 (q, 2-H₂, J = 7.5 Hz), 2.219-2.318 (m, 14-H₁), 3.447 (t, 6-H₂, J = 6.2 Hz), 3.489 (s, 5-H₂), 4.109-4.213 (m, 11-H₂), 4.307 (dd, 4A-H₂ oder 4B-H₂, J = 1.7 Hz, 6.9 Hz), 4.396 (dd, 4A-H₂ oder 4B-H₂, J = 1.8 Hz, 5.8 Hz), 4.674 (dd, 13-H₁, J = 5.0 Hz, 8.1 Hz), 6.669 (bd, NH, J = 8.4 Hz), 7.472 (d, 18-H₂, J = 8.3 Hz), 7.837 (d, 19-H₂, J = 8.3 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 300 K): δ [ppm] = 8.37 (1-C), 18.08 und 19.18 (15A-C, 15B-C), 26.16 (8-C oder 9-C), 26.23 (8-C oder 9-C), 27.31 (2-C), 28.98 (10-C), 30.01 (7-C); 31.96 (14-C), 43.79 (3-C), 58.24 (13-C), 65.87 (11-C), 71.66 (6-C), 73.78 (5-C), 78.60 (4-C), 127.08 (18-C), 128.69 (19-C), 129.32 (17-C), 135.69 (20-C), 165.89 (21-C), 167.42 (16-C), 172.34 (12-C).

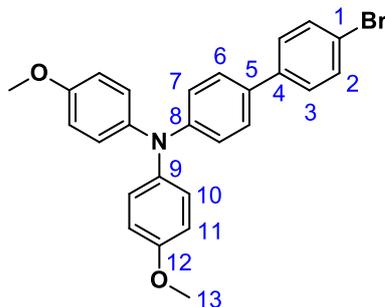
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962, 2936, 2865 (C-H st, Aryl und Alkyl), 2122 (-N \equiv C), 980 (C-O-C, Oxetan, as, st).

APCI-HR-MS: m/z = **ber.:** 445.2697 ($\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$)
 gef.: 445.2693

ORD (c = 1.0, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +22.9^\circ$ $[\alpha]_{579} = +22.5^\circ$ $[\alpha]_{546} = +27.4^\circ$
 $[\alpha]_{436} = +46.1^\circ$ $[\alpha]_{405} = +57.8^\circ$

6.5.3 Synthese der TPD-funktionalisierten Isonitril-Monomere

6.5.3.1 Synthese von 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dimethoxytriphenylamin 310



Exp.-Nr.: FH-389

Durchführung nach AAV 5

Einwaagen:

4-Brom-4'-iodbiphenyl: 8.50 g (23.7 mmol, 1.0 Äq.)

4,4'-Dimethoxydiphenylamin: 5.70 g (24.9 mmol, 1.1 Äq.)

Cu(PPh₃)₃Br: 2.20 g (2.37 mmol, 10 mol-%)

Phenanthrolin: 0.427 g (2.37 mmol, 10 mol-%)

KOtBu: 5.37 g (47.8 mmol, 2.0 Äq.)

Dioxan (abs.): 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 9:1

Ausbeute: 7.74 g (16.8 mmol, 71 %) als blassgelber Feststoff.

R_f (PE/EE = 9:1) = 0.38

Smp.: 45.0-47.5 °C

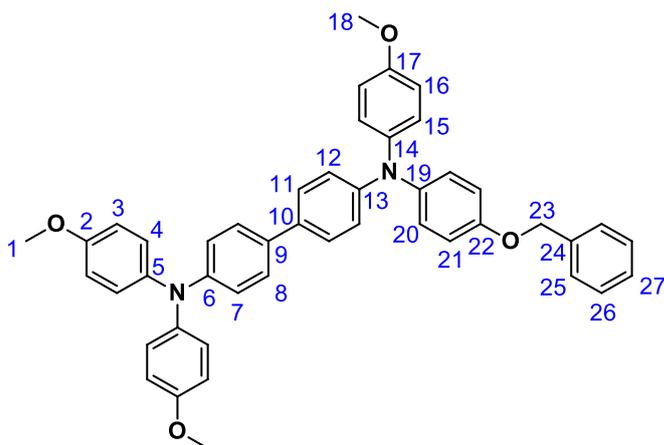
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 3.727 (s, 13-H₆), 6.813 (d, 7-H₂, J = 9.0 Hz), 6.895 (d, 11-H₄, J = 9.0 Hz), 7.023 (d, 10-H₄, J = 9.0 Hz), 7.450 (d, 6-H₂, J = 8.8 Hz), 7.497 (d, 3-H₂, J = 8.8 Hz), 7.537 (d, 2-H₂, J = 8.8 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 55.16 (13-C), 114.91 (11-C), 119.23 (7-C), 119.67 (1-C), 126.75 (10-C), 127.07 (6-C), 127.76 (3-C), 129.97 (5-C), 131.56 (2-C), 138.93 (4-C), 139.79 (9-C), 148.18 (8-C), 155.84 (12-C).

EI-MS: m/z [%] = 461 (100, [M]⁺), 446 (44, [M-CH₃]⁺), 262 (54, [C₁₈H₁₆NO]⁺), 183 (62, [C₁₂H₉NO]⁺), 152 (13, [C₁₂H₈]⁺).

EA:	ber.:	C: 67.83	H: 4.82	N: 3.04
	gef.:	C: 67.99	H: 4.77	N: 2.79

6.5.3.2 Darstellung des Trimethoxybenzyloxy-TPD-Derivats 312



Exp.-Nr.: FH-297 / FH-341

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dimethoxytriphenylamin **310**: 8.36 g (18.2 mmol, 1.0 Äq.)

4-Benzyloxy-4'-methoxydiphenylamin **199**: 5.82 g (19.1 mmol, 1.1 Äq.)

Pd(OAc)₂: 81.5 mg (0.363 mmol, 2 mol-%)

Ligand XPhos: 0.519 g (1.09 mmol, 6 mol-%)

NaOtBu: 3.49 g (36.3 mmol, 2.0 Äq.)

Dioxan (abs.): 250 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 9:1

Ausbeute: 11.4 g (16.6 mmol, 92 %) als rötlicher Feststoff.

R_f (PE/EE = 9:1) = 0.26

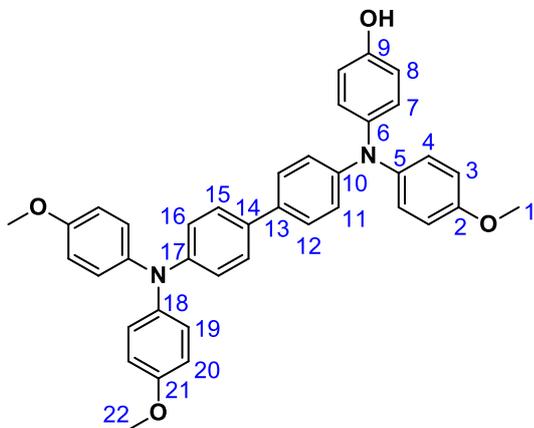
Smp.: 65.0-67.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ [ppm] = 3.365 (s, 1,18-H₉), 4.757 (s, 23-H₂), 6.755-6.802 (m, 3,16-H₆), 6.865 (d, 21-H₂, J = 8.8 Hz), 7.120-7.156 (m, 4,15,20-H₈), 7.187-7.215 (m, 7,12,26,27-H₇), 7.296-7.334 (m, 25-H₂), 7.459-7.520 (m, 8,11-H₄).

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 300 K): δ [ppm] = 55.09 (1-C, 18-C), 70.41 (23-C), 115.21 (3,16-C), 116.17 (21-C), 122.02 (Ar-CH), 122.24 (Ar-CH), 126.58 (Ar-CH), 126.81 (Ar-CH), 126.91 (Ar-CH), 127.56 (Ar-CH), 127.70 (Ar-CH), 127.96 (Ar-CH), 128.35 (Ar-CH), 128.73 (Ar-CH), 133.94 (C_{quart.}), 134.08 (C_{quart.}), 137.82 (C_{quart.}), 141.69 (C_{quart.}), 141.71 (C_{quart.}), 142.02 (C_{quart.}), 148.09 (6-C oder 13-C), 148.19 (6-C oder 13-C), 155.52 (22-C), 156.44 (2-C oder 17-C), 156.48 (2-C oder 17-C).

EA: ber.: C: 80.68 H: 5.89 N: 4.09
gef.: C: 80.56 H: 6.17 N: 3.69

6.5.3.3 Darstellung des phenolischen Trimethoxy-TPD-Derivats 307



Exp.-Nr.: FH-305 / FH-346

Durchführung nach AAV 6

Einwaagen:

Trimethoxybenzyloxy-TPD **312**: 9.00 g (13.1 mmol, 1.0 Äq.)

Pd/C (10 %): 1.20 g (1.13 mmol Pd, 9 mol-%)

Ethanol/DCM (1:1): 100 ml

Ausbeute: 7.81 g (13.1 mmol, > 99 %) als farbloser Feststoff.

Smp.: 91.0-95.0 °C

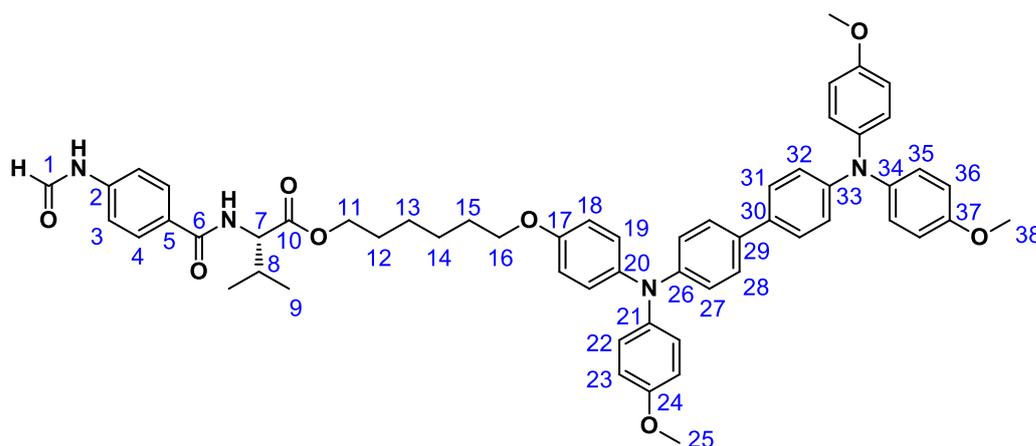
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 3.713 (s, 1,22-H₉), 6.716-6.816 (m, 8,11,16-H₆), 6.841-6.891 (m, 3,20-H₆), 6.912 (d, 7-H₂, *J* = 8.8 Hz), 6.990 (d, 4,19-H₆, *J* = 8.8 Hz), 7.319-7.389 (m, 12,15-H₄), 9.336 (bs, OH).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 55.16 (1-C und 22-C), 114.78 (3-C), 114.85 (20-C), 116.23 (8-C), 119.37 (11-C oder 16-C), 120.10 (11-C oder 16-C), 126.16 (Ar-CH), 126.32 (Ar-CH), 126.44 (Ar-CH), 127.12 (7-C), 131.24 (13-C oder 14-C), 131.88 (13-C oder 14-C), 138.49 (6-C), 140.20 (18-C), 140.33 (5-C), 146.97 (10-C oder 17-C), 147.34 (10-C oder 17-C), 154.10 (9-C), 155.41 (2-C), 155.53 (21-C).

EI-MS: *m/z* [%] = 594 (100, [M]⁺), 579 (8, [M-CH₃]⁺).

EA: ber.: C: 78.77 H: 5.76 N: 4.71
gef.: C: 77.92 H: 6.19 N: 4.41

6.5.3.4 Darstellung des Trimethoxy-TPD-Formamids 318



Exp.-Nr.: FH-347 / FH-350

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[332] werden unter SCHLENK-Bedingungen 0.450 g (0.757 mmol, 1.0 Äq.) des phenolischen Trimethoxy-TPD-Derivats **307**, 0.323 g (0.757 mmol, 1.0 Äq.) des Formamid-Bausteins **305**, 0.627 g (4.54 mmol, 6.0 Äq.) Kaliumcarbonat, sowie 24.4 mg (0.076 mmol, 0.1 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid in einem Kolben vorgelegt und mit 50 ml abs. Acetonitril versetzt.

Die Reaktionsmischung wird im Anschluss für 22 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden die Feststoffe abfiltriert und das Filtrat bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt, so dass das Produkt als goldfarbener Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 4.95 g (5.26 mmol, 75 %).

R_f (Hex/EE = 1:1) = 0.25

Smp.: 80.5-82.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.935 (d, 9a-H₃ oder 9b-H₃, J = 6.9 Hz), 0.976 (d, 9A-H₃ oder 9B-H₃, J = 6.9 Hz), 1.327-1.440 (m, 13,14-H₄), 1.551-1.690 (12,15-H₄), 2.128-2.228 (m, 8-H₁), 3.724 (s, 25,38-H₉), 3.884 (t, 16-H₂, J = 6.4 Hz), 4.001-4.132 (m, 11-H₂), 4.273 (m, 7-H₁), 6.797 (d, 27,32-H₄, J = 8.3 Hz), 6.843-6.910 (m, 18,23,36-H₈), 6.954-7.025 (m, 19,22,35-H₈), 7.269 (d, 3-H_{0,51}, J = 8.2 Hz), 7.381 (28,31-H₄, J = 8.4 Hz), 7.665 (d, 3-H_{1,49}, J = 8.7 Hz), 7.874 (d, 4-H₂, J = 8.6 Hz), 8.320 (d, NH_{0,75}, HCNH-*cis*, J = 1.7 Hz), 8.415 (d, NH-Amid, J = 7.6 Hz), 8.917 (d, NH_{0,25}, HCNH-*trans*, J = 10.6 Hz), 10.326 (d, 1-H_{0,25}, HCNH-*trans*, J = 10.8 Hz), 10.390 (bs, 1-H_{0,75}, HCNH-*cis*).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 19.02, 19.11 (9a-C, 9b-C), 25.06 (13-C, 14-C), 28.02 (15-C), 28.58 (12-C), 29.45 (8-C), 55.18 (25-C, 38-C), 58.71 (7-C), 64.09 (11-C), 67.45 (16-C), 114.87 (23-C, 36-C), 115.37 (18-C), 116.20 (3-C-*trans*), 118.24 (3-C-*cis*), 119.96 (27-C, 32-C), 126.36 (19-C, 22-C, 35-C), 126.51 (28-C, 31-C), 128.62 (4-C-*cis*), 128.80 (4-C-*trans*), 129.10 (5-C), 131.71 (29-C oder 30-C), 131.75 (29-C oder 30-

11-H₂), 4.593-4.542 (m, 7-H₁), 6.853-6.915 (m, 18,23,27,32,36-H₁₂), 7.000-7.068 (m, 19,22,35-H₈), 7.415 (d, 28,31-H₄, *J* = 8.7 Hz), 7.581 (d, 3-H₂, *J* = 8.7 Hz), 7.824 (bd, NH, *J* = 7.7 Hz), 8.020 (d, 4-H₂, *J* = 8.7 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 18.87, 19.60 (9a-C, 9b-C), 26.40 (13-C, 14-C), 29.32 (15-C), 29.94 (12-C), 31.44 (8-C), 55.76 (25-C, 38-C), 59.47 (7-C), 65.46 (11-C), 68.67 (16-C), 115.63 (23-C, 36-C), 116.24 (18-C), 121.55 (27-C, 32-C), 127.28 (3-C), 127.40 (19-C, 22-C, 35-C), 127.53 (28-C, 31-C), 129.86 (4-C), 133.57 (29-C oder 30-C), 133.59 (29-C oder 30-C), 136.41 (5-C), 141.68 (20-C), 141.79 (21-C, 34-C), 148.57 (26-C, 33-C), 156.54 (17-C), 157.07 (24-C, 37-C), 166.48 (6-C), 167.97 (1-C), 172.29 (10-C).

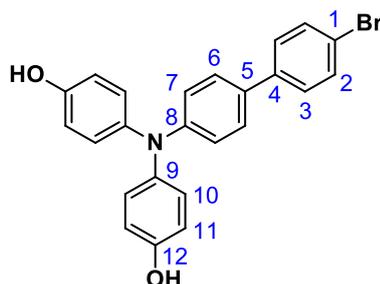
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2932 (C-H st, Aryl und Alkyl), 2122 (-N≡C), 1735 (C=O, Ester), 1668 (C=O, Amid), 1491, 1237.

ESI-MS: *m/z* = ber.: 922.43 (C₅₈H₅₈N₄O₇)
gef.: 922.43

EA: ber.: C: 75.47 H: 6.33 N: 6.07
gef.: C: 75.30 H: 6.34 N: 5.88

ORD (*c* = 1.0, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +8.37^\circ$ $[\alpha]_{579} = +7.61^\circ$ $[\alpha]_{546} = +10.4^\circ$
 $[\alpha]_{436} = +19.3^\circ$

6.5.3.6 Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dihydroxytriphenylamin 317



Exp.-Nr.: FH-393 / FH-394

Einer Literaturvorschrift^[376] folgend werden 4.00 g (8.69 mmol, 1.0 Äq.) 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dimethoxytriphenylamin **310** in 150 ml abs. DCM gelöst und in einem Ethanol-Trockeneis-Bad auf eine Temperatur von -78 °C abgekühlt. Anschließend werden 86.9 ml (86.9 mmol, 10 Äq.) einer 1 M Bortribromid-Lösung in DCM langsam zugetropft, wonach die Reaktionsmischung über Nacht auf RT kommen gelassen wird. Nach dem Erreichen des vollständigen Umsatzes (DC) wird erneut auf -78 °C abgekühlt und mit ges. Na₂CO₃-Lösung versetzt, wonach auf RT erwärmt wird. Nach der Phasenseparation wird die wässrige Phase mehrmals mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Der Rückstand wird über eine Kieselgelfritte (PE/EE = 1:1) aufgereinigt, womit das Produkt als grüner, kristalliner Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 3.67 g (8.49 mmol, 98 %).

R_f (Hex/EE = 2:1) = 0.21

Smp.: 204.5 °C

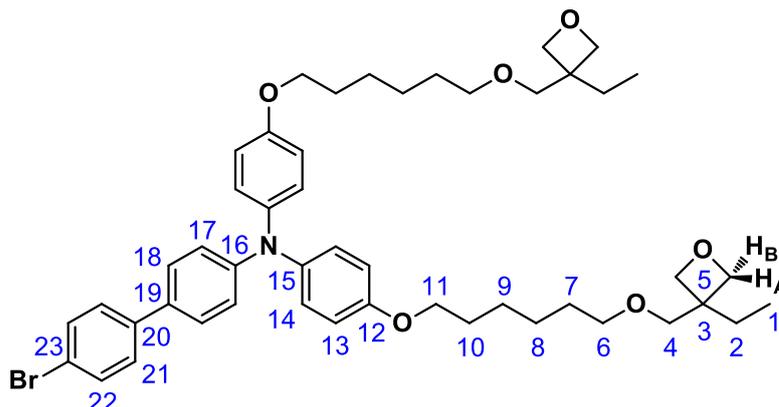
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 6.731 (d, 7-H₂, J = 8.8 Hz), 6.753 (d, 11-H₄, J = 8.9 Hz), 6.957 (d, 10-H₄, J = 8.9 Hz), 7.436 (d, 6-H₂, J = 8.5 Hz), 7.509 (d, 3-H₂, J = 8.9 Hz), 7.551 (d, 2-H₂, J = 8.8 Hz), 9.336 (bs, (OH)₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 116.22 (11-C), 117.93 (7-C), 119.43 (1-C), 127.38 (10-C), 126.96 (6-C), 127.69 (3-C), 128.90 (5-C), 131.56 (2-C), 138.23 (9-C), 139.11 (4-C), 148.77 (8-C), 154.27 (12-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3400-3200 (O-H, st), 1503 (C-C, st, arom.), 1213 (Ph-O, st, sy), 813 (C-Br, st).

EI-MS: m/z [%] = 433 (100, [M mit ⁸¹Br]⁺), 431 (99, [M mit ⁷⁹Br]⁺).

6.5.3.7 Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-bis(hexyloxy-oxetan)triphenylamin 311



Exp.-Nr.: FH-330 / FH-348 / FH-395 / FH-398

a) Synthese aus 4-Brom-4'-iodbiphenyl 309 (FH-330 / FH-348)

Durchführung nach AAV 5

Einwaagen:

4-Brom-4'-iodbiphenyl **309**: 3.20 g (8.91 mmol, 1.0 Äq.)

4,4'-Bis(hexyloxy-oxetan)diphenylamin: 5.86 g (9.81 mmol, 1.1 Äq.)

Cu(neocup)(PPh₃)Br: 0.821 g (1.34 mmol, 15 mol-%)

KOtBu: 2.02 g (18.0 mmol, 2.0 Äq.)

Toluol (abs.): 100 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 1:1

Ausbeute: 2.15 g (2.59 mmol, 29 %) als gelbes Öl.

b) Synthese aus 4-(4-Bromphenyl)-4',4''-dihydroxytriphenylamin 317 (FH-395 / FH-398)

Unter SCHLENK-Bedingungen werden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[377] 0.300 g (0.694 mmol, 1.0 Äq.) des Bisphenols **317** zusammen mit 0.904 g (2.78 mmol, 4.0 Äq.) Cäsiumcarbonat in 50 ml abs. DMF suspendiert und mit 0.407 g (1.46 mmol, 2.1 Äq.) 4,4'-Bis(hexyloxy-oxetan)diphenylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei einer Temperatur von 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden die Feststoffe filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Vom Rückstand wird ein *dry-load* erstellt, welcher mittels Flash-Säulenchromatographie (PE/EE = 2:1) aufgereinigt wird. Das Produkt wird als rötliches Öl erhalten.

Ausbeute: 0.489 g (0.590 mmol, 85 %).

R_f (Hex/EE = 1:1) = 0.46

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.816 (t, 1-H₆, J = 7.3 Hz), 1.332-1.453 (m, 8,9-H₈), 1.495-1.562 (m, 7-H₄), 1.632 (q, 2-H₄, J = 7.2 Hz), 1.657-1.721 (m, 10-H₄), 3.412 (t, 6-H₄, J = 6.4 Hz), 3.452 (s, 4-H₄), 3.905 (t, 11-H₄, J = 6.3 Hz), 4.201 (d, 5A-H₄ oder 5B-H₄, J = 6.4 Hz), 4.290 (d, 5A-H₄ oder 5B-H₄, J = 6.4 Hz), 6.799 (d, 17-H₂, J = 8.8 Hz), 6.869 (d, 13-H₄, J = 9.0 Hz), 6.999 (d, 14-H₄, J = 9.1 Hz), 7.455 (d, 21-H₂, J = 8.8 Hz), 7.511 (d, 18-H₂, J = 8.7 Hz), 7.551 (d, 22-H₂, J = 8.7 Hz).

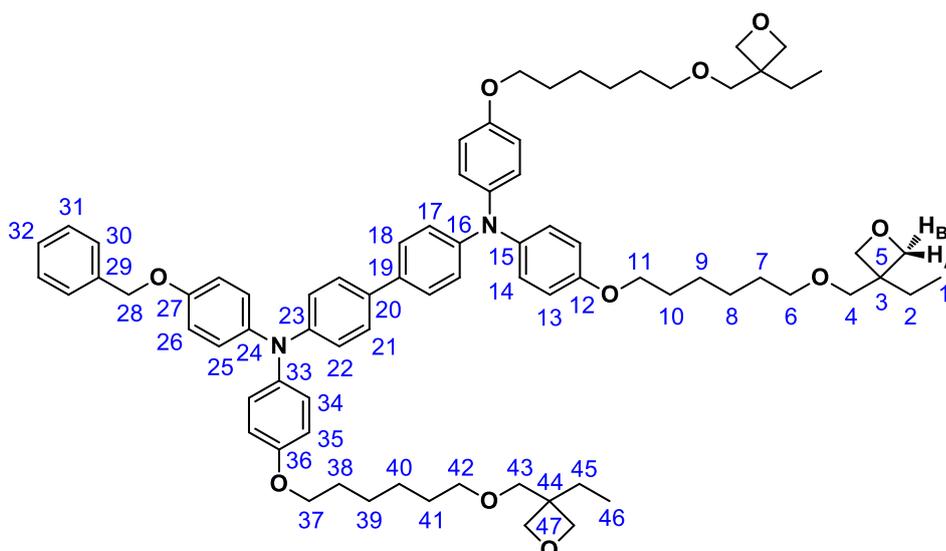
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 7.95 (1-C), 25.28 (8-C oder 9-C), 25.36 (8-C oder 9-C), 26.28 (2-C), 28.66 (10-C), 28.93 (7-C), 42.71 (3-C), 67.51 (11-C), 70.53 (6-C), 72.73 (4-C), 77.05 (5-C), 115.39 (13-C), 119.20 (17-C), 119.63 (23-C), 126.73 (14-C), 127.04 (18-C), 127.76 (21-C), 129.90 (19-C), 131.56 (22-C), 138.93 (20-C), 139.64 (15-C), 148.19 (16-C), 155.30 (12-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2933 (C-H, st, aliph.), 2860 (C-H, st), 1503, 1478 (C-C, st, arom., *para*-subst.), 1235 (Ph-O-C, st, sy), 1106 (C-O-C, st, sy, Oxetan), 979 (C-O-C, st, as, Oxetan).

APCI-HR-MS: m/z = **ber.:** 828.38333 (C₄₈H₆₂NO₆Br)
 gef.: 828.38370

EA: **ber.:** **C:** 69.55 **H:** 7.54 **N:** 1.69
 gef.: **C:** 69.75 **H:** 8.04 **N:** 1.57

6.5.3.8 Darstellung des Tris(hexyloxy-oxetan)benzyloxy-TPD-Derivats 313



Exp.-Nr.: FH-349 / FH-397

Durchführung nach AAV 4

Einwaagen:

4-(4-Bromphenyl)-4',4''-bis(hexyloxy-oxetan)triphenylamin: 2.00 g (2.41 mmol, 1.0 Äq.)

4-(Benzyloxy)-4'-(hexyloxy-oxetan)diphenylamin **202**: 1.30 g (2.65 mmol, 1.1 Äq.)

NaOtBu: 0.464 g (4.83 mmol, 2.0 Äq.)

Pd(OAc)₂: 21.7 mg (0.097 mmol, 4 mol-%)

Ligand XPhos: 0.138 g (0.290 mmol, 12 mol-%)

Dioxan (abs.): 130 ml

Umkristallisation: PE/EE = 3:2

Ausbeute: 6.20 g (15.3 mmol, 55 %) als schneeweiße Plättchen.

R_f (Hex/EE = 1:1) = 0.34

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.839 (t, 1,46-H₉, J = 7.5 Hz), 1.357-1.464 (m, 8,9,39,40-H₁₂), 1.554 (qi, 7,41-H₆, J = 7.5 Hz), 1.654 (q, 2,45-H₄, J = 7.5 Hz), 1.681-1.741 (m, 10,38-H₆), 3.439 (t, 6,42-H₆, J = 6.2 Hz), 3.479 (s, 4,43-H₆), 3.929 (t, 11,37-H₆, J = 6.4 Hz), 4.224 (d, 5A,47A-H₆ oder 5B,47B-H₆, J = 5.9 Hz), 4.311 (d, 5A,47A-H₆ oder 5B,47B-H₆, J = 5.9 Hz), 6.785-6.847 (m, 17,22-H₄), 6.860-6.913 (m, 13,35-H₆), 6.963-7.033 (m, 14,25,26,34-H₁₀), 7.320-7.327 (m, 32-H₁), 7.376-7.433 (18,21,31-H₆), 7.462 (d, 30-H₂, J = 8.1 Hz).

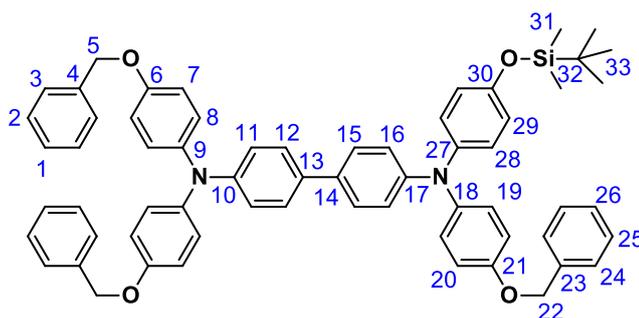
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 7.98 (1-C, 46-C), 25.28 (8-C, 40-C oder 9-C, 39-C), 25.36 (8-C, 40-C oder 9-C, 39-C), 26.29 (2-C, 45-C), 28.66 (10-C, 38-C), 28.93 (7-C, 41-C), 42.74 (3-C, 44-C), 67.52 (11-C, 37-C), 69.46 (28-C), 70.54 (6-C, 42-C), 72.74 (4-C, 43-C), 77.08 (5-C, 47-C), 115.38 (13-C, 35-C), 115.74 (26-C), 119.90 (17-C oder 22-C), 120.05 (17-C oder 22-C), 126.21, 126.36, 126.42, 126.51, 127.61 (Ar-

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 69.44 (13-C), 115.82 (11-C), 119.47 (7-C), 119.70 (1-C), 126.74 (10-C), 127.15 (Ar), 127.64 (Ar), 127.84 (Ar), 128.37 (Ar), 130.13 (5-C), 131.60 (Ar), 137.04 (14-C), 138.94 (4-C), 140.00 (9-C), 148.12 (8-C), 155.00 (12-C).

APCI-MS: m/z = ber.: 612.15 (C₃₈H₃₀NO₂Br)
gef.: 612.14

EA: ber.: C: 74.51 H: 4.94 N: 2.29
 gef.: C: 74.80 H: 5.05 N: 2.18

6.5.3.10 Darstellung des Tribenzyloxy-OTBDMS-TPD-Derivats 315



Exp.-Nr.: FH-378

Durchführung nach AAV 3

Einwaagen:

4-(4-Bromphenyl)-4',4''-bis(benzyloxy)triphenylamin **314**: 5.00 g (8.16 mmol, 1.0 Äq.)

4-Benzyloxy-4'-OTBDMS-diphenylamin **200**: 3.64 g (8.98 mmol, 1.1 Äq.)

Pd(OAc)₂: 73.3 mg (0.327 mmol, 4 mol-%)

Ligand XPhos: 0.467 g (0.980 mmol, 12 mol-%)

NaOtBu: 1.57 g (16.3 mmol, 2.0 Äq.)

Dioxan (abs.): 200 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 12:1

Ausbeute: 5.60 g (5.98 mmol, 73 %) als blassgelber Feststoff.

R_f (Hex/EE = 9:1) = 0.68

Smp.: 62.0 °C

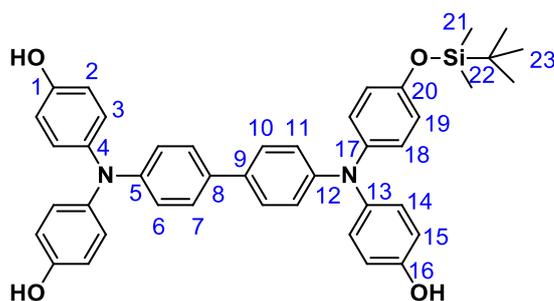
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.165 (s, 31-H₆), 0.932 (s, 33-H₉), 5.022 (s, 5,22-H₆), 6.766 (d, 29-H₂, J = 9.0 Hz), 6.805 (d, 11,16-H₄, J = 9.0 Hz), 6.895-7.006 (m, 7,8,9,20,28-H₁₄), 7.280-7.337 (m, 1,26-H₃), 7.337-7.395 (m, 2,12,15,25-H₁₀), 7.423 (d, 3,24-H₆, J = 7.2 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = -4.61 (31-C), 17.78 (32-C), 25.49 (33-C), 69.45 (22-C), 115.69 (Ar-CH), 120.22 (Ar-CH), 120.43 (Ar-CH), 120.53 (Ar-CH), 125.93 (Ar-CH), 126.23 (Ar-CH), 126.31 (Ar-CH), 126.52 (Ar-CH), 127.56 (2-C und 25-C), 127.72 (1-C und 26-C), 128.93 (3-C und 24-C), 131.83 (13-C oder 14-C), 131.98 (13-C oder 14-C), 137.03 (C_{quart.}), 140.34 (C_{quart.}), 140.83 (27-C), 146.88 (10-C oder 17-C), 146.94 (10-C oder 17-C), 151.02 (30-C), 154.67 (6-C oder 21-C), 154.70 (6-C oder 21-C).

²⁹Si-NMR (99 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 20.93 (s, TBDMS-Si).

EA: ber.: C: 80.73 H: 6.45 N: 2.99
gef.: C: 80.74 H: 6.56 N: 2.87

6.5.3.11 Darstellung des Trihydroxy-OTBDMS-TPD-Derivats 316



Exp.-Nr.: FH-379

Durchführung nach AAV 6 entsprechend einer Literaturvorschrift^[336]

Einwaagen:

Tribenzyloxy-OTBDMS-TPD-Derivat **315**: 5.97 g (6.37 mmol, 1.0 Äq.)

Pd/C (10 %): 2.30 g (2.16 mmol Pd, 34 mol-%)

Ethylacetat: 100 ml

Ausbeute: 4.22 g (6.33 mmol, > 99 %) als grüner, kristalliner Feststoff.

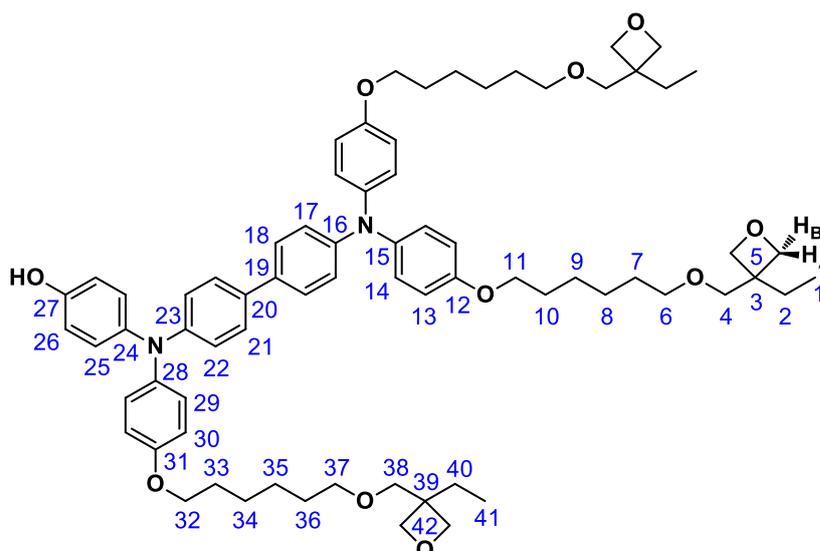
R_f (Hex/EE = 2:1) = 0.14

Smp.: 111.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.176 (s, 21-H₆), 0.942 (s, 23-H₉), 6.692-6.802 (m, 2,6,11,15,19-H₁₂), 6.891-6.955 (m, 3,14,18-H₈), 7.309-7.385 (m, 7,10-H₄), 9.279 (s, 1-OH), 9.320 (s, 16-OH).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = -4.56 (21-C), 17.86 (22-C), 25.56 (23-C), 116.13 (2-C), 116.26 (15-C), 118.63 (Ar-CH), 119.83 (Ar-CH), 120.46 (Ar-CH), 125.60 (18-C), 126.34 (3-C), 126.99 (14-C), 127.27 (Ar-CH), 130.73 (8-C oder 9-C), 131.72 (8-C oder 9-C), 138.46 (13-C), 138.62 (4-C), 141.09 (17-C), 147.06 (5-C oder 12-C), 147.62 (5-C oder 12-C), 150.75 (20-C), 153.95 (16-C), 154.15 (1-C).

6.5.3.12 Darstellung des phenolischen Tris(hexyloxy-oxetan)-TPD-Derivats 308



Exp.-Nr.: FH-380 / FH-400

a) Synthese aus dem Trihydroxy-OTBDMS-TPD-Derivat 316 (FH-380)

Angelehnt an eine Literaturvorschrift^[377] werden 2.40 g (3.60 mmol, 1.0 Äq.) Trihydroxy-OTBDMS-TPD **316**, 2.98 g (21.6 mmol, 6.0 Äq.) Kaliumcarbonat, sowie 3.12 g (11.2 mmol, 3.1 Äq.) 3-(((6-Bromhexyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan **183** in 150 ml abs. DMF suspendiert und für 48 h bei einer Temperatur von 80 °C gerührt. Dabei findet nach einigen Minuten Rühren ein Farbwechsel von weinrot nach türkisgrün statt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Ether aufgenommen. Dabei entsteht ein grüner Niederschlag, der mittels Filtration entfernt wird. Anschließend wird die etherische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mittels Flash-Säulenchromatographie (PE/EE = 1:1) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt wird als rotes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.51 g (2.19 mmol, 61 %).

b) Synthese aus dem Tris(hexyloxy-oxetan)benzyloxy-TPD-Derivat 303 (FH-400)

Durchführung nach AAV 6

Einwaagen:

Tris(hexyloxy-oxetan)benzyloxy-TPD-Derivat **313**: 1.10 g (0.889 mmol, 1.0 Äq.)

Pd/C (10 %): 0.220 g (0.207 mmol Pd, 23 mol-%)

Ethylacetat: 60 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 1:1

Ausbeute: 1.01 g (0.880 mmol, > 99 %) als grüliches Öl.

R_f (Hex/EE = 1:2) = 0.42

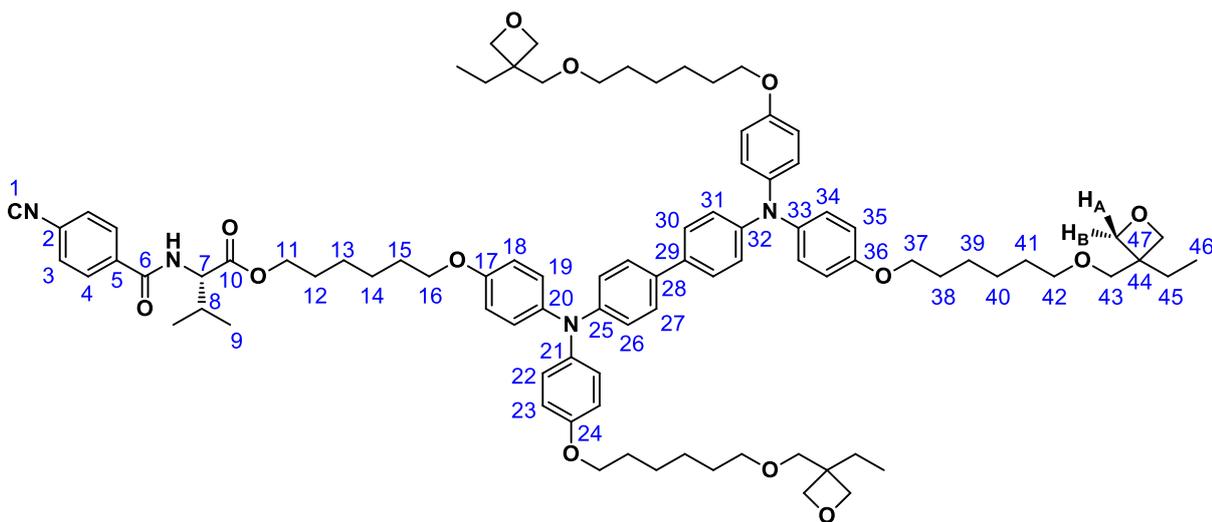
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 0.813 (t, 1,41- H_9 , J = 7.4 Hz), 1.330-1.435 (m, 8,9,34,35- H_{12}), 1.527 (qi, 7,36- H_6 , J = 6.9 Hz), 1.628 (q, 2,40- H_4 , J = 7.5 Hz), 1.658-1.704 (m, 10,33- H_6), 3.410 (t, 6,37- H_6 , J = 6.5 Hz), 3.451 (s, 4,38- H_6), 3.892 (t, 11,32- H_6 , J = 6.3 Hz), 4.198 (d, 5A,42A- H_6 oder 5B,42B- H_6 , J = 5.6 Hz), 4.286 (d, 5A,42A- H_6 oder 5B,42B- H_6 , J = 5.6 Hz), 6.725 (d, 26- H_2 , J = 8.6 Hz), 6.738-6.801 (m, 17,22- H_4), 6.840 (d, 13,30- H_6 , J = 9.0 Hz), 6.900 (d, 25- H_2 , J = 9.0 Hz), 6.930-6.987 (m, 14,29- H_6), 7.302-7.390 (m, 18,21- H_4), 9.304 (bs, 27-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 7.96 (1-C, 41-C), 25.29 (8-C, 35-C oder 9-C, 34-C), 25.36 (8-C, 35-C oder 9-C, 34-C), 26.29 (2-C, 40-C), 28.68 (10-C, 33-C), 28.93 (7-C oder 36-C), 28.94 (7-C oder 36-C), 42.72 (3-C, 39-C), 67.50 (11-C, 32-C), 69.46, 70.53 (6-C, 37-C), 72.74 (4-C, 38-C), 77.06 (5-C, 42-C), 115.27 (30-C), 115.32 (13-C), 116.17 (26-C), 119.30 (17-C oder 22-C), 120.01 (17-C oder 22-C), 126.10 (29-C), 126.26 (14-C oder 18-C, 21-C), 126.38 (14-C oder 18-C, 21-C), 127.09 (25-C), 131.19 (19-C oder 20-C), 131.82 (19-C oder 20-C), 138.44 (24-C), 140.04 (15-C), 140.15 (28-C), 146.95 (16-C oder 23-C), 147.31 (16-C oder 23-C), 154.09 (27-C), 154.95 (31-C), 154.97 (12-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2932 (C-H, st, aliph.), 2860 (C-H, st), 1503, 1492 (C-C, st, arom., *para*-subst.), 1234 (Ph-O-C, st, sy), 1106 (C-O-C, st, sy, Oxetan), 979 (C-O-C, st, as, Oxetan).

APCI-HR-MS: m/z = **ber.:** 1147.69812 ($\text{C}_{72}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_{10}$)
 gef.: 1147.69847

6.5.3.13 Darstellung des Tris(hexyloxy-oxetan)-TPD-Isonitrilmonomers 300



Exp.-Nr.: FH-388

Unter SCHLENK-Bedingungen werden angelehnt an eine Literaturvorschrift^[377] 2.47 g (2.15 mmol, 1.1 Äq.) des phenolischen Tris(hexyloxy-oxetan)-TPD-Derivats **308**, 0.800 g (1.95 mmol, 1.0 Äq.) des Isonitril-Bausteins **306**, 3.82 g (11.7 mmol, 6.0 Äq.) Cäsiumcarbonat, sowie 63.0 mg (0.195 mmol, 0.1 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid in abs. DMF suspendiert und anschließend für 3 h bei einer Temperatur von 80 °C kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen werden die Feststoffe mittels Filtration entfernt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck destillativ entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (PE/EE = 1:1) aufgereinigt, wodurch das Produkt als rötlich-braunes Öl erhalten wird.

Ausbeute: 0.190 g (0.129 mmol, 7 %).

R_f (Hex/EE = 1:1) = 0.25

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 0.817 (t, 46-H₉, J = 7.6 Hz), 0.932 (d, 9a-H₃ oder 9b-H₃, J = 6.9 Hz), 0.970 (d, 9a-H₃ oder 9b-H₃, J = 7.0 Hz), 1.327-1.450 (m, 13,14,39,40-H₁₆), 1.499-1.561 (m, 41-H₆), 1.578-1.719 (m, 12,15,38,45-H₁₆), 2.137-2.227 (m, 8-H₁), 3.416 (t, 42-H₆, J = 6.5 Hz), 3.456 (s, 43-H₆), 3.851-3.941 (m, 16,37-H₈), 4.032-4.133 (m, 11-H₂), 4.202 (d, 47A-H₆ oder 47B-H₆, J = 5.9 Hz), 4.257-4.308 (m, 47A-H₆ oder 47B-H₆, 7-H₁), 6.788 (d, 26,31-H₄, J = 8.0 Hz), 6.860 (d, 18,23,35-H₈, J = 8.8 Hz), 6.972 (d, 19,22,34-H₈, J = 8.8 Hz), 7.372 (d, 27,30-H₄, J = 8.9 Hz), 7.654 (d, 3-H₂, J = 8.4 Hz), 7.973 (d, 4-H₂, J = 8.5 Hz), 8.740 (d, NH, J = 7.7 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 7.98 (46-C), 18.91 (9a-C oder 9b-C), 19.04 (9a-C oder 9b-C), 25.04, 25.28, 25.36 (13-C, 39-C, 40-C), 26.29 (45-C), 27.99, 28.55, 28.67 (12-C, 15-C, 38-C), 28.93 (41-C), 29.41 (8-C), 42.71 (44-C), 58.86 (7-C), 64.17 (11-C), 67.42 (16-C oder 37-C), 70.54 (42-C), 72.75 (43-C), 77.09 (47-C), 115.33 (18-C, 23-C, 37-C), 119.91 (26-C, 31-C), 126.25 (27-C, 30-C), 126.34 (19-C, 22-C, 34-C), 126.47 (3-C), 129.15 (4-C), 131.70 (28-C, 29-C), 134.83 (5-C), 140.03 (20-C, 21-C, 33-C), 147.05 (25-C, 32-C), 154.99 (17-C, 24-C, 36-C), 165.55 (6-C), 165.73 (1-C), 171.42 (10-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2933 (C-H, st, aliph.), 2933 (C-H, st), 2121 (-N≡C), 1738 (C=O, Ester), 1667 (C=O, Amid), 1606 (C-C, st, arom.), 1107 (C-O-C, st, sy, Oxetan), 978 (C-O-C, st, as, Oxetan).

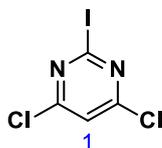
APCI-HR-MS: m/z = **ber.:** 1475.87682 (C₉₁H₁₁₈N₄O₁₃)
 gef.: 1475.87768

EA: **ber.:** **C:** 74.05 **H:** 8.06 **N:** 3.80
 gef.: **C:** 74.15 **H:** 7.63 **N:** 3.98

ORD (c = 1.0, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +9.52^\circ$

6.5.4 Synthese der APP-funktionalisierten Isonitril-Monomere

6.5.4.1 Darstellung von 2-Iod-4,6-dichlorpyrimidin 323



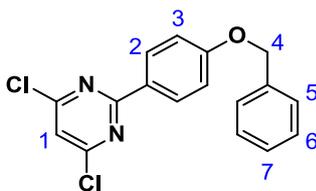
Exp.-Nr.: FH-CS-04 / FH-370 / FH-383

In einem Glaskolben werden 10.0 g (57.9 mmol, 1.0 Äq.) 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin in 85 ml Acetonitril gelöst und mit 4.66 ml (57.9 mmol, 1.0 Äq.) Diiodmethan, sowie 34.5 ml (261 mmol, 4.5 Äq.) *t*-Butylnitrit versetzt. Die Reaktionslösung wird für 18 h zum Rückfluss erhitzt, woraufhin das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt wird. Der Rückstand wird mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt, wodurch das Produkt als blassgelber, kristalliner Feststoff erhalten werden kann. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[338]

Ausbeute: 8.76 g (31.9 mmol, 55 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.393 (s, 1-H₁).

6.5.4.2 Darstellung von 2-(4-Benzyloxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin 327



Exp.-Nr.: FH-326

Unter einer Argonatmosphäre werden 2.00 g (7.28 mmol, 1.0 Äq.) 2-Iod-4,6-dichlorpyrimidin, 1.83 g (8.00 mmol, 1.1 Äq.) 4-Benzyloxyphenylboronsäure, 1.54 g (14.6 mmol, 2.0 Äq.) Natriumcarbonat, sowie 0.253 g (0.218 mmol, 3 mol-%) Pd(PPh₃)₄ vorgelegt und mit 100 ml entgastem Toluol und 10 ml entgastem Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erreichen des vollständigen Umsatz (DC) werden 100 ml zugegossen, die wässrige Phase abgetrennt und diese mit 100 ml Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, wonach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wird.

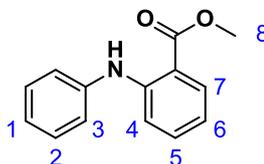
Der Rückstand wird aus *n*-Hexan umkristallisiert, wobei in der Siedehitze verbleibende Feststoffe heiß filtriert werden. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[378]

Ausbeute: 2.10 g (6.34 mmol, 87 %).

R_f (DCM) = 0.73

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 5.152 (s, 4-H₂), 7.083 (d, 3-H₂, J = 8.7 Hz), 7.221 (s, 1-H₁), 7.315-7.506 (m, 5,6,7-H₅), 8.370 (d, 2-H₂, J = 8.7 Hz).

6.5.4.3 Darstellung von *N*-Phenylanthranilsäuremethylester 329



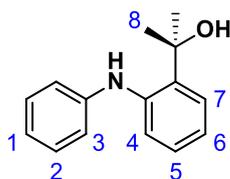
Exp.-Nr.: FH-CS-01-2

In einem Rundkolben werden 34.2 g (157 mmol, 1.0 Äq.) *N*-Phenylanthranilsäurein in 750 mL Methanol gelöst und mit 15 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird für 24 h zum Rückfluss erhitzt, wonach das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt wird. Der Rückstand wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Anschließend wird das neutralisierte Gemisch mit Diethylether versetzt, um den Feststoff vollständig zu lösen. Die Phasen werden separiert und die verbleibende wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus Petrolether umkristallisiert, so dass das Produkt als blassgelber, kristalliner Feststoff erhalten wird. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.^[379]

Ausbeute: 19.2 g (84.4 mmol, 54 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.908 (s, 8-H₃), 6.734 (m, 4-H₁), 7.094 (m, 1-H₁), 7.316 (m, 2,3,6,7-H₆), 7.959 (m, 5-H₁), 9.472 (bs, NH).

6.5.4.4 Darstellung von 2-(2-Phenylamino)phenyl-2-propanol 330



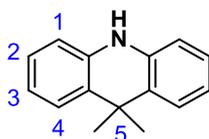
Exp.-Nr.: FH-CS-02

Unter SCHLENK-Bedingungen werden gemäß einer Literaturvorschrift^[339] 15.0 g (66.0 mmol, 1.0 Äq.) *N*-Phenylanthranilsäuremethylester in 100 ml abs. THF gelöst. Hierzu werden 100 ml (300 mmol, 4.5 Äq.) einer 3 M Methylmagnesiumiodid-Lösung in Diethylether langsam durch einen Tropftrichter zugetropft. Anschließend werden nochmals 50 ml abs. THF zugegeben, um das Methylmagnesiumiodid vollständig zu überführen. Das Gemisch wird vorsichtig auf RT erwärmt. Nach 17 h wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von Wasser beendet. Daraufhin wird mit Ethylacetat versetzt, die Phasen werden separiert und die wässrige Phase mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, sowie über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt als braunes Öl erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

Ausbeute: 13.8 g (60.5 mmol, 92 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.697 (s, 8-H₆), 6.905 (m, 4,6-H₂), 7.099 (m, 1,7-H₂), 7.180 (m, 5-H₁), 7.264 (dd, 2-H₂).

6.5.4.5 Darstellung von 9,9-Dimethylacridan 324



Exp.-Nr.: FH-CS-03 / FH-365

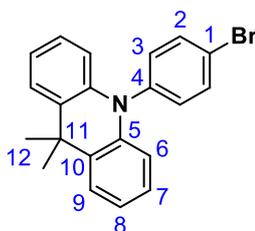
Einer Literaturvorschrift^[339] folgend werden 13.8 g (60.5 mmol, 1.0 Äq.) 2-(2-Phenylamino)-2-propanol mit 300 ml Phosphorsäure (85 %) für 2 h bei einer Temperatur von 35 °C gerührt. Dabei wird aus der braunen Lösung eine milchig-trübe Suspension.

Die Reaktionsmischung wird zum Abbruch der Reaktion auf Eiswasser gegossen, wobei ein cremefarbener Feststoff entsteht. Dieser wird abfiltriert, in DCM gelöst und durch die Zugabe von Petrolether kristallisiert. Die so entstandenen braunen Nadeln werden über eine große Fritte mit grobem Kieselgel und einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat (9:1) eluiert und anschließend erneut ausgefällt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.97 g (42.8 mmol, 71 %).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 1.561 (s, 5-H₆), 6.250 (bs, NH), 6.701 (d, 1-H₂), 6.902 (m, 3-H₂), 7.101 (m, 2-H₂), 7.371 (m, 4-H₂).

6.5.4.6 Darstellung von *N*-(4-Bromphenyl)-9,9-dimethylacridan 332



Exp.-Nr.: FH-372

Durchführung nach AAV 5

Einwaagen:

4-Iodbrombenzol: 6.08 g (21.5 mmol, 1.0 Äq.)

9,9-Dimethylacridan: 4.50 g (21.5 mmol, 1.0 Äq.)

Cu(neocup)(PPh₃)Br: 1.32 g (2.15 mmol, 10 mol-%)

KOtBu: 4.87 g (43.4 mmol, 2.0 Äq.)

Toluol (abs.): 80 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 50:1

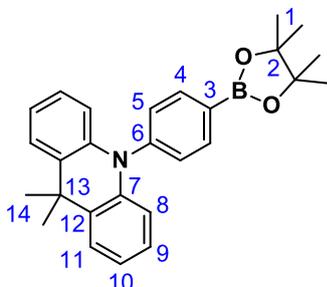
Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[201]

Ausbeute: 4.94 g (13.5 mmol, 63 %) als farbloser Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.695 (s, 12-H₆), 6.264 (dd, 6-H₂, *J* = 1.5 Hz, 8.1 Hz), 6.925-7.012 (m, 7-H₂, 8-H₂), 7.237 (d, 3-H₂, *J* = 8.3 Hz), 7.468 (dd, 9-H₂, *J* = 1.5 Hz, 7.7 Hz), 7.767 (d, 2-H₂, *J* = 8.0 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 31.48 (12-C), 36.25 (11-C), 114.17 (6-C), 121.08 (8-C), 122.35 (1-C), 125.56 (9-C), 126.64 (7-C), 130.38 (5-C), 133.45 (3-C), 134.44 (2-C), 140.60 (4-C), 140.84 (10-C).

6.5.4.7 Darstellung von *N*-(Phenyl-4-boronsäurepinakolester)-9,9-dimethylacridan **333**



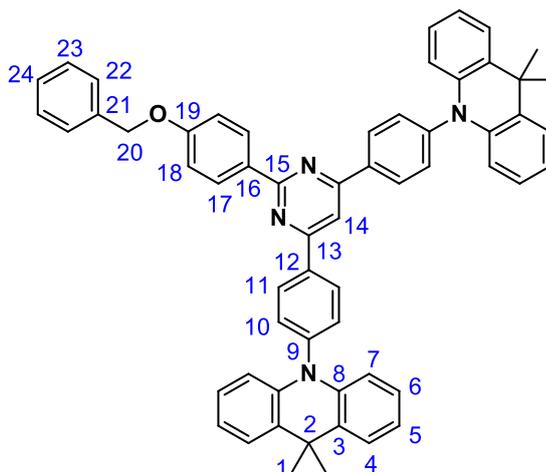
Exp.-Nr.: FH-329

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[319] werden unter SCHLENK-Bedingungen 3.00 g (8.24 mmol, 1.0 Äq.) *N*-(4-Bromphenyl)-9,9-dimethylacridan **332**, 4.18 g (16.5 mmol, 2.0 Äq.) Bis(pinakolato)diboron, 1.62 g (16.5 mmol, 2.0 Äq.) Kaliumacetat, sowie 0.482 g (0.659 mmol, 8 mol-%) PdCl₂(dppf) vorgelegt, mit 150 ml abs. Dioxan versetzt und für 19 h bei 85 °C gerührt. Die Feststoffe werden durch Filtration entfernt, wonach das Filtrat mit Wasser gewaschen wird. Die wässrige Phase wird einmal mit Ethylacetat extrahiert, wonach die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet werden. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wird der Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie (PE/EE = 19:1) aufgereinigt. Es wird ein farbloser Schaum erhalten, welcher aus Benzol lyophilisiert wird. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[201]

Ausbeute: 3.04 g (7.39 mmol, 90 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.419 (s, 1-H₁₂), 1.711 (s, 14-H₆), 6.278 (dd, 8-H₂, *J* = 8.1 Hz, 1.6 Hz), 6.907-6.985 (m, 5-H₂, 10-H₂), 7.369 (d, 9-H₂), 7.465 (dd, 11-H₂, *J* = 7.5 Hz, 1.7 Hz), 8.089 (d, 4-H₂, *J* = 8.2 Hz).

6.5.4.8 Darstellung des Benzyl-geschützten APP-Emitters 334



Exp.-Nr.: FH-332

Einer Literaturvorschrift^[169] folgend wird zunächst eine Katalysator-Lösung hergestellt. Hierzu werden 40.7 mg (0.181 mmol, 6 mol-%) Pd(OAc)₂, sowie 0.223 g (0.543 mmol, 18 mol-%) SPhos in einen SCHLENK-Kolben eingewogen und fünfmal evakuiert und mit Argon begast. Dann werden 5 ml entgastes abs. Dioxan zugegeben und kurz mit einem Heißluftföhn zum Sieden erhitzt, wodurch aus der zunächst orangefarbenen Lösung eine grün-schwarze Lösung entsteht. Die so erhaltene Katalysator-Lösung wird in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[340] zu der Reaktionsmischung aus 1.00 g (3.02 mmol, 1.0 Äq.) 2-(4-Benzyloxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin, 2.61 g (6.34 mmol, 2.1 Äq.) *N*-(Phenyl-4-boronsäurepinakolester)-9,9-dimethylacridan, sowie 3.21 g (15.1 mmol, 5.0 Äq.) Kaliumphosphat in 100 ml eines entgasten Dioxan-Wasser-Gemischs (19:1) in einem Stoß zugespritzt. Anschließend wird für 19 h zum Rückfluss erhitzt, wonach die Reaktionsmischung über Celite filtriert wird. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch (PE/EE = 9:1) aufgereinigt wird. Das Produkt wird als zitronengelber Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten sind im Einklang mit der Literatur.^[201]

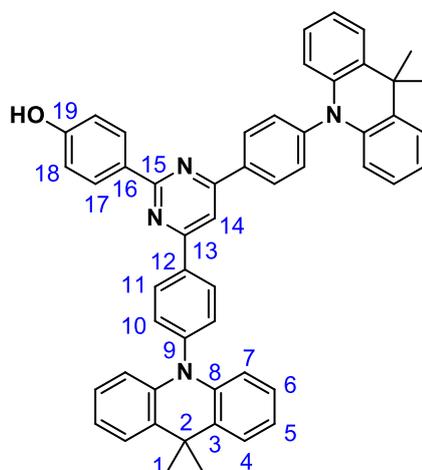
Ausbeute: 1.40 g (1.69 mmol, 56 %).

R_f (DCM) = 0.75

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 1.712 (s, 1-H₁₂), 5.207 (s, 20-H₂), 6.395 (dd, 7-H₄, J = 1.4 Hz, 8.2 Hz), 6.923-7.023 (m, 5,6-H₈), 7.179 (d, 18-H₂, J = 8.9 Hz), 7.338 (m, 24-H₁), 7.401-7.445 (m, 23-H₂), 7.478-7.522 (m, 4,22-H₆), 7.576 (d, 10-H₂, J = 8.4 Hz), 8.204 (s, 14-H₁), 8.614 (d, 11-H₄, J = 8.4 Hz), 8.755 (d, 17-H₂, J = 9.0 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ [ppm] = 31.50 (1-C), 36.45 (2-C), 70.53 (20-C), 110.38 (14-C), 114.56 (7-C), 115.10 (18-C), 121.17 (6-C), 125.75 (4-C), 126.85 (5-C), 128.02 (22-C), 128.49 (24-C), 128.98 (23-C), 130.32 (11-C), 130.53 (17-C), 130.75 (3-C), 132.24 (10-C), 137.35 (21-C), 137.85 (12-C), 141.20 (8-C), 144.29 (9-C), 161.75 (19-C), 164.56 (13-C), 164.91 (15-C).

6.5.4.9 Darstellung des phenolischen APP-Emitters 320



Exp.-Nr.: FH-334

Durchführung nach AAV 6

Einwaagen:

Benzyl-geschützter APP-Emitter **334**: 1.40 g (1.69 mmol, 1.0 Äq.)

Pd/C (10 %): 1.00 g (0.940 mmol Pd, 55 mol-%)

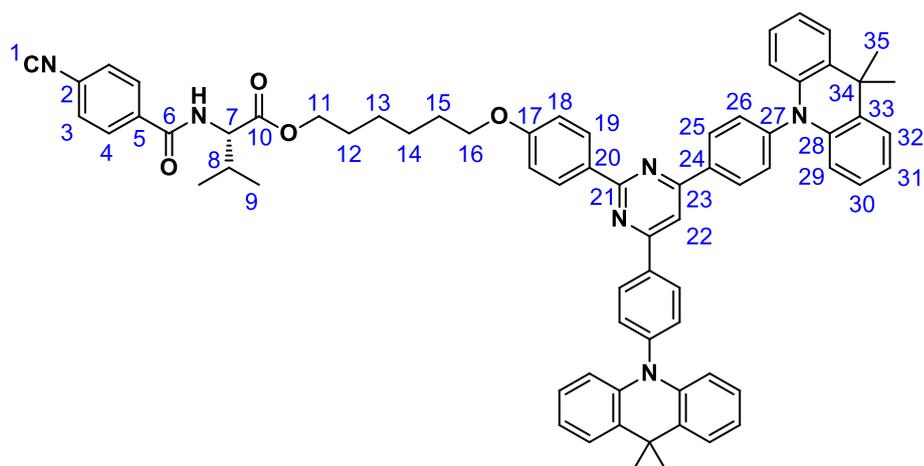
THF/EtOH (3:1): 100 ml

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[201]

Ausbeute: 1.06 g (1.44 mmol, 85 %) als gelber Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ [ppm] = 1.691 (s, 1-H₁₂), 6.358 (dd, 7-H₄, J = 1.5 Hz, 7.9 Hz), 6.857-6.977 (m, 5,6,18-H₁₀), 7.298 (s, OH), 7.483 (dd, 4-H₄, J = 1.6 Hz, 7.4 Hz), 7.572 (d, 10-H₄, J = 8.0 Hz), 8.471 (s, 14-H₁), 8.688 (d, 11-H₂, J = 8.8 Hz), 8.745 (d, 17-H₄, J = 8.6 Hz).

6.5.4.10 Darstellung des APP-Emitter funktionalisierten Isonitril-Monomers 299



Exp.-Nr.: FH-363 / FH-364

a) Synthese des Formamid-Vorläufers (FH-363)

Nach einer Literaturvorschrift^[377] werden unter SCHLENK-Bedingungen 0.780 g (1.06 mmol, 1.0 Äq.) des phenolischen APP-Emitters **320**, 0.429 g (1.00 mmol, 0.95 Äq.) des Formamid-Bausteins **305**, 1.17 g (8.45 mmol, 8.0 Äq.) Kaliumcarbonat, sowie 51.0 mg (0.158 mmol, 15 mol-%) Tetrabutylammoniumbromid in 120 ml eines wasserfreien Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril, THF und DMF (4:1:1) für 41 h bei 100 °C gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und aus dem Rückstand ein *dry-load* erstellt. Dieser wird mittels Flash-Säulenchromatographie (PE/EE = 2:5) aufgereinigt. Das Produkt wurde direkt weiter in der Dehydratisierung zum Isonitril eingesetzt.

Ausbeute: 0.900 g (0.829 mmol, 79 %).

b) Dehydratisierung des Formamids zum Isonitril-Monomer (FH-364)

Durchführung nach AAV 7

Einwaagen:

APP-tragender Formamid-Baustein: 0.800 g (0.737 mmol, 1.0 Äq.)

POCl₃: 184 µl (1.97 mmol, 2.7 Äq.)

Triethylamin: 0.82 ml (5.90 mmol, 8.0 Äq.)

DCM (abs.): 40 ml

Säulenchromatographie: PE/EE = 2:1 (Lyophilisierung aus Benzol)

Ausbeute: 0.561 g (0.526 mmol, 71 %) als blassgelber Feststoff.

R_f (Hex/EE = 1:1) = 0.53

Smp.: 198-201 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 1.006 (m, 9- H_6), 1.455-1.611 (m, 13- H_2 und 14- H_2), 1.716 (s, 35- H_{12}), 1.723-1.784 (m, 15- H_2), 1.826-1.895 (m, 12- H_2), 2.246-2.327 (m, 8- H_1), 4.102 (t, 16- H_2 , $J = 6.4$ Hz), 4.157-4.252 (m, 11- H_2), 4.702 (dd, 7- H_1 , $J = 5.0$ Hz, 8.5 Hz), 6.397 (dd, 29- H_4 , $J = 1.4$ Hz, 8.2 Hz), 6.601 (bd, NH, $J = 8.3$ Hz), 6.928-7.024 (m, 30- H_4 , 31- H_4), 7.087 (d, 18- H_2 , $J = 8.8$ Hz), 7.466 (d, 4- H_2 , $J = 9.0$ Hz) 7.499 (dd, 32- H_4 , $J = 1.7$ Hz, 7.6 Hz), 7.580 (d, 26- H_4 , $J = 8.3$ Hz), 7.835 (d, 3- H_2 , $J = 9.0$ Hz), 8.200 (s, 22- H_1), 8.615 (d, 25- H_4 , $J = 8.5$ Hz), 8.738 (d, 19- H_2 , $J = 8.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ [ppm] = 18.14 und 19.03 (9-C), 26.13 und 26.16 (13-C und 14-C), 28.18 (15-C), 28.99 (12-C), 31.03 (8-C), 31.48 (35-C), 36.42 (34-C), 58.16 (7-C), 65.95 (11-C), 68.57 (16-C), 110.33 (22-C), 114.50 (29-C), 114.82 (18-C), 121.10 (30-C), 125.78 (32-C), 126.74 (31-C), 127.12 (4-C), 128.80 (3-C), 130.25 (25-C), 130.52 (19-C), 130.79 (33-C), 130.94 (5-C), 132.26 (26-C), 137.87 (24-C), 141.20 (28-C), 144.30 (27-C), 162.17 (17-C), 162.21 (21-C), 164.57 (23-C), 164.88 (6-C), 164.97 (1-C), 172.27 (10-C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2932, 2986 (C-H st, Aryl und Alkyl), 2120 ($-\text{N}\equiv\text{C}$), 1751 (C=O, Ester), 1683 (C=O, Amid), 1588, 1509, 1473, 1332, 1172, 791, 749 (sehr intensiv).

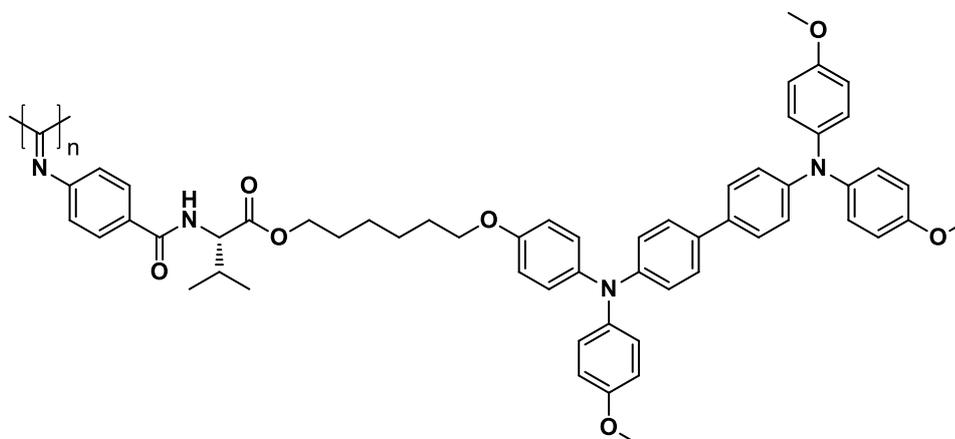
ESI-HR-MS: $m/z =$ **ber.:** 1067.52183 ($\text{C}_{71}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_4$)
 gef.: 1067.52210

EA: **ber.:** **C:** 79.90 **H:** 6.23 **N:** 7.87
 gef.: **C:** 79.85 **H:** 6.10 **N:** 7.46

ORD ($c = 0.5$, DCM, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +15.2^\circ$ $[\alpha]_{579} = +13.5^\circ$ $[\alpha]_{546} = +18.2^\circ$

6.5.5 Polymerisationsreaktionen

6.5.5.1 Darstellung von *poly-298*



Exp.-Nr.: FH-309

Durchführung nach AAV 8

Einwaagen:

Trimethoxy-TPD-Isonitrilmonomer **298**: 0.200 g (0.217 mmol, 1.0 Äq.)

NiCl₂-Hexahydrat (0.1 M in EtOH): 21.7 µl (2.17 µmol, 1 mol-%)

THF: 2.2 ml

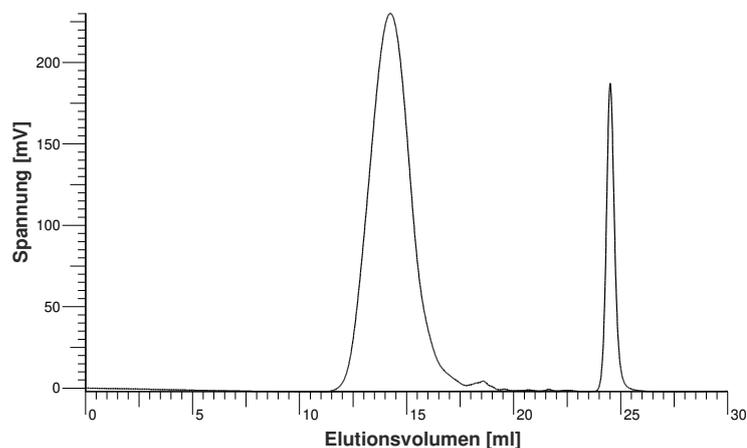
Annealing-Dauer bis zum Erreichen einer konstanten Elliptizität ⊕:

14 Tage (100 °C, Toluol)

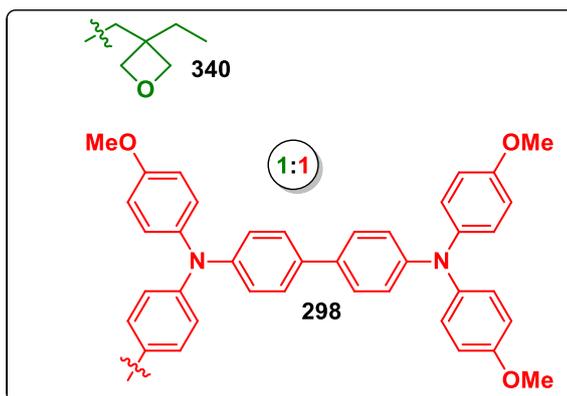
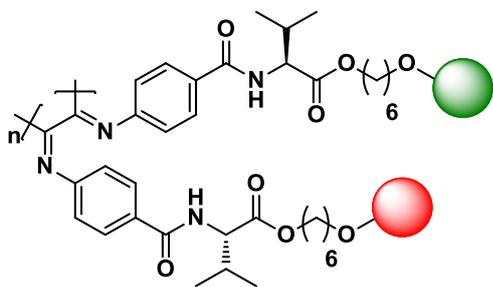
Ausbeute: 0.153 g (76 %) als gelber Feststoff.

ORD ($c = 0.1$, CHCl₃, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = -80.0^\circ$ $[\alpha]_{579} = -102.9^\circ$ $[\alpha]_{546} = -122.9^\circ$

GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB): $M_n = 7.9 \cdot 10^4$ g/mol $M_w = 1.5 \cdot 10^5$ g/mol **PDI** = 1.89



6.5.5.2 Darstellung von *poly-298*_{0.5}-*co-340*_{0.5}



Exp.-Nr.: FH-357

Durchführung nach AAV 8

Einwaagen:

Trimethoxy-TPD-Isonitrilmonomer **298**: 0.100 g (0.108 mmol, 1.0 Äq.)

Oxetan-funktionalisiertes Isonitrilmonomer **340**: 48.2 mg (0.108 mmol, 1.0 Äq.)

NiCl₂-Hexahydrat (0.01 M in EtOH): 10.8 µl (0.108 µmol, 0.1 mol-% bzgl. $\Sigma n_{\text{Monomere}}$)

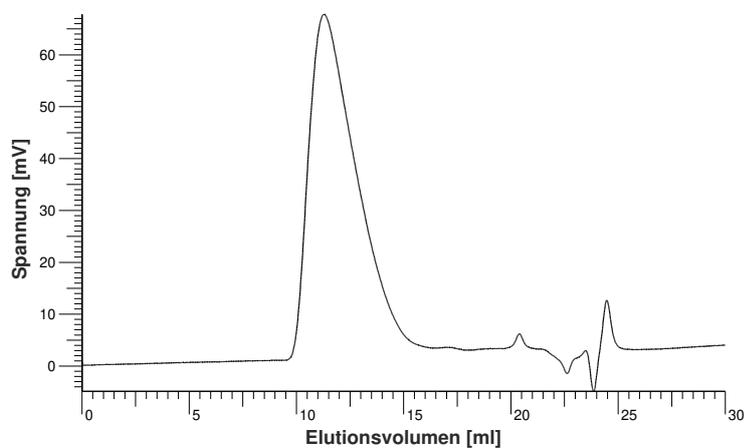
THF: 10.0 ml

Annealing-Dauer bis zum Erreichen einer konstanten Elliptizität Θ :

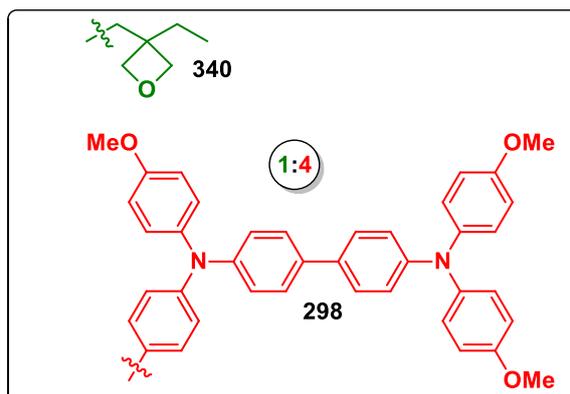
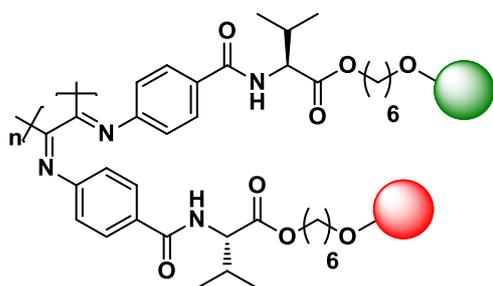
Nicht durchgeführt (Testpolymer für qualitativen Vernetzungsversuch).

Ausbeute: 85.0 mg (57 %) als gelber Feststoff.

GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB): $M_n = 5.23 \cdot 10^5$ g/mol $M_w = 1.73 \cdot 10^6$ g/mol **PDI = 3.30**



6.5.5.3 Darstellung von *poly-298_{0.8}-co-340_{0.2}* (statistisches Copolymer)



Exp.-Nr.: FH-362

Durchführung nach AAV 8

Einwaagen:

Trimethoxy-TPD-Isonitрилmonomer **298**: 1.20 g (1.30 mmol, 1.0 Äq.)

Oxetan-funktionalisiertes Isonitрилmonomer **340**: 0.145 g (0.325 mmol, 0.25 Äq.)

NiCl₂-Hexahydrat (0.01 M in EtOH): 163 µl (1.63 µmol, 0.1 mol-% bzgl. $\Sigma n_{\text{Monomere}}$)

THF: 70 ml

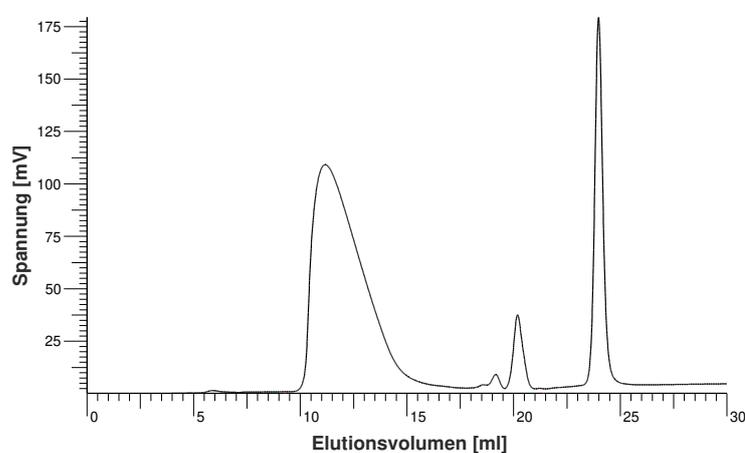
Annealing-Dauer bis zum Erreichen einer konstanten Elliptizität ☉:

10 Tage (100 °C, Toluol)

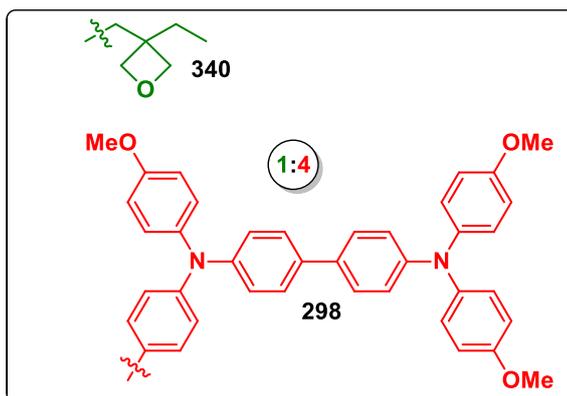
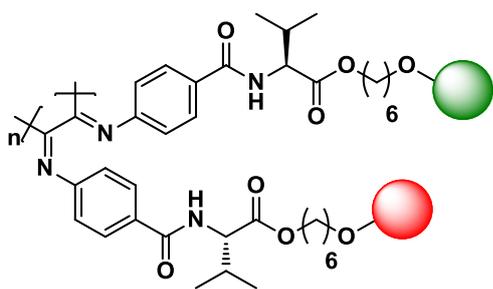
Ausbeute: 1.13 g (84 %) als gelber Feststoff.

ORD ($c = 0.2$, Dioxan, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +128.2^\circ$ $[\alpha]_{579} = +131.9^\circ$ $[\alpha]_{546} = +184.8^\circ$

GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB): $M_n = 5.18 \cdot 10^5$ g/mol $M_w = 1.63 \cdot 10^6$ g/mol **PDI** = 3.15



6.5.5.4 Darstellung von *poly-298*_{0.8}-*co-340*_{0.2} (Block-Copolymer)



Exp.-Nr.: FH-366

Durchführung nach AAV 8

Einwaagen:

Trimethoxy-TPD-Isonitrilmonomer **298**: 0.800 g (0.867 mmol, 1.0 Äq.)

Oxetan-funktionalisiertes Isonitrilmonomer **340**: 96.3 mg (0.217 mmol, 0.25 Äq.)

NiCl₂-Hexahydrat (0.01 M in EtOH): 108 µl (1.08 µmol, 0.1 mol-% bzgl. $\Sigma n_{\text{Monomere}}$)

THF: 25 ml

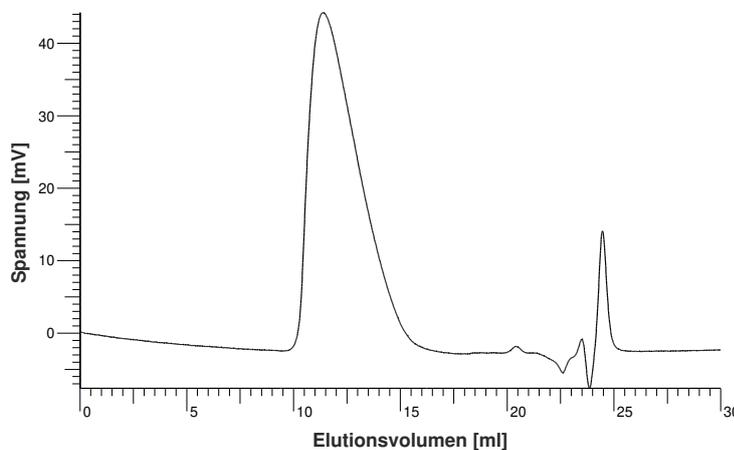
Annealing-Dauer bis zum Erreichen einer konstanten Elliptizität Θ :

10 Tage (100 °C, Toluol)

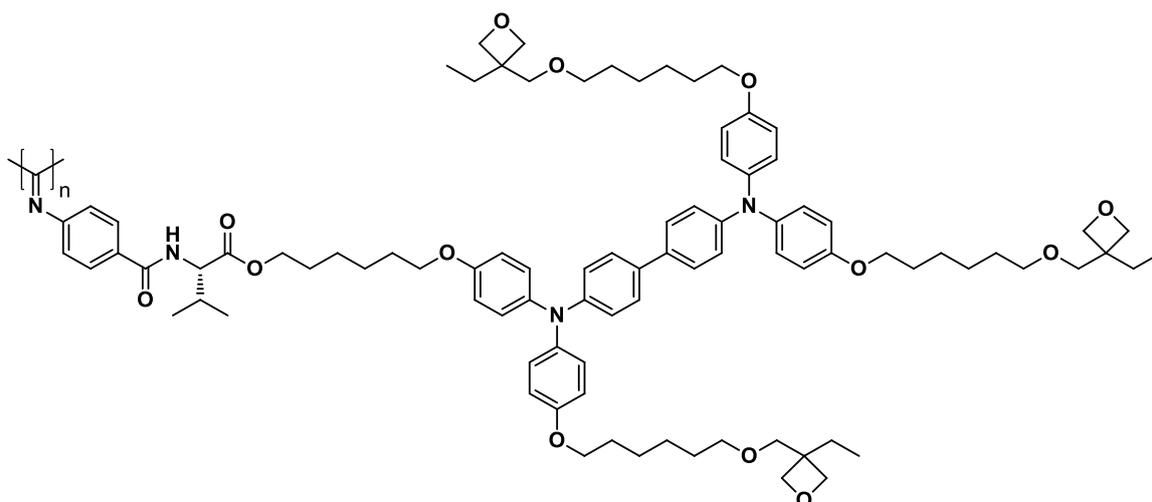
Ausbeute: 0.690 g (77 %) als gelber Feststoff.

ORD ($c = 1.0$, THF, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = -67.0^\circ$ $[\alpha]_{579} = -73.6^\circ$ $[\alpha]_{546} = -92.7^\circ$

GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB): $M_n = 4.16 \cdot 10^5$ g/mol $M_w = 1.40 \cdot 10^6$ g/mol **PDI** = 3.36



6.5.5.5 Darstellung von *poly-300*



Exp.-Nr.: FH-390

Durchführung nach AAV 8

Einwaagen:

Tris(hexyloxy-oxetan)-TPD-Isonitrilmonomer **300**: 0.133 g (0.090 mmol, 1.0 Äq.)

NiCl₂-Hexahydrat (0.01 M in EtOH): 9.0 µl (0.090 µmol, 0.1 mol-%)

THF: 9.0 ml

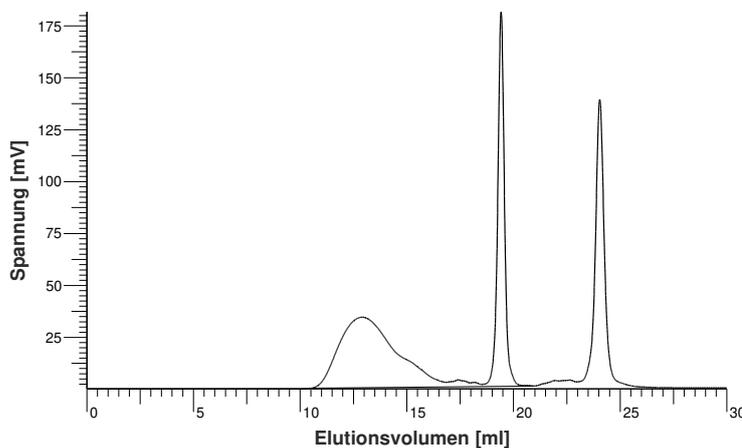
Annealing-Dauer bis zum Erreichen einer konstanten Elliptizität Θ :

4 Tage (100 °C, Dioxan)

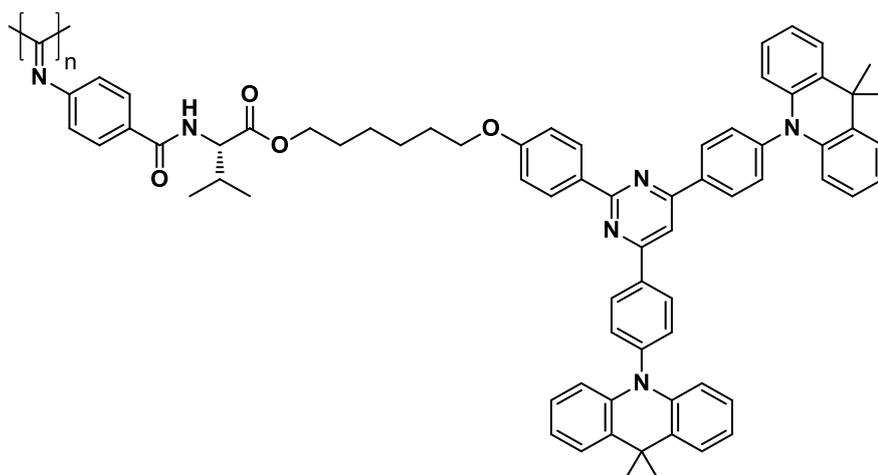
Ausbeute: 0.103 g (77 %) als glasartiger, rötlicher Feststoff.

ORD ($c = 1.0$, THF, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = -17.1^\circ$ $[\alpha]_{579} = -30.1^\circ$ $[\alpha]_{546} = -20.6^\circ$
 $[\alpha]_{436} = -92.3^\circ$

GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB): $M_n = 1.27 \cdot 10^5$ g/mol $M_w = 4.60 \cdot 10^6$ g/mol **PDI** = 3.62



6.5.5.6 Darstellung von *poly-299*



Exp.-Nr.: FH-368

Durchführung nach AAV 8

Einwaagen:

APP-Emitter funktionalisierten Isonitril-Monomers **299**: 0.100 g (0.422 mmol, 1.0 Äq.)

NiCl₂-Hexahydrat (0.01 M in EtOH): 42.2 μ l (0.422 μ mol, 0.1 mol-%)

THF: 4.2 ml

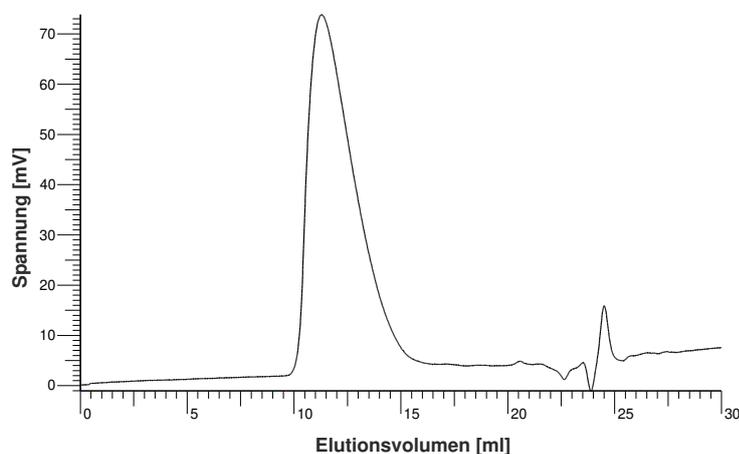
Annealing-Dauer bis zum Erreichen einer konstanten Elliptizität Θ :

14 Tage (100 °C, Dioxan)

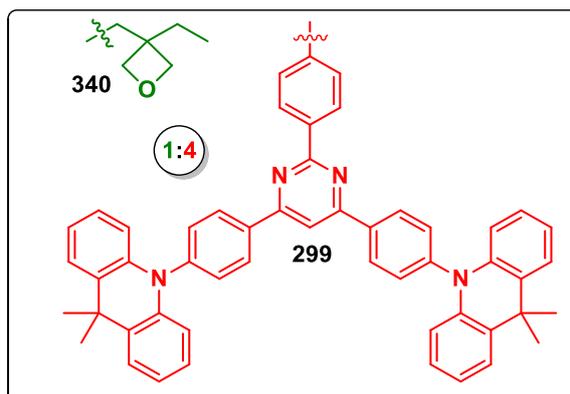
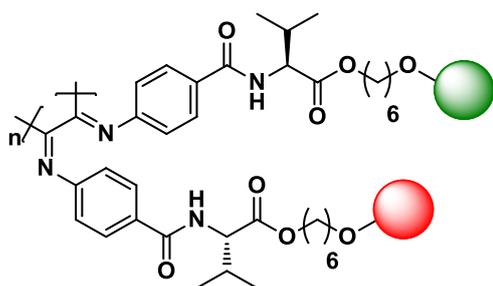
Ausbeute: 81.0 mg (81 %) als gelber Feststoff.

ORD ($c = 1.0$, THF, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = +129.9^\circ$ $[\alpha]_{579} = +136.7^\circ$ $[\alpha]_{546} = +182.4^\circ$

GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB): $M_n = 4.94 \cdot 10^5$ g/mol $M_w = 1.56 \cdot 10^6$ g/mol **PDI** = 3.16



6.5.5.7 poly-299_{0.8}-co-340_{0.2} (statistisches Copolymer)



Exp.-Nr.: FH-367

Durchführung nach AAV 8

Einwaagen:

APP-Emitter funktionalisierten Isonitril-Monomers **299**: 0.500 g (0.468 mmol, 1.0 Äq.)

Oxetan-funktionalisiertes Isonitrilmonomer **340**: 52.1 mg (0.117 mmol, 0.25 Äq.)

NiCl₂-Hexahydrat (0.01 M in EtOH): 58.6 µl (0.586 µmol, 0.1 mol-% bzgl. $\Sigma n_{\text{Monomere}}$)

THF: 22.8 ml

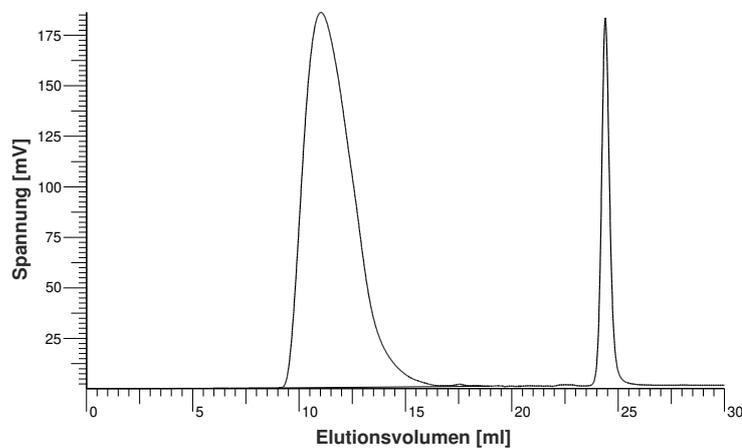
Annealing-Dauer bis zum Erreichen einer konstanten Elliptizität Θ :

14 Tage (100 °C, Dioxan)

Ausbeute: 0.510 g (77 %) als gelber Feststoff.

ORD ($c = 0.2$, Dioxan, 20.0 °C): $[\alpha]_{589} = -71.6^\circ$ $[\alpha]_{579} = -82.1^\circ$ $[\alpha]_{546} = -73.4^\circ$

GPC (PS, THF mit 0.1 % TBAB): Hydrodynamisches Volumen liegt oberhalb der Ausschlussgrenze.





7 Literatur

- [1] B. Geffroy, P. I. Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572.
- [2] O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2006**, *137*, 811.
- [3] <https://www.bimmertoday.de/2016/07/21/bmw-m4-gts-oled-rueckleuchten-osram-lichttechnik-design/>, aufgerufen am: **09.07.2018**.
- [4] <https://www.samsung.com/global/galaxy/galaxy-s9/>, aufgerufen am: **09.07.2018**.
- [5] <https://video.golem.de/wissenschaft/16752/oled-leuchtmittel-von-lg-display-angesehen.html>, aufgerufen am: **09.07.2018**.
- [6] C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, S. Doi, *Sci Technol Adv Mat* **2014**, *15*, 34203.
- [7] a) S. Ho, S. Liu, Y. Chen, F. So, *PHOTOE* **2015**, *5*, 057611; b) G. Liaptsis, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 359; c) G. Liaptsis, D. Hertel, K. Meerholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9563; d) G. Liaptsis, D. Hertel, K. Meerholz, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9742; e) A. Köhnen, N. Riegel, J. H. W. M. Kremer, H. Lademann, D. C. Müller, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 879; f) M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 191.
- [8] a) S. S. Babu, S. Prasanthkumar, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1766; b) Y. Tian, L. Zhang, P. Duan, F. Liu, B. Zhang, C. Liu, M. Liu, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2847.
- [9] P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2699.
- [10] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **1953**, *50*, 64.
- [11] a) M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042; b) W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229.
- [12] D. F. Williams, M. Schadt, *Proc. IEEE* **1970**, *58*, 476.
- [13] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts, *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171.
- [14] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [15] T. Tsujimura, *OLED Displays - Fundamentals and Applications, Vol. 1*, Wiley, New Jersey (USA), **2012**.
- [16] A. L. Burin, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4704.

-
- [17] J. K. Mahon, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2001**, 32, 22.
- [18] Y. Divayana, B. J. Chen, X. W. Sun, K. S. Sarma, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 083508.
- [19] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper, Vol. 1*, Wiley-VCH, Berlin, **2005**.
- [20] M. A. Khan, W. Xu, F. Wei, Y. Bai, X. Y. Jiang, Z. L. Zhang, W. Q. Zhu, *Solid State Commun.* **2007**, 144, 343.
- [21] A. Werner, M. Burghart, S. Murano, O. Schneider, T. Stübinger, M. Limmert, J. Blochwitz-Nimoth, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2006**, 37, 1099.
- [22] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1233.
- [23] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 729.
- [24] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, N. R. Armstrong, *Org. Electron.* **2001**, 2, 97.
- [25] G. He, C. Rothe, S. Murano, A. Werner, O. Zeika, J. Birnstock, *J. Soc. Inf. Disp.* **2009**, 17, 159.
- [26] G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, J. Salbeck, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 3911.
- [27] R. Meerheim, B. Lussem, K. Leo, *Proc. IEEE* **2009**, 97, 1606.
- [28] T. Maindron, M. B. Khalifa, D. Vaufrey, H. Cloarec, C. Pinot, H. Doyeux, J. C. Martinez, S. Cina, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2006**, 37, 1189.
- [29] H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, B. Ruhstaller, W. Rieß, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 466.
- [30] W. Rieß, T. A. Beierlein, H. Riel, *Phys. Status Solidi A* **2004**, 201, 1360.
- [31] S. Tatsuya, S. Mitsunobu, Y. Akira, Y. Jiro, H. Takashi, I. Yuichi, Y. Takao, I. Tadashi, M. Takao, A. Mitsuru, T. Shinichiro, U. Tetsuo, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2001**, 32, 384.
- [32] T. Tsujimura, Y. Kobayashi, K. Murayama, A. Tanaka, M. Morooka, E. Fukumoto, H. Fujimoto, J. Sekine, K. Kanoh, K. Takeda, K. Miwa, M. Asano, N. Ikeda, S. Kohara, S. Ono, C. T. Chung, R. M. Chen, J. W. Chung, C. W. Huang, H. R. Guo, C. C. Yang, C. C. Hsu, H. J. Huang, W. Riess, H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, D. Gundlach, S. Alvarado, C. Rost, P. Mueller, F. Libsch, M. Mastro, R. Polastre, A. Lien, J. Sanford, R. Kaufman, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2003**, 34, 6.
- [33] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 1316.
- [34] J. Rodriguez-Viejo, K. F. Jensen, H. Mattoussi, J. Michel, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2132.

-
- [35] L. Bakueva, S. Musikhin, M. A. Hines, T.-W. F. Chang, M. Tzolov, G. D. Scholes, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2895.
- [36] A. Titov, K. Acharya, C. Wang, J. Hyvonen, J. Tokarz, P. H. Holloway, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2017**, *48*, 58.
- [37] B.-H. Kang, J.-S. Lee, S.-W. Lee, S.-W. Kim, J.-W. Lee, S.-A. Gopalan, J.-S. Park, D.-H. Kwon, J.-H. Bae, H.-R. Kim, S.-W. Kang, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 34659.
- [38] B. Riedel, *Effizienzsteigerung in organischen Leuchtdioden, Vol. 1*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2011**.
- [39] J. Hanisch, *Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2009**.
- [40] P. Mark, W. Helfrich, *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*, 205.
- [41] D. Poplavskyy, W. Su, F. So, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 014501.
- [42] J. Shinar, *Organic Light-Emitting Devices - A Survey, Vol. 1*, Springer Science+Business Media, New York, **2004**.
- [43] M. Lenzlinger, E. H. Snow, *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 278.
- [44] J. G. Simmons, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *15*, 967.
- [45] S. R. Pollack, C. E. Morris, *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 1503.
- [46] W. Warta, N. Karl, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 1172.
- [47] N. Karl, *Synth. Met.* **2003**, *133-134*, 649.
- [48] H. Bässler, A. Köhler, in *Unimolecular and Supramolecular Electronics I: Chemistry and Physics Meet at Metal-Molecule Interfaces* (Ed.: R. M. Metzger), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**, pp. 1.
- [49] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- [50] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **1993**, *175*, 15.
- [51] a) Y. N. Gartstein, E. M. Conwell, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 351; b) R. Agrawal, P. Kumar, S. Ghosh, A. K. Mahapatro, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 073311.
- [52] a) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048; b) Luo Yan-Ju, Lu Zhi-Yun, H. Yan, *Chin. Chem. Lett* **2016**, *27*, 1223.
- [53] J. Wang, W. Li, C. Wang, *J Nanomater.* **2014**, *2014*, 6.
- [54] T. Bocksrocker, J. Hoffmann, C. Eschenbaum, A. Pargner, J. Preinfalk, F. Maier-Flaig, U. Lemmer, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 396.
- [55] J. Zhou, N. Ai, L. Wang, H. Zheng, C. Luo, Z. Jiang, S. Yu, Y. Cao, J. Wang, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 648.

-
- [56] S.-H. Cho, Y.-W. Song, J.-g. Lee, Y.-C. Kim, J. H. Lee, J. Ha, J.-S. Oh, S. Y. Lee, S. Y. Lee, K. H. Hwang, D.-S. Zang, Y.-H. Lee, *Opt. Express* **2008**, *16*, 12632.
- [57] Y. Sun, S. R. Forrest, *Nat. Photon.* **2008**, *2*, 483.
- [58] a) Y.-G. Bi, J. Feng, Y.-F. Li, Y. Jin, Y.-F. Liu, Q.-D. Chen, H.-B. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 053304; b) W. H. Koo, S. M. Jeong, F. Araoka, K. Ishikawa, S. Nishimura, T. Toyooka, H. Takezoe, *Nat. Photon.* **2010**, *4*, 222; c) K. Saxena, D. S. Mehta, V. K. Rai, R. Srivastava, G. Chauhan, M. N. Kamalasanan, *J. Lumin* **2008**, *128*, 525.
- [59] Q.-D. Ou, L.-H. Xu, W.-Y. Zhang, Y.-Q. Li, Y.-B. Zhang, X.-D. Zhao, J.-D. Chen, J.-X. Tang, *Opt. Express* **2016**, *24*, A674.
- [60] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422.
- [61] C. Murawski, K. Leo, M. C. Gather, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6801.
- [62] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234.
- [63] R. Meerheim, R. Nitsche, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 43310.
- [64] Z. B. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, Z. M. Hudson, S. Wang, Z. W. Liu, Z. H. Lu, *Nat. Photon.* **2011**, *5*, 753.
- [65] S.-J. Su, E. Gonmori, H. Sasabe, J. Kido, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4189.
- [66] a) H. Yersin, *Top Curr Chem* **2004**, *241*, 1; b) H. Yersin, in *Transition Metal and Rare Earth Compounds: Excited States, Transitions, Interactions III*, Springer Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 1; c) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234.
- [67] M. Wohlgenannt, *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201*, 1188.
- [68] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 071104.
- [69] N. Tian, D. Lenkeit, S. Pelz, D. Kourkoulos, D. Hertel, K. Meerholz, E. Holder, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11629.
- [70] H. Yersin, D. Donges, in *Transition Metal and Rare Earth Compounds: Excited States, Transitions, Interactions II* (Ed.: H. Yersin), Springer Berlin, Heidelberg, **2001**, pp. 81.
- [71] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4.

-
- [72] W. S. Jeon, T. J. Park, S. Y. Kim, R. Pode, J. Jang, J. H. Kwon, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 240.
- [73] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [74] T. Forster, *Discuss. Faraday. Soc.* **1959**, *27*, 7.
- [75] A. P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing*, Springer, Heidelberg, **2015**.
- [76] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- [77] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622.
- [78] R. Pode, J.-S. Ahn, W. S. Jeon, T. J. Park, J. H. Kwon, *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9*, 1151.
- [79] T. Tatsuyoshi, S. Satoshi, N. Hiromi, H. Shunsuke, I. Takahiro, W. Takeyoshi, M. Satomi, O. Nobuharu, Y. Shunpei, *J. Soc. Inf. Disp.* **2016**, *24*, 360.
- [80] S. Satoshi, S. Satoko, O. Nobuharu, I. Hideko, S. Kunihiro, N. Hiromi, Y. Shunpei, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 042102.
- [81] a) D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, J. P. Spindler, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 124510; b) S. M. King, M. Cass, M. Pintani, C. Coward, F. B. Dias, A. P. Monkman, M. Roberts, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 074502.
- [82] C.-J. Chiang, A. Kimyonok, M. K. Etherington, G. C. Griffiths, V. Jankus, F. Tursoy, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 739.
- [83] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 083302.
- [84] R. A. Keller, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 27.
- [85] a) K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 253; b) S. Y. Lee, T. Yasuda, H. Nomura, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 093306.
- [86] D. Hu, L. Yao, B. Yang, Y. Ma, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373*, 20140318.
- [87] Y. Wada, K. Shizu, S. Kubo, K. Suzuki, H. Tanaka, C. Adachi, H. Kaji, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 183303.
- [88] D. Zhang, L. Duan, D. Zhang, Y. Qiu, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8983.
- [89] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Methods and Applications in Fluorescence* **2017**, *5*, 012001.
- [90] a) C. Féry, B. Racine, D. Vaufrey, H. Doyeux, S. Cinà, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 213502; b) R. Fan, X. Zhang, Z. Tu, T. Hwang, J. Fu, P. Lu, M. Jou, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2017**, *48*, 1999.

-
- [91] K. Yamae, H. Tsuji, V. Kittichungchit, N. Ide, T. Komoda, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2013**, 44, 916.
- [92] M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 233.
- [93] M. Pope, H. Kallmann, J. Giachino, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2540.
- [94] M. A. Baldo, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 035321.
- [95] C. Gärtner, C. Karnutsch, U. Lemmer, C. Pflumm, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 023107.
- [96] E. J. W. List, C. H. Kim, A. K. Naik, U. Scherf, G. Leising, W. Graupner, J. Shinar, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 155204.
- [97] a) M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 10967; b) J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mężyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, P. Di Marco, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 235321.
- [98] S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 125328.
- [99] J. Lee, J.-I. Lee, J. Y. Lee, H. Y. Chu, *Org. Electron.* **2009**, 10, 1529.
- [100] J. Kalinowski, P. D. Marco, M. Cocchi, V. Fattori, N. Camaioni, J. Duff, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 2317.
- [101] Y. Luo, H. Aziz, Z. D. Popovic, G. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 103505.
- [102] L. Yichun, A. Hany, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1285.
- [103] Z. R. Li, *Organic Light-Emitting Materials and Devices, Second Edition*, CRC Press, **2017**.
- [104] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1348.
- [105] a) I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 166, 354; b) B. M. Kim, Q. P. B. Nguyen, J. G. Fan, M. J. Kim, R. Braveenth, G. W. Kim, J. H. Kwon, K. Y. Chai, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, 36, 1303.
- [106] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
- [107] G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 1185.
- [108] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 152.
- [109] S. J. Kang, D. S. Park, S. Y. Kim, C. N. Whang, K. Jeong, S. Im, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 2581.
- [110] H. Tang, F. Li, J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2560.
- [111] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. v. Seggern, M. Stöbel, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 420.

-
- [112] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, N. R. Armstrong, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 2324.
- [113] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556.
- [114] X. Zhang, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2069.
- [115] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2030.
- [116] S. Kumar, S. Patil, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6351.
- [117] a) P. E. Burrows, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2718; b) B. J. Chen, X. W. Sun, Y. K. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3017.
- [118] a) K. A. Higginson, X.-M. Zhang, F. Papadimitrakopoulos, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1017; b) G. G. Malliaras, Y. Shen, D. H. Dunlap, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2582.
- [119] a) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1489; b) J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551; c) H. Yuji, A. Chihaya, T. Tetsuo, S. Shogo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, 1812; d) C. Wang, G.-Y. Jung, Y. Hua, C. Pearson, M. R. Bryce, M. C. Petty, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1167.
- [120] J.-W. Kang, D.-S. Lee, H.-D. Park, Y.-S. Park, J. W. Kim, W.-I. Jeong, K.-M. Yoo, K. Go, S.-H. Kim, J.-J. Kim, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3714.
- [121] E. A. Josie, C. Yuen Yap, K. Tony, G. C. R. C. Raphaël, N. J. Ekins-Daukes, J. C. Maxwell, W. S. Timothy, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, *185*, 012002.
- [122] a) V. I. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Org. Electron.* **2003**, *4*, 77; b) S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 197; c) B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, A. B. Chwang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3858.
- [123] H. T. Shih, C. H. Lin, H. H. Shih, C. H. Cheng, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1409.
- [124] S. Valouch, C. Hönes, S. W. Kettlitz, N. Christ, H. Do, M. F. G. Klein, H. Kalt, A. Colmann, U. Lemmer, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2727.
- [125] B. Wang, G. Mu, X. Lv, L. Ma, S. Zhuang, L. Wang, *Org. Electron.* **2016**, *34*, 179.
- [126] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res* **2015**, *48*, 1676.
- [127] J. Kido, T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2866.

-
- [128] a) J. Alstrup, M. Jørgensen, A. J. Medford, F. C. Krebs, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2819; b) Z. Hu, J. Zhang, Y. Zhu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *117*, 610.
- [129] D. J. Gaspar, G. Polikarpov, *OLED Fundamentals, Vol. 1*, CRC Press, New York (USA), **2015**.
- [130] T.-H. Han, W. Song, T.-W. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3117.
- [131] Z. Lü, Z. Deng, J. Zheng, D. Xu, Z. Chen, E. Zhou, Y. Wang, *Vacuum* **2010**, *84*, 1287.
- [132] H.-W. Lin, W.-C. Lin, J.-H. Chang, C.-I. Wu, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 1204.
- [133] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 326.
- [134] K. H. Yeoh, N. A. Talik, T. J. Whitcher, C. Y. B. Ng, K. L. Woon, *J. Phys. D Appl. Phys.* **2014**, *47*, 205103.
- [135] M. Jaymand, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1287.
- [136] K. Fehse, G. Schwartz, K. Walzer, K. Leo, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 124509.
- [137] A. De Girolamo Del Mauro, G. Nenna, V. Bizzarro, I. A. Grimaldi, F. Villani, C. Minarini, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 3618.
- [138] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 113506.
- [139] C. Tao, S. Ruan, G. Xie, X. Kong, L. Shen, F. Meng, C. Liu, X. Zhang, W. Dong, W. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 043311.
- [140] W. Yu, L. Shen, S. Ruan, F. Meng, J. Wang, E. Zhang, W. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *98*, 212.
- [141] S. Lattante, *Electronics* **2014**, *3*, 132.
- [142] M. Aonuma, T. Oyamada, H. Sasabe, T. Miki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 183503.
- [143] 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. Fragneaud, W. G. Quirino, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12999.
- [144] P. Cias, C. Slugovc, G. Gescheidt, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14519.
- [145] H. Chen, C.-H. Gao, Z.-Q. Jiang, L. Zhang, L.-S. Cui, S.-J. Ji, L.-S. Liao, *Dyes and Pigments* **2014**, *107*, 15.
- [146] M. Malagoli, M. Manoharan, B. Kippelen, J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 283.
- [147] S. A. V. Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2160.

-
- [148] M. G. Maglione, C. Minarini, R. Miscioscia, G. Nenna, E. Romanelli, P. Tassini, *Macromol. Symp.* **2007**, *247*, 311.
- [149] R. Schlaf, H. Murata, Z. H. Kafafi, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *120*, 149.
- [150] D. F. O'Brien, P. E. Burrows, S. R. Forrest, B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1108.
- [151] D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 442.
- [152] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904.
- [153] T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 966.
- [154] Z. Li, H. Meng, *Organic Light-Emitting Materials and Devices, Vol. 1*, CRC Press, New York (USA), **2007**.
- [155] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1.
- [156] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 807.
- [157] C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2448.
- [158] J. Meyer, S. Hamwi, S. Schmale, T. Winkler, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 702.
- [159] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 410.
- [160] a) B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195208; b) W. Gao, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 4040.
- [161] P. Wellmann, M. Hofmann, O. Zeika, A. Werner, J. Birnstock, R. Meerheim, G. He, K. Walzer, M. Pfeiffer, K. Leo, *J. Soc. Inf. Disp.* **2005**, *13*, 393.
- [162] a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2337; b) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Organometallics* **2012**, *31*, 7753.
- [163] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564.
- [164] F. Ullmann, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 2389.
- [165] A. A. Kelkar, N. M. Patil, R. V. Chaudhari, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7143.
- [166] H. B. Goodbrand, N.-X. Hu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 670.
- [167] R. K. Gujadhur, C. G. Bates, D. Venkataraman, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4315.
- [168] R. A. Altman, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *Nature Protocols* **2007**, *2*, 2881.

-
- [169] B. P. Fors, P. Krattiger, E. Strieter, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3505.
- [170] C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 694.
- [171] R. Mertens, *The OLED Handbook - A Guide to OLED Technology, Industry and Market, Vol. 1*, OLED-Info, **2018**.
- [172] A. Islam, M. Rabbani, M. H. Bappy, M. A. R. Miah, N. Sakib, in *2013 International Conference on Informatics, Electronics and Vision (ICIEV)*, **2013**, pp. 1.
- [173] X. H. Yang, D. Neher, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2476.
- [174] a) S. Winter, S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, in *SPIE Photonics Europe, Vol. 6999*, SPIE, **2008**, p. 8; b) H. Vestweber, H. Heil, P. Stoessel, A. Buesing, A. H. Parham, R. Fortee, U. S. Patent 0220,285 A1, **2008**.
- [175] S. Merlet, M. Birau, Z. Y. Wang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2157.
- [176] W. Deuschel, *Helv. Chim. Acta* **1951**, *34*, 2403.
- [177] F. Ebel, W. Deuschel, *Chemische Berichte* **1956**, *89*, 2794.
- [178] L. Chardonnens, B. Laroche, W. Sieber, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 585.
- [179] V. C. Pham, G. Huh, J. Kim, D. J. Choo, J. Y. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 1781.
- [180] T. Hadizad, J. Zhang, Z. Y. Wang, T. C. Gorjanc, C. Py, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 795.
- [181] a) H. Wettach, S. S. Jester, A. Colsmann, U. Lemmer, N. Rehm, K. Meerholz, S. Höger, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 691; b) H. Jeong, H. Shin, J. Lee, B. Kim, Y.-I. Park, K. S. Yook, B.-K. An, J. Park, *Vol. 5*, SPIE, **2015**, p. 23.
- [182] S. Schmidbauer, A. Hohenleutner, B. König, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2114.
- [183] C. Pi-Tai, C. Yun, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380.
- [184] P.-T. Chou, Y. Chi, M.-W. Chung, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653.
- [185] C.-C. Hsu, C.-C. Lin, P.-T. Chou, C.-H. Lai, C.-W. Hsu, C.-H. Lin, Y. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7715.
- [186] 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, D. Credginton, *Science* **2017**, *356*, 159.
- [187] S. Danyan, W. Yafei, L. Yu, Z. Zhiyong, L. Jian, H. Juan, C. Qing, L. Gangtie, Z. Weiguo, *Chem. - Asian J.* **2012**, *7*, 2096.
- [188] E. Holder, B. M. W. Langeveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109.
- [189] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2000**, *403*, 750.

-
- [190] a) L. H. Fischer, M. I. J. Stich, O. S. Wolfbeis, N. Tian, E. Holder, M. Schäferling, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10857; b) N. Tian, Y. V. Aulin, D. Lenkeit, S. Pelz, O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, M. A. Loi, E. Holder, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8613.
- [191] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894.
- [192] M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9391.
- [193] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4802.
- [194] J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. M. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9499.
- [195] T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9580.
- [196] M. Gábor, N. Hiroko, Z. Qisheng, N. Tetsuya, A. Chihaya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11311.
- [197] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat. Photon.* **2014**, *8*, 326.
- [198] H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11392.
- [199] H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15985.
- [200] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915.
- [201] R. Komatsu, H. Sasabe, Y. Seino, K. Nakao, J. Kido, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2274.
- [202] H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, *Nat. Commun* **2015**, *6*, 8476.
- [203] a) Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706; b) F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3707.
- [204] K. Junji, K. Keiko, A. Tomohiro, K. Takayuki, *Chem. - Asian J.* **2009**, *4*, 42.
- [205] A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Halliday, R. W. Jackson, A. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pichler, I. D. W. Samuel, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4031.
- [206] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, *357*, 477.
- [207] J. L. Segura, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 319.

-
- [208] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [209] J. L. Brédas, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 507.
- [210] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
- [211] a) X. Z. Jiang, Y. Q. Liu, X. Q. Song, D. B. Zhu, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 311; b) M. A. Ruderer, C. Wang, E. Schaible, A. Hexemer, T. Xu, P. Müller-Buschbaum, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4491.
- [212] A. Pelter, I. Jenkins, D. E. Jones, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10357.
- [213] G. Grem, G. Leising, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4105.
- [214] a) M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1054; b) M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060; c) R. Matthias, S. Arnulf-Dieter, W. Gerhard, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1991.
- [215] S. Becker, C. Ego, A. C. Grimsdale, E. J. W. List, D. Marsitzky, A. Pogantsch, S. Setayesh, G. Leising, K. Müllen, *Synth. Met.* **2001**, *125*, 73.
- [216] G. Leising, S. Tasch, F. Meghdadi, L. Athouel, G. Froyer, U. Scherf, *Synth. Met.* **1996**, *81*, 185.
- [217] J. Huang, H. Zhang, W. Tian, J. Hou, Y. Ma, J. Shen, S. Liu, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 105.
- [218] U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489.
- [219] Y. Geerts, U. Keller, U. Scherf, M. Schneider, K. Müllen, *Polym. Prep.* **1997**, *38*, 315.
- [220] J. Grüner, H. F. Wittmann, P. J. Hamer, R. H. Friend, J. Huber, U. Scherf, K. Müllen, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1994**, *67*, 181.
- [221] A. C. Grimsdale, P. Leclère, R. Lazzaroni, J. D. MacKenzie, C. Murphy, S. Setayesh, C. Silva, R. H. Friend, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 729.
- [222] M. Hempe, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2016**.
- [223] H. K. Kim, M.-K. Ryu, S.-M. Lee, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1236.
- [224] D.-J. Kim, S.-H. Kim, J.-H. Lee, S.-J. Kang, H.-K. Kim, T. Zyung, I. Cho, S.-K. Choi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *280*, 391.
- [225] C. M. Bouché, P. Berdagué, H. Facoetti, P. Robin, P. Le Barny, M. Schott, *Synth. Met.* **1996**, *81*, 191.
- [226] A. Gupta, S. E. Watkins, A. D. Scully, T. B. Singh, G. J. Wilson, L. J. Rozanski, R. A. Evans, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 856.
- [227] X.-C. Li, T.-M. Yong, J. Grüner, A. B. Holmes, S. C. Moratti, F. Cacialli, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 437.

-
- [228] M. C. Gather, S. Köber, S. Heun, K. Meerholz, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 024506.
- [229] E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 33.
- [230] Y.-G. He, S.-Y. Shi, N. Liu, Y.-S. Ding, J. Yin, Z.-Q. Wu, *Macromolecules* **2016**, *49*, 48.
- [231] D. Katsis, H. P. Chen, S. H. Chen, L. J. Rothberg, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2982.
- [232] a) M. Reller, S. Wesp, M. R. M. Koos, M. Reggelin, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13351; b) S. Wesp, *geplante Dissertation* TU Darmstadt, Darmstadt, **2018**; c) J. Schilling, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2016**; d) J. Hossain, *geplante Dissertation* TU Darmstadt, Darmstadt, **2018**.
- [233] a) M. Fleckenstein, *geplante Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2018**; b) S. Otto, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2018**.
- [234] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30.
- [235] a) T. Wiesner, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2016**; b) L. Schnellbacher, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2015**; c) M. Hempe, L. Schnellbacher, T. Wiesner, M. Reggelin, *Synthesis* **2017**, *28*, 4489.
- [236] W. Lieke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *112*, 316.
- [237] E. Meyer, *J. Prakt. Chem.* **1866**, 147.
- [238] A. Gautier, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, *142*, 289.
- [239] A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300.
- [240] R. Wittmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1961**, *37*, 187.
- [241] S. Khapli, S. Dey, D. Mal, *J. Indian Inst. Sci.* **2001**, *81*, 461.
- [242] X. Wang, Q.-G. Wang, Q.-L. Luo, *Synthesis* **2015**, *47*, 49.
- [243] H. M. Walborsky, G. E. Niznik, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 187.
- [244] I. Ugi, R. Meyr, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 702.
- [245] R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, *Synthesis* **1985**, *1985*, 400.
- [246] a) F. Millich, G. K. Baker, *Macromolecules* **1969**, *2*, 122; b) F. Millich, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 101.
- [247] R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 11.
- [248] J. J. L. M. Cornelissen, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1625.
- [249] P. C. J. Kamer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6818.
- [250] F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1513.

-
- [251] K. Onitsuka, T. Mori, M. Yamamoto, F. Takei, S. Takahashi, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7224.
- [252] G. A. Metselaar, E. Schwartz, R. de Gelder, M. C. Feiters, S. Nikitenko, G. Smolentsev, G. E. Yalovega, A. V. Soldatov, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1850.
- [253] T. J. Deming, B. M. Novak, *Macromolecules* **1991**, *24*, 326.
- [254] F. Batool, *IJARCCCE* **2007**, *5*, 152.
- [255] F. So, J. Kido, P. Burrows, *MRS Bulletin* **2011**, *33*, 663.
- [256] S. Biswas, O. Shalev, M. Shtein, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2013**, *4*, 289.
- [257] K. Kawano, K. Nagayoshi, T. Yamaki, C. Adachi, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1695.
- [258] S.-R. Tseng, H.-F. Meng, K.-C. Lee, S.-F. Horng, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 153308.
- [259] X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2053.
- [260] S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2067.
- [261] W. Ma, P. K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 274.
- [262] F. Huang, H. Wu, D. Wang, W. Yang, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 708.
- [263] F. Huang, P. I. Shih, h. F. Shu, Y. Chi, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 361.
- [264] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2922.
- [265] S.-R. Tseng, S.-C. Lin, H.-F. Meng, H.-H. Liao, C.-H. Yeh, H.-C. Lai, S.-F. Horng, C.-S. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 163501.
- [266] A. Abdulkarim, F. Hinkel, D. Jansch, J. Freudenberg, F. E. Golling, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16208.
- [267] T. Yamamoto, A. Morita, T. Maruyama, Z.-h. Zhou, T. Kanbara, K. Sanechika, *Polym. J.* **1990**, *22*, 187.
- [268] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357.
- [269] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
- [270] K. M. Schelkle, M. Bender, K. Jeltsch, T. Buckup, K. Müllen, M. Hamburger, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14753.
- [271] Y. T. Shieh, K. I. Hsiao, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 1075.
- [272] C. A. Zuniga, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 658.
- [273] A. R. Davis, K. R. Carter, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1711.

-
- [274] a) F. Huang, Y.-J. Cheng, Y. Zhang, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4495; b) M. S. Liu, Y.-H. Niu, J.-W. Ka, H.-L. Yip, F. Huang, J. Luo, T.-D. Kim, A. K. Y. Jen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9570.
- [275] B. Ma, F. Lauterwasser, L. Deng, C. S. Zonte, B. J. Kim, J. M. J. Fréchet, C. Borek, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4827.
- [276] Y.-D. Zhang, R. D. Hreha, G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, S. R. Marder, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1703.
- [277] D. G. Patel, K. R. Graham, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3004.
- [278] L. Ahrens, S. Schliske, K.-P. Strunk, F. Hinkel, C. Melzer, U. H. F. Bunz, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, D. Jänsch, J. Freudenberg, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4157.
- [279] A. Bacher, C. H. Erdelen, W. Paulus, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, P. Schuhmacher, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4551.
- [280] S. Feser, K. Meerholz, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5001.
- [281] S. Jungermann, N. Riegel, D. Müller, K. Meerholz, O. Nuyken, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8911.
- [282] D. Müller, M. Gross, K. Meerholz, T. Braig, M. S. Bayerl, F. Bielefeldt, O. Nuyken, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 31.
- [283] P. Zacharias, M. C. Gather, M. Rojahn, O. Nuyken, K. Meerholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4388.
- [284] P. S. Rudati, D. C. Mueller, K. Meerholz, *Procedia Chem.* **2012**, *4*, 216.
- [285] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature* **2003**, *421*, 829.
- [286] W. Miao, L. Qin, D. Yang, X. Jin, M. Liu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1064.
- [287] R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7519.
- [288] K. L. Caran, D.-C. Lee, R. G. Weiss, *Soft Fibrillar Materials: fabrication and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [289] D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Langmuir* **2000**, *16*, 352.
- [290] V. A. Mallia, M. George, D. L. Blair, R. G. Weiss, *Langmuir* **2009**, *25*, 8615.
- [291] G. Mieden-Gundert, L. Klein, M. Fischer, F. Vögtle, K. Heuzé, J. L. Pozzo, M. Vallier, F. Fages, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3266.
- [292] A. D'Aleo, J.-L. Pozzo, F. Fages, M. Schmutz, G. Mieden-Gundert, F. Vogtle, V. Caplar, M. Zinic, *Chem. Commun.* **2004**, 190.

-
- [293] E. Ressouche, S. Pensec, B. Isare, G. Ducouret, L. Bouteiller, *ACS Macro Letters* **2016**, *5*, 244.
- [294] a) G. John, S. R. Jadhav, V. M. Menon, V. T. John, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1760; b) A. Vidyasagar, K. Handore, K. M. Sureshan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8021.
- [295] J. Makarević, M. Jokić, Z. Raza, Z. Štefanić, B. Kojić-Prodić, M. Žinić, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5567.
- [296] a) P. Duan, Y. Li, J. Jiang, T. Wang, M. Liu, *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 1051; b) Y. Li, T. Wang, M. Liu, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1312.
- [297] A. R. Hirst, B. Escuder, J. F. Miravet, D. K. Smith, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8122.
- [298] X. Yang, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Langmuir* **2010**, *26*, 11720.
- [299] M. Reggelin, *Teilvorhabensbeschreibung - Das Potential der Gedruckten Organischen Elektronik: Optimierte Materialien, Fluide und Flüssigphasenprozesse (POESIE)*, BMBF-Projekt 13N13697, Darmstadt, **2015**.
- [300] A. Britze, V. Möllmann, G. Grundmeier, H. Luftmann, D. Kuckling, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 679.
- [301] X. Liu, M.-L. Go, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 7021.
- [302] G. La Regina, A. Coluccia, V. Famiglini, S. Pelliccia, L. Monti, D. Vullo, E. Nuti, V. Alterio, G. De Simone, S. M. Monti, P. Pan, S. Parkkila, C. T. Supuran, A. Rossello, R. Silvestri, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8564.
- [303] T. B. Shrestha, D. L. Troyer, S. H. Bossmann, *Synthesis* **2014**, *46*, 646.
- [304] S. M. Rahmathullah, J. E. Hall, B. C. Bender, D. R. McCurdy, R. R. Tidwell, D. W. Boykin, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 3994.
- [305] Y.-Q. Cao, B.-G. Pei, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1759.
- [306] M. E. Budén, V. A. Vaillard, S. E. Martin, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4490.
- [307] D. Thirion, J. Rault-Berthelot, L. Vignau, C. Poriel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4418.
- [308] E. S. D. Alvarenga, V. M. Teixeira Carneiro, F. Oliveira Silvério, W. Argolo Saliba, *J. Chil. Chem. Soc.* **2006**, *51*, 986.
- [309] S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016.
- [310] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954.
- [311] J. J. Peterson, Y. C. Simon, E. B. Coughlin, K. R. Carter, *Chem. Commun.* **2009**, 4950.
- [312] A. Buesing, 2007068326, PCT Int. Appl., **2007**.
- [313] M. Kodomari, H. Satoh, S. Yoshitomi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2093.

-
- [314] F. Jaiser, X. Yang, D. Neher, R. Guentner, P. S. d. Freitas, M. Forster, U. Scherf, in *Optical Science and Technology, SPIE's 48th Annual Meeting, Vol. 5214*, SPIE, **2004**, p. 9.
- [315] R. L. Hillard, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4058.
- [316] M. S. Wong, P. F. Xia, X. L. Zhang, P. K. Lo, Y.-K. Cheng, K.-T. Yeung, X. Guo, S. Shuang, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2816.
- [317] S. D. Dreher, S.-E. Lim, D. L. Sandrock, G. A. Molander, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3626.
- [318] Y. Hirai, H. Monobe, N. Mizoshita, M. Moriyama, K. Hanabusa, Y. Shimizu, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1668.
- [319] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [320] N. Narendra, T. M. Vishwanatha, V. V. Sureshbabu, *Synthesis* **2011**, *2011*, 3247.
- [321] P. G. Gassman, W. N. Schenk, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 918.
- [322] H. Huang, G. Zhang, L. Gong, S. Zhang, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2280.
- [323] C. A. Parrish, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2498.
- [324] T. Rödlmeier, *In persönlichem Gespräch mitgeteilt.*, **2018**.
- [325] T. Rödlmeier, *Gemessen am Lichttechnischen Institut des Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*. **2018**.
- [326] C. Kim, M. Nogi, K. Suganuma, Y. Saitou, J. Shirakami, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8447.
- [327] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, *389*, 827.
- [328] C. Marangoni, *Sull'espansione delle gocce d'un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido.*, **1865**.
- [329] a) C. Buffone, K. Sefiane, J. R. E. Christy, *Physics of Fluids* **2005**, *17*, 052104; b) H. Hu, R. G. Larson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7090.
- [330] a) J. Park, J. Moon, *Langmuir* **2006**, *22*, 3506; b) D. Soltman, V. Subramanian, *Langmuir* **2008**, *24*, 2224.
- [331] P. Trigo-Mouriño, C. Merle, M. R. M. Koos, B. Luy, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7013.
- [332] J. C. Lee, J. Y. Yuk, S. H. Cho, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1367.
- [333] a) R. J. Abraham, L. Griffiths, M. Perez, *Magn. Reson. Chem.* **2013**, *51*, 143; b) E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Vol. 5*, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [334] I. Ugi, *Isonitrile Chemistry, Vol. 1*, Academic Press, London, **1971**.

-
- [335] G. Kobayashi, T. Saito, Y. Kitano, *Synthesis* **2011**, 2011, 3225.
- [336] H. Sajiki, T. Ikawa, K. Hattori, K. Hirota, *Chem. Commun.* **2003**, 654.
- [337] P. G. M. Wuts, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 5 ed., John Wiley & Sons, New Jersey, **2014**.
- [338] J. Parra, J. V. Mercader, C. Agulló, A. Abad-Fuentes, A. Abad-Somovilla, *Tetrahedron* **2011**, 67, 624.
- [339] S. N. Bagriantsev, K.-H. Ang, A. Gallardo-Godoy, K. A. Clark, M. R. Arkin, A. R. Renslo, D. L. Minor, *ACS Chem Biol.* **2013**, 8, 1841.
- [340] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res* **2008**, 41, 1461.
- [341] T. Kajitani, K. Okoshi, E. Yashima, *Macromolecules* **2008**, 41, 1601.
- [342] A. Köhnen, M. C. Gather, N. Riegel, P. Zacharias, K. Meerholz, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 113501.
- [343] D. Kourkoulos, *Gemessen am Zentrum für Organische Elektronik (COPT) der Universität zu Köln.*, **2018**.
- [344] D. Kourkoulos, *Referenzwert erhalten vom Zentrum für Organische Elektronik (COPT) der Universität zu Köln.*, **2018**.
- [345] a) M.-R. Ahmadian-Yazdi, A. Rahimzadeh, Z. Chouqi, Y. Miao, M. Eslamian, *AIP Advances* **2018**, 8, 025109; b) F. Zabihi, Y. Xie, S. Gao, M. Eslamian, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 338, 163.
- [346] S. Stahl, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2013**.
- [347] Y. Yuan, T. R. Lee, in *Surface Science Techniques, Vol. 51* (Hrsg.: G. Bracco, B. Holst), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [348] D. Di Nuzzo, C. Kulkarni, B. Zhao, E. Smolinsky, F. Tassinari, S. C. J. Meskers, R. Naaman, E. W. Meijer, R. H. Friend, *ACS Nano* **2017**, 11, 12713.
- [349] M. Merelli, *Circularly polarized light emitting diodes* Rijksuniversiteit Groningen (Niederlande), Groningen, **2017**.
- [350] T.-Y. Li, Y.-M. Jing, X. Liu, Y. Zhao, L. Shi, Z. Tang, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 14912.
- [351] M. Li, S.-H. Li, D. Zhang, M. Cai, L. Duan, M.-K. Fung, C.-F. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 2889.
- [352] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 188.
- [353] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176.

-
- [354] T. Kajitani, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 708.
- [355] Q. Tan, L. Wang, L. Ma, H. Yu, Q. Liu, A. Xiao, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4500.
- [356] M. Olaru, J. Beckmann, C. I. Raț, *Organometallics* **2014**, *33*, 3012.
- [357] Y.-H. Kim, S.-K. Ahn, H. S. Kim, S.-K. Kwon, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4288.
- [358] W.-H. Chen, W.-T. Chuang, U. S. Jeng, H.-S. Sheu, H.-C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15674.
- [359] E. Elhalem, B. N. Bailey, R. Docampo, I. Ujváry, S. H. Szajnman, J. B. Rodriguez, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 3984.
- [360] S. Hanessian, J. P. Maianti, R. D. Matias, L. A. Feeney, E. S. Armstrong, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6476.
- [361] S. Kanikarapu, K. Marumudi, A. C. Kunwar, J. S. Yadav, D. K. Mohapatra, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4167.
- [362] J. Daniel, C. Mastrodonato, A. Sourdon, G. Clermont, J.-M. Vabre, B. Goudeau, H. Voldoire, S. Arbault, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15245.
- [363] S. Huang, P. K. Upputuri, H. Liu, M. Pramanik, M. Wang, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 1696.
- [364] Y.-H. Sun, X.-H. Zhu, Z. Chen, Y. Zhang, Y. Cao, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6281.
- [365] T.-C. Lin, Y.-F. Chen, C.-L. Hu, C.-S. Hsu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7075.
- [366] H. Zhang, T.-T. Lu, W.-Y. Lai, X.-W. Zhang, M.-K. Zhang, P. Lv, C.-F. Liu, W. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 27569.
- [367] H.-J. Lehmler, L. W. Robertson, *Chemosphere* **2001**, *45*, 137.
- [368] V. Theodorou, K. Skobridis, A. G. Tzakos, V. Ragoussis, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8230.
- [369] D.-i. Kato, S. Mitsuda, H. Ohta, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7234.
- [370] Y. Park, J.-H. Lee, D. H. Jung, S.-H. Liu, Y.-H. Lin, L.-Y. Chen, C.-C. Wu, J. Park, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5930.
- [371] J. L. Marshall, N. J. O'Neal, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3674.
- [372] K.-S. Moon, H.-J. Kim, E. Lee, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6807.
- [373] J. Kim, S. H. Kim, I. H. Jung, E. Jeong, Y. Xia, S. Cho, I.-W. Hwang, K. Lee, H. Suh, H.-K. Shim, H. Y. Woo, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1577.

-
- [374] T.-C. Lin, C.-S. Hsu, C.-L. Hu, Y.-F. Chen, W.-J. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 182.
- [375] M. Hosseini-Sarvari, H. Sharghi, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6652.
- [376] T. Yamashita, N. Kawai, H. Tokuyama, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15038.
- [377] J. P. Parrish, B. Sudaresan, K. W. Jung, *Synth. Commun.* **1999**, 29, 4423.
- [378] A. Petitjean, L. A. Cuccia, M. Schmutz, J.-M. Lehn, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2481.
- [379] H. Rao, H. Fu, Y. Jiang, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8107.

Frank-Frederik Hartmann
Westring 24
64354 Reinheim

Darmstadt, 07. März 2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertationsarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Frank-Frederik Hartmann

Frank-Frederik Hartmann
Westring 24
64354 Reinheim

Darmstadt, 07. März 2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Frank-Frederik Hartmann

Frank-Frederik Hartmann
Westring 24
64354 Reinheim

Darmstadt, 07. März 2019

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Frank-Frederik Hartmann

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name Frank-Frederik Hartmann
Adresse Westring 24
64354 Reinheim
Geburtstag 17.12.1988
Geburtsort Rüsselsheim
Familienstand verheiratet

BILDUNGSWEG

seit 05|2014 Promotion, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Technische Universität Darmstadt
AK Prof. Dr. Michael Reggelin
Fachrichtung: Organische Chemie

10|2011 – 03|2014 Studiengang Master of Science (M.Sc.) Chemie
Technische Universität Darmstadt
Schwerpunkte: Organische Chemie, Technische Chemie, Biochemie
Thesis: „*Synthese und strukturelle Diversifizierung von 9-Amino-9-desoxy-N-acetylneuraminsäure*“ (AK Prof. Dr. W.-D. Fessner)

10|2008 – 09|2011 Studiengang Bachelor of Science (B.Sc.) Chemie
Technische Universität Darmstadt
Thesis: „*Studien zur Gilch-Polymerisation zu Poly(ortho-Phenylen-Vinylen)*“ (AK Prof. Dr. M. Reggelin)

08|1999 – 07|2008 Allgemeine Hochschulreife
Prälat-Diehl-Schule, Groß-Gerau

FORTBILDUNGEN

02|2019 – 03|2019 Fortbildung zum zertifizierten „GMP-Spezialisten“ (alfatraining)

Darmstadt, 07.03.2019

Frank-Frederik Hartmann
