

Poly(*p*-phenylen vinylen)e nach Gilch - Konstitutions- und Morphologieeinflüsse auf die Emissionsfarbe und das Ermüdungsverhalten in organischen LED's

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Nicole Vilbrandt

aus Offenbach am Main

Referent: Prof. Dr. M. Rehahn

Korreferent: Prof. Dr. M. Biesalski

Tag der Einreichung: 04. Juni 2013

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 2013

Darmstadt 2013

D17



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von September 2008 bis Mai 2013 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

Vilbrandt, N.; Nickel, S.; Immel, S.; Rehahn, M.; Stegmaier, K.; Melzer, C.; v. Seggern, H.;

Hrsg: Schlüter, D. A.; Iawaker, C.; Sakamoto, J.: *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods, Kapitel 29*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Long-living organic light-emitting-devices based on poly(*p*-phenylene vinylenes), PSME Preprint **2012**, 106, 185.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Scope and limits of the Gilch synthesis of poly(*p*-phenylene vinylenes), Polymer Preprint **2012**, 53, 89.

Vorträge

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Long-living organic light-emitting-devices based on poly(*p*-phenylene vinylenes),
DKI-Kolloquium, 26. März 2010, Darmstadt.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Long-living organic light-emitting-devices based on poly(*p*-phenylene vinylenes),
243rd ACS National Meeting, 29. März 2012, San Diego USA.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Poly(*p*-phenylene vinylenes): Impact of constitutional defects on the performance of
light-emitting devices, 44th IUPAC World Polymer Congress, 28. Juni 2012, Blacksburg USA.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Gilch synthesis of Poly(*p*-phenylene vinylenes): Impact of constitutional defects on the
performance of light-emitting devices, Materials Science and Engineering, 26. September 2012,
Darmstadt.

Poster

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Truly critical constitutional defects in poly(*p*-phenylene vinylene)s and their impact on ageing
and fatigue of light-emitting diodes, 1st International Conference on Materials for Energy,
4. – 8. July 2010, Karlsruhe.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Truly critical constitutional defects in poly(*p*-phenylene vinylene)s and their impact on ageing
and fatigue of light-emitting diodes, 43rd IUPAC World Polymer Congress, 11. – 16. July 2010,
Glasgow UK.

N. Vilbrandt / S. Nickel / M. Rehahn

Truly critical constitutional defects in poly(*p*-phenylene vinylene)s and their impact on ageing
and fatigue of light-emitting diodes, GdCh Fachgruppentagung 2010, Polymers in Biomedicine
and Electronics, 3.-5. Oktober 2010, Berlin.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Scope and limits of the Gilch synthesis of poly(*p*-phenylene vinylenes), 243rd ACS National Meeting, 25.- 29. März 2012, San Diego USA.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Vinyl-substituted poly(*p*-phenylene vinylenes) via the Gilch route, 44th IUPAC World Polymer Congress, 24.-29. Juni 2012, Blacksburg USA.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Poly(*p*-phenylene vinylenes): Tolerance and Requirements of the Gilch Synthesis, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012, 8.-13. Juli 2012, Atlanta USA.

N. Vilbrandt / M. Rehahn

Poly(*p*-phenylene vinylenes): Tolerance and requirements of the Gilch Synthesis, Materials Science Engineering 2012, 25.-27. September 2012, Darmstadt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Organische Leuchtdioden	3
2.2	Organische Halbleitermaterialien.....	5
2.2.1	„Kleine Moleküle“	6
2.2.2	„Polymere“	8
2.3	Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen)	9
2.3.1	PPV Synthese durch Stufenwachstumsreaktionen	10
2.3.2	PPV Synthese durch Kettenwachstumsreaktionen	16
2.3.3	Einfluss lateraler Substituenten auf die Emissionswellenlänge	19
2.3.4	Einfluss lateraler Substituenten auf die Filmmorphologie	22
2.4	Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen) nach Gilch.....	23
3	Aufgabenstellung	26
4	Synthese und Charakterisierung von Gilch-PPVs mit rot-oranger Elektrolumineszenz	27
4.1	Polymerstrukturen.....	28
4.2	Synthese der Monomere 6 und 6b	30
4.3	Polymersynthese.....	31
4.4	Untersuchung des ¹³ C-markierten OC3C8-PPVs mittels NMR-Spektroskopie.....	32
4.5	Fazit	37
5	Synthese und Charakterisierung von Gilch-PPVs mit sukzessive kürzerwelliger Elektrolumineszenz	39
5.1	Verkürzen der Emissionswellenlänge durch substituentenbedingte Veränderung der HOMO/LUMO-Lagen.....	40
5.1.1	Polymerstrukturen.....	40
5.1.2	Synthese der Monomere 12 und 14	42
5.1.3	Polymersynthese	43
5.1.4	Charakterisierung der Polymere	45

5.1.5	Fazit.....	56
5.2	Verkürzung der Emissionswellenlänge durch sterisch anspruchsvolle <i>ortho</i> -Substitution	58
5.2.1	Polymerstrukturen.....	58
5.2.2	Synthese der Monomere 20, 22 und 24	61
5.2.3	Polymersynthese	64
5.2.4	Charakterisierung der Polymere	66
5.2.5	Fazit.....	78
5.3	Verkürzung der Emissionswellenlänge durch Substituenten an der Vinylbindung	80
5.3.1	Polymerstrukturen.....	80
5.3.2	Synthese der Monomere.....	85
5.3.3	Polymersynthese	90
5.3.4	Charakterisierung der Materialien	93
5.3.5	Fazit.....	102
5.4	Verkürzung der Emissionswellenlänge durch Übertragung des Emissionszentrums auf laterale Substituenten.....	104
5.4.1	Polymerstrukturen.....	104
5.4.2	Synthese der Monomere 55 und 57	107
5.4.3	Polymersynthese	111
5.4.4	Charakterisierung der Polymere	112
5.4.5	Fazit.....	116
6	Alterung von Gilch-PPVs in organischen LEDs	117
7	Zusammenfassung	120
8	Experimenteller Teil	122
8.1	Monomersynthesen.....	126
8.1.1	Synthese von 1-(2'-Ethylhexyloxy)-4-propoxybenol (11)	126
8.1.2	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzol (6)...	127
8.1.3	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzol - ¹³ C-markiert (6b)	128
8.1.4	Synthese von 1,4-Dihexylbenzol (17)	128
8.1.5	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dihexylbenzol (12)	129
8.1.6	Synthese von 1,4-Bis(2'-ethylhexyl)benzol (18).....	130
8.1.7	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-di(2'-ethylhexyl)benzol (14)	131
8.1.8	Synthese von 3,6-Bis-(morpholinmethyl)benzol-1,2-diol (27).....	132

8.1.9	Synthese von 4,4'-(2,3-Bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)-bis(methylen)dimorpholin (28).....	133
8.1.10	Synthese von (2,3-Bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)-bis(methylen)diacetate (29)	134
8.1.11	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol (20)	135
8.1.12	Synthese von (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (36)	135
8.1.13	Synthese von 4,4'-(2,3-Bis(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)-bis(methylen)dimorpholin (30).....	136
8.1.14	Synthese von (2,3-Bis(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)-bis(methylen)diacetate (31).....	137
8.1.15	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(ethyloxy-1'-adamantan)benzol (22)	138
8.1.16	Synthese von 2-(Ethyloxy-1'-adamantan)-3,6-bis(morpholinmethyl)phenol (32)	139
8.1.17	Synthese von 4,4'-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)dimorpholin (33)	140
8.1.18	Synthese von 4,4'-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)diacetat (34).....	141
8.1.19	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethyloxy-1'-adamantan)-benzol (24)	142
8.1.20	Synthese von 1,4-Dibenzoylbenzol (51).....	143
8.1.21	Synthese von 1,4-Bis(phenylhydroxymethyl)benzol (52)	144
8.1.22	Synthese von 1,4-Bis(brom(phenyl)methyl)benzol (38)	145
8.1.23	Synthese von 1,4-Bis(1'-bromhexyl)benzol (40)	145
8.1.24	Synthese von 1,4-Bis(1-brom-2'-ethylhexyl)benzol (42)	146
8.1.25	Synthese von 2,2-Dimethylhexansäureethylester (55)	147
8.1.26	Synthese von 2,2-Dimethylhexan-1-ol (56).....	147
8.1.27	Synthese von 2,2-Dimethylhexyl-4-methylbenzylsulfonsäure (57)	148
8.1.28	Synthese von 1-Brom-2,2-dimethylhexan (58).....	149
8.1.29	Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethylhexyl)benzol (53)	149
8.1.30	Synthese von 1,4-Bis(1'-brom-2',2'-dimethylhexyl)benzol (44)	150
8.1.31	Synthese von 2,2-Dimethylhexanal (59)	151
8.1.32	Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethylhexan-1'-ol)benzol (60)	152
8.1.33	Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(trimethylsilyloxy)hexyl)benzol (46).....	153
8.1.34	Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(4'-methylbenzylsulfonsäure)hexyl)benzol (47)	154
8.1.35	Synthese von 1,4-Bis((2'-ethylhexyloxy)methyl)benzol (62)	155
8.1.36	Synthese von 1,4-Bis(brom(2-ethylhexyloxy)methyl)benzol (48)	156

8.1.37	Synthese von 1-Brom-4-(2'-ethylhexyloxy)benzol (68)	156
8.1.38	Synthese von 4-(2'-Ethylhexyloxy)phenylboronsäure (69)	157
8.1.39	Synthese von 1,2,3-Tribrom-5-chlorbenzol (73)	158
8.1.40	Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-chlorbenzol (70).....	159
8.1.41	Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'- dimethylphenyl)benzol (71).....	160
8.1.42	Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'- bis(brommethyl)phenyl)benzol (63)	161
8.1.43	Synthese von 1,2,3-Tribrom-5-(2',5'-dimethylphenoxy)benzol (77)	162
8.1.44	Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'- dimethylphenoxy)benzol (74)	163
8.1.45	Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'- bis(brommethyl)phenoxy)benzol (65)	164
8.2	Polymersynthesen.....	165
8.2.1	Synthese des ¹³ C-markierten OC3C8-PPVs 7b	165
8.2.2	Synthese des ¹³ C-markierten OC3C8-PPVs 7c.....	166
8.2.3	Polymersynthese unter „Standard-Reaktionsbedingungen“	167
8.2.4	Synthese des OC3C8-C6C6-Copolymers 19	169
8.2.5	Synthese des <i>ortho</i> -OC8C8- <i>ortho</i> -Adamantan-Copolymers 37	170
8.2.6	Synthese des C8C8-PPVs 15b.....	170
8.2.7	Polymersynthese unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“	171
8.2.8	Polymersynthese unter Zugabe von LHMDs	171
8.2.9	Polymersynthese unter Zugabe von Pyridin	172
9	Anhang.....	1
	Abkürzungsverzeichnis.....	3
	Abbildungsverzeichnis	7
	Schemenverzeichnis	12
	Tabellenverzeichnis.....	14
	Literaturverzeichnis.....	15
	Lebenslauf	25

1 Einleitung

Die Geschichte des im Jahre 2000 verliehenen Nobelpreises für die Chemie an A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa begann im Jahre 1970 mit der Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von Polyacetylenen.^{1,2} Bis heute ist das seinerzeit erwachte Interesse an oligomeren und polymeren organischen Halbleitern ungebrochen. 1987 gelang es beispielsweise C. W. Tang und S. A. vanSlyke eine erste organische Dünnschicht-Leuchtdiode (engl.: *organic light emitting diode*, OLED) herzustellen. Ihre aktive Schicht bestand aus Tris(8-hydroxychinolin)aluminium(III) (Alq_3), das den sogenannten „kleinen Molekülen“ (engl.: *small molecule*, SM) zugeordnet wird.³ Kurze Zeit später, im Jahre 1989, konnte die Gruppe um R. Friend Elektrolumineszenz auch bei Poly(*p*-phenylen vinylen) (PPV) nachweisen. Dies bereitete den Weg für die ersten polymerbasierten Leuchtdioden (engl.: *polymer based organic light emitting diode*, POLED).⁴ Aufgrund der Unlöslichkeit der anfangs verwendeten PPVs wurden zu ihrer Synthese und Verarbeitung Precursor-Routen entwickelt. Mit deren Hilfe gelang es, lösliche Precursorpolymere herzustellen, die im Bauteil mittels thermischer oder chemischer Behandlung zu den gewünschten PPVs umgesetzt werden konnten.⁵ Mit der Verwendung lateral substituierter und daher löslicher PPVs ab dem Jahre 1991 durch D. Braun und A. J. Heeger war es bald darauf auch möglich, die Bauteile bei Raumtemperatur unter Zuhilfenahme lösungsbasierter Methoden, wie dem Spin-Coating, herzustellen.⁶ Das Bestreben in den darauffolgenden Jahre bis zum heutigen Tage war und ist die Erschließung und Optimierung weiterer Substanzklassen hinsichtlich ihrer Halbleitereigenschaften, verbunden mit der Steigerung von Effizienz und Lebensdauer der resultierenden Bauteile.

Einen Schwerpunkt bildet hierbei die Optimierung der organischen Leuchtdioden (OLEDs). Sie können aktiv Licht unterschiedlicher Wellenlängen und sogar weißes Licht emittieren.⁷ Dies macht OLEDs interessant für den Einsatz in z.B. Displays und zur Beleuchtung: Während bei auf Flüssigkristallen basierenden Displays (engl.: *liquid crystal display*, LCD) eine Hintergrundbeleuchtung und die Verwendung von Filtersystemen für die Entstehung der drei Grundfarben rot, grün und blau benötigt wird, fällt dies bei der Verwendung von OLEDs weg.⁸ Des Weiteren arbeiten OLEDs bei geringen Betriebsspannungen und sind prinzipiell sehr energieeffizient. In Displays überzeugen sie durch Farbbrillanz hohen Bildkontrast und weitgehend winkelunabhängigen Bildeindruck.⁹ Eine Reihe von Produkten, welche sich der OLED-Technik bedienen, haben bereits den Weg zum Endverbraucher gefunden, beispielsweise in Autoradios (Pioneer 1997), Digitalkameras (Kodak 2003), Fernsehern (Sony 2007) und diversen Handys. Auch im Bereich der Beleuchtungstechnik nimmt die Bedeutung von OLEDs immer mehr zu. Hier gibt es das Bestreben, flexible flächige Beleuchtungselemente auf den

Markt zu bringen. Vorstellbar wären z.B. OLED-Tapeten oder die Integration von OLEDs in Fensterflächen als indirekte Raumbelichtung.¹⁰

Die derzeit kommerziell verwendeten OLEDs basieren hauptsächlich auf den bereits erwähnten „kleinen Molekülen“. Die Herstellung dieser sogenannten Small-molecule based organic light-emitting diodes (SMOLEDs) ist aufgrund des nötigen Aufdampfprozesses vergleichsweise teuer. Nasschemisch hergestellte POLEDs wären durch die Anwendbarkeit von Druckverfahren wesentlich kostengünstiger, weisen jedoch noch schlechtere Farbstabilität, Effizienz und Lebensdauer gegenüber den SMOLEDs auf.¹¹ Um POLEDs für den technischen Einsatz interessant zu machen, müssen Verlust- und Ermüdungsphänomene in den Bauteilen genauer erforscht werden, um mit diesem Wissen stabilere, effizientere und langlebigere Produkte herstellen zu können.

An diesem Punkt greift die vorliegende Arbeit an, die sich den genannten Aspekten am Beispiel des über die sogenannte „Gilch-Route“ zugänglichen PPV nähert. Zu Beginn werden die zum Verständnis der verschiedenen Aspekte wichtigen Grundlagen kurz erläutert. Anschließend werden die verwendeten Monomere und resultierenden PPVs thematisiert. Die Materialien werden charakterisiert und auf ihr Verhalten in organischen Leuchtdioden hin getestet, um verlässliche Informationen zum Wechselspiel von Konstitution, Morphologie und Device-Charakteristik zu erhalten und mit diesem Wissen verbesserte Materialien verfügbar zu machen.

2 Grundlagen

2.1 Organische Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden können als Einschicht- (engl.: *single layer organic light emitting diode*, SL-OLED) oder als Multischicht-Dioden (engl.: *multi layer organic light emitting diode*, ML-OLED) hergestellt werden.¹¹ Am einfachsten ist der Aufbau einer Einschicht-Diode zu vermitteln (Abbildung 2.1). Hier wird auf einem durchsichtigen Trägermaterial, in der Regel einem Glasträger, zunächst die dünne Schicht eines transparenten Anodenmaterials, heute meist Indium-Zinn-Oxid (engl.: *Indium tin oxide*, ITO), aufgebracht. Um die Oberflächenrauigkeit des Elektrodenmaterials auszugleichen und eine bessere Lochinjektion von der ITO-Anode in das Emittermaterial zu erzielen, wird hierauf oft eine Schicht aus PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylen-dioxythiophen)/ Polystyrolsulfonat) aufgebracht.¹² Dieser folgt eine etwa 100 nm dicke Schicht eines organischen Halbleiters, welcher unter anderem als Emitter dient. Je nach Art des Halbleiters wird diese Schicht im Vakuum aufgedampft oder aus Lösung aufgebracht. Die darauffolgende Kathodenschicht besteht meist aus einem unedlen Metall wie Kalzium, welches zum Schutz vor Sauerstoff und Feuchtigkeit noch mit z.B. einer Aluminiumschicht überzogen wird.^{4,11}

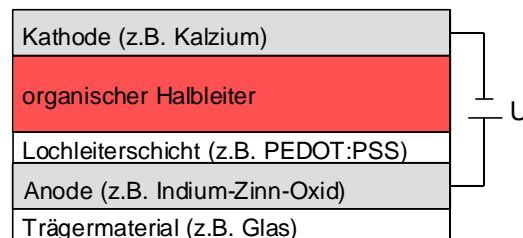


Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau einer sogenannten Einschicht-Leuchtdiode (SL-OLED).

Wird zwischen An- und Kathode eine Spannung angelegt, so laufen gleichzeitig mehrere Prozesse ab, die letztendlich zur Elektrolumineszenz (EL) führen (Abbildung 2.2). Schritt (1) beschreibt die Ladungsträgerinjektion. Hierbei werden positive Ladungsträger, „Löcher“ genannt, aus der Anode in das HOMO und Elektronen aus der Kathode in das LUMO des organischen Halbleiters injiziert. Dabei ist es wichtig, dass die Injektionsbarrieren möglichst gering sind. Schritt (2) beschreibt den Ladungsträgertransport durch den Halbleiter. Getrieben durch das angelegte Feld wandern die injizierten Ladungsträger dann durch den Halbleiter. Hierbei handelt es sich letztlich um eine Kaskade von Redox-Reaktionen: Geht ein Elektron von einer Position der Polymerkette auf eine nächste über, so wird der ursprüngliche Aufenthaltsort oxidiert, der

neue, der das Elektron aufnimmt, im Gegenzug reduziert. Die Ladungsträger wandern somit von einem lokalisierten Zustand zum nächsten. Da dieses Fortbewegen einem Hüpfen (engl.: *hopping*) gleicht, wird dies als Hopping-Mechanismus bezeichnet. Schritt (3) beschreibt das Aufeinandertreffen und Rekombinieren zweier komplementärer Ladungsträger zu einem Exziton.¹³ Dabei entstehen zu etwa 25 % Singulett-Exzitonen und zu 75 % Triplett-Exzitonen.¹⁴ Schritt (4) steht für die Exzitonendiffusion. Aufgrund ihrer Elektroneutralität werden Exzitonen nicht vom äußeren elektrischen Feld beeinflusst, sondern diffundieren während ihrer kurzen Lebensdauer innerhalb eines begrenzten Bereichs des organischen Halbleiters. Schritt (5) beschreibt den Zerfall der Exzitonen. Dieser Zerfall kann strahlend oder strahlungslos erfolgen.¹³

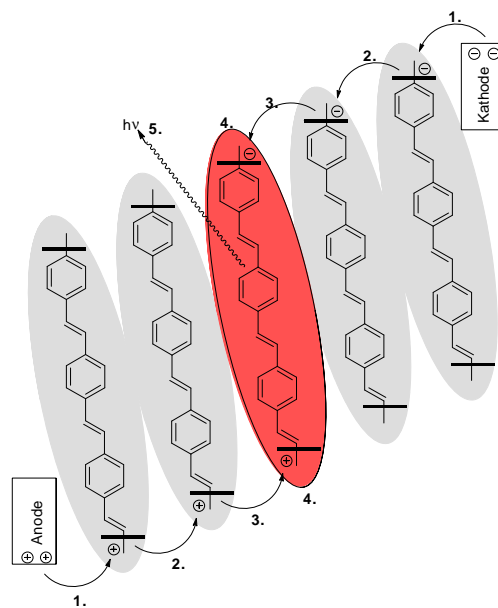


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Prozesse in einer arbeitenden OLED mit Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination (3), Exzitonendiffusion (4), Exzitonenzerrfall (5).

Da strahlender Zerfall nach den Auswahlregeln der Quantenmechanik nur unter Spinerhalt erlaubt ist,¹⁴ können prinzipiell lediglich Singulett-Exzitonen unter Aussendung von Licht relaxieren („Elektro-Fluoreszenz“). Der strahlende Zerfall von Triplett-Exzitonen („Elektro-Phosphoreszenz“) hingegen ist aufgrund der hier notwendigen Spinumkehr grundsätzlich verboten. Der maximale theoretische Wert für die Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz beträgt – sofern keine weiteren Maßnahmen ergriffen werden - somit 25 %. In den meisten Fällen wird jedoch nicht einmal dieser Wert erreicht, da auch Singulett-Exzitonen strahlungslos zerfallen können.¹⁵

Besonders häufig kommt es in der Nähe der Elektroden oder von Defekten („Fallen“) zu strahlungslosen Zerfällen.^{13,16-18} Um trotzdem eine Quanteneffizienz von nahezu 100 % erzielen zu können, kommen unter anderem zunehmend sogenannte Triplett-Emitter oder

Phosphoreszenz-Farbstoffe zum Einsatz.¹⁹ Die Anwesenheit schwerer Atome begünstigt dabei die Interkombination und somit die Phosphoreszenz, da diese eine starke Spin-Bahn-Kopplung aufweisen.²⁰ Dies ermöglicht hohe Quanteneffizienzen.

Da nicht zuletzt auch das möglichst ausgewogene Verhältnis der in den Halbleiter injizierten und in die Rekombinationszone vordringenden komplementären Ladungsträger entscheidend für die Effizienz einer OLED ist, wird häufig das Prinzip der Mehrschichtdioden angewendet. Diese besitzen neben den Elektroden und dem Emitter zusätzlich Loch- und Elektronentransport- (engl.: *electron transport layer*, ETL) sowie Loch- und Elektronenblockierschichten (engl.: *hole blocking layer*, HBL; *electron blocking layer*, EBL). Mit Hilfe dieser Schichten ist es unter anderem möglich, die Rekombinationszone weit von den Elektroden weg in den organischen Halbleiter hineinzuschieben und Verlustströme zu vermindern.²¹

2.2 Organische Halbleitermaterialien

Organische Halbleitermaterialien, welche in „kleine Moleküle“ und „Polymere“ unterteilt werden, sind - physikalisch betrachtet - beides „organische Festkörper“. Ihre halbleitenden Eigenschaften und ihre Elektrolumineszenz sind in aller Regel auf ein konjugiertes π -Elektronensystem zurückzuführen.¹¹ Die Konjugation entsteht durch Überlappung benachbarter p_z -Orbitale an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Überlappen in einem Molekül zwei p_z -Orbitale, so spalten diese in ein bindendes π - und ein antibindendes π^* -Molekülorbital auf (Abbildung 2.3, b)).¹⁸ Mit jedem weiteren p_z -Orbital, welches an dieser Überlappung beteiligt ist, spalten die π - und π^* -Molekülorbitale weiter auf (Abbildung 2.3, c)). Diese Aufspaltung setzt sich weiter fort, wenn mehrere dieser Moleküle im Festkörper miteinander in enge Nachbarschaft und elektronische Wechselwirkung kommen. Die Abstände zwischen den aufgespaltenen Molekülorbitalen werden im Festkörper schließlich so klein, dass sie zu einer Art „Band“ verschmieren (Abbildung 2.3, d)). Zwischen dem Band aus π -Molekülorbitalen (Valenzband) und dem Band aus π^* -Molekülorbitalen (Leitungsband) befindet sich in der Regel eine sogenannte Bandlücke.^{17,18} Für organische Materialien, welche im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren oder emittieren, beträgt die Bandlücke maximal 3 eV.^{17,22}

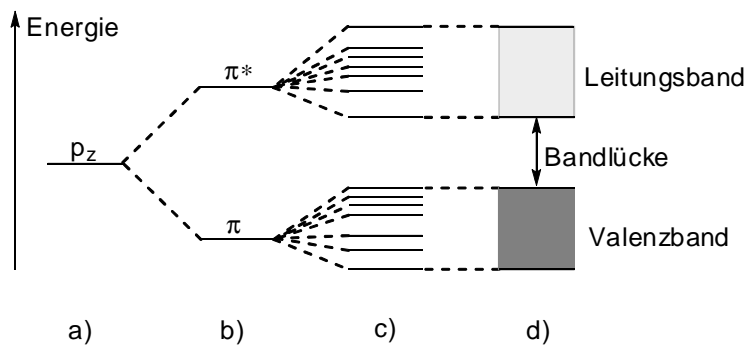


Abbildung 2.3 Energiediagramm der p-Orbitale a) eines Atoms, b) eines Moleküls, c) eines großen Moleküls und d) eines unendlich großen Moleküls (Festkörper).¹⁸

Im elektronischen Grundzustand organischer Halbleiter besetzen die π -Elektronen ausschließlich die bindenden π -Molekülorbitale, befinden sich also im Valenzband, wohingegen die antibindenden π^* -Molekülorbitale, also das gesamte Leitungsband, unbesetzt bleiben. Der Halbleiter im Grundzustand verhält sich somit wie ein elektrischer Isolator.

Um dennoch Leitfähigkeit zu erzielen, können organische Halbleitermaterialien beispielsweise „dotiert“ werden.¹⁸ Dies wurde 1976 erstmals von den Wissenschaftlern A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa am Beispiel des Polyacetylen realisiert.² Durch Zugabe geringer Mengen Halogens erzielten sie eine chemische Oxidation des Materials, welche die Leitfähigkeit in erheblichem Maße steigerte.^{2,22} Das „Dotieren“ von Halbleitermaterialien kann allerdings nicht nur auf chemischem Wege erfolgen. Es ist auch elektrochemisch möglich über Elektroden: Bei Anlegen einer ausreichend großen Spannung können Ladungsträger in die Halbleitermaterialien eingebracht und diese dadurch leitfähig gemacht werden.¹⁸

Im Fall einer OLED werden über die Kathode Elektronen in das Leitungsband eingebracht und über die Anode Elektronen aus dem Valenzband herausgezogen, was zu sogenannten Löchern führt. Wie oben bereits skizziert, wandern die injizierten Ladungsträger im angelegten elektrischen Feld aufeinander zu, rekombinieren zu Exzitonen und zerfallen im Idealfall unter Aussendung von Licht.

2.2.1 „Kleine Moleküle“

Bei in organischen Leuchtdioden verwendeten „kleinen Molekülen“ handelt es sich in erster Linie um verdampfbare organische oder metall-organische Verbindungen. Sie werden in Fluoreszenz- und Phosphoreszenzemitter unterteilt. Der erste in einer SMOLED verbaute Fluoreszenzemitter war das in Abbildung 2.4 gezeigte Tris(8-hydroxychinolin)-aluminium(III) (Alq_3).³ Die von Tang und vanSlyke hergestellte SMOLED bestand aus einer ITO-Anode, einem Triphenylamin-Derivat als Lochleiterschicht, dem Alq_3 als Elektronleiter- und Emitterschicht und einer Mg/Al-Legierung

als Kathode. Die Effizienz dieser Diode betrug etwa 1 % (1.5 lm/W).¹¹ Die Rekombination und der Zerfall der Exzitonen im Alq₃ finden auf den Liganden des Komplexes statt.³

Auch diverse Seltenerd-Chelat-Komplexe gehören in die Gruppe der halbleitenden „kleinen Moleküle“. Ein Vertreter stellt das Bis(9-(diphenylphosphoryl)-(N-carbazol))-tris-(4,4,4-trifluor-1-(2-thienyl)-1,3-butandionat)europium(III) (Eu(CPO)₂(TTA)₃) dar. Das Emissionszentrum dieser Verbindung liegt auf dem Metall, nicht auf den Liganden.²³ Einen weiteren Fluoreszenzemitter stellt das 4,4'-Bis[(N-carbazol)styryl]biphenyl (BSB-Cz) dar. Es gehört, wie viele weitere Verbindungen, zu den Distyrylarylenen.²⁴ Durch die im Molekül enthaltenen alternierenden Einheiten von Aromaten und vinylichen Doppelbindungen können Distyrylarylene als niedermolekulare Analoga der Poly(*p*-phenylen vinylen)e angesehen werden.

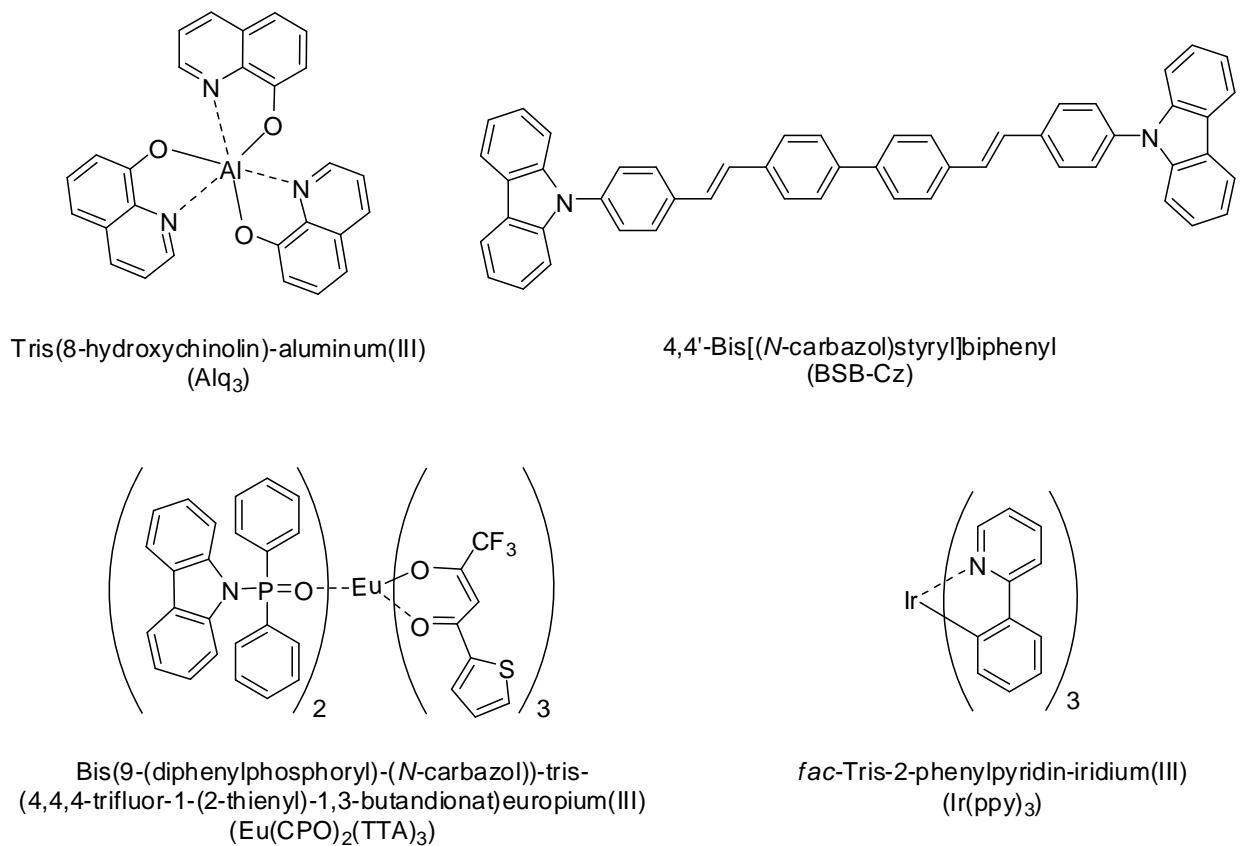


Abbildung 2.4 Beispiele für „kleine Moleküle“, die in SMOLEDs Verwendung finden.

Ein Durchbruch bezüglich Effizienzsteigerung von SMOLEDs wurde durch den Einsatz von Phosphoreszenzemitern erzielt. Aufgrund von *intersystem crossing* (ISC) können bei zum Beispiel Platin- und Iridiumkomplexen nicht nur Singulett-Zustände, sondern auch Triplett-Zustände strahlend relaxieren.²⁰ Ein Beispiel für diese Phosphoreszenzemitern ist das *fac*-Tris-2-phenylpyridin-iridium(III) (Ir(ppy)₃).²⁵ Die Effizienz dieses Materials in einer Diode beträgt etwa 7.5 %.²⁰

2.2.2 „Polymere“

Bei den in organischen Leuchtdioden eingesetzten Polymeren handelt es sich um hochmolekulare Verbindungen, welche heute in der Regel aus Lösung verarbeitet werden. Zu den gängigsten Prozessierungsverfahren zählen derzeit das Aufschleudern (engl.: *spin-coating*), das Tauchen (engl.: *dip-coating*) und das Drucken (engl.: *printing*). Das erste zu einer funktionierenden POLED verbaute Polymer war das in Abbildung 2.5 gezeigte Poly(*p*-phenylen vinylen) (PPV).⁴ Es besteht alternierend aus Aromaten und vinylischen Doppelbindungen. Unsubstituiertes PPV ist unlöslich und unschmelzbar. Durch das Anbringen flexibler Seitenketten kann die Löslichkeit von PPVs deutlich erhöht werden.²² Auch die elektronischen Eigenschaften der PPVs können durch die Substituenten in gewissen Grenzen beeinflusst werden.¹⁴

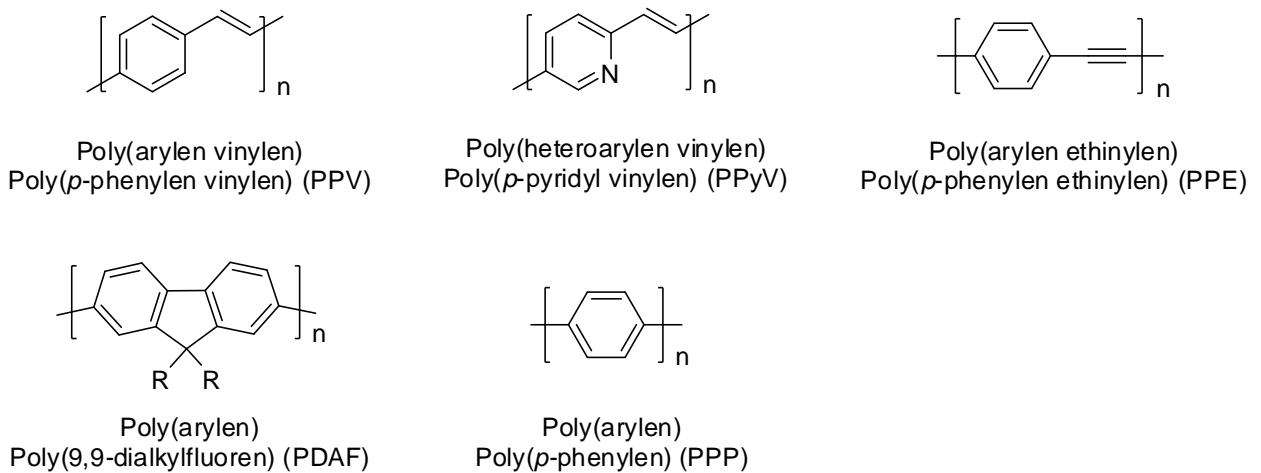


Abbildung 2.5 Beispiele für Polymere, die in POLEDs Verwendung finden.

Neben dem PPV, das zu den Poly(arylen vinylen)en zählt, können auch Poly(heteroarylen vinylen)e und Poly(arylen ethynylen)e als konjugierte Materialien in OLEDs eingesetzt werden. Ihre Emissionsfarbe ist in der Regel im Bereich von rot bis gelbgrün angesiedelt. Das ebenfalls häufig in OLEDs eingesetzte Poly(9,9-dialkylfluoren) (PDAF) gehört, wie das Poly(*p*-phenylen) (PPP), zu den Poly(arylen)en. Analog den Poly(arylen vinylen)en kann auch bei Poly(arylen)en durch Anbringen flexibler Seitenketten die Löslichkeit deutlich gesteigert werden.²² In organischen Leuchtdioden zeichnen sich viele dieser Verbindungen durch eine intensive Blauemission aus.²⁶ Während des Betriebs in POLEDs neigen beide genannten Polymerklassen zur Aggregatbildung, welche sich in Farbverschiebungen und Änderungen der Leuchtdichte äußern kann.²⁷

2.3 Poly(*p*-phenylen vinylen)

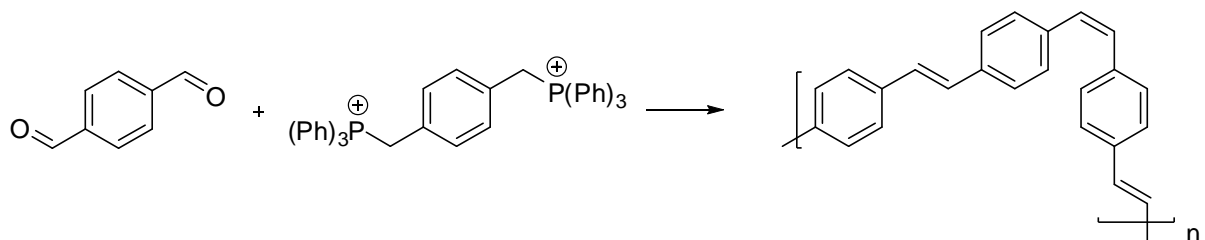
Poly(*p*-phenylen vinylen) (PPV) ist, wie oben bereits angedeutet, einer der wichtigsten bekannten polymeren organischen Halbleiter. PPVs können mit Hilfe von Stufenwachstums- und Kettenwachstumsreaktionen hergestellt werden.²⁹ Zu den Stufenwachstumsreaktionen gehören in erster Linie übergangsmetallkatalysierte Polykondensationsreaktionen. Einige prominente Vertreter sind die Heck-Reaktion,³⁰⁻³² die Suzuki-Reaktion³³⁻³⁵ und die McMurry-Reaktion,^{36,37} welche neben diversen Metathesereaktionen wie ROMP³⁸⁻⁴⁰ und ADMET^{41,42} der Synthese von PPV-Materialien dienen. Gravierende Nachteile dieser metallkatalysierten Synthesen sind verhältnismäßig geringe Polymerisationsgrade und im Polymer verbleibende Katalysatorreste.⁴³ Diese Nachteile haben dazu geführt, dass im Laufe der Jahre die Kettenwachstumsreaktionen zum PPV immer mehr an Bedeutung gewonnen haben. Mit ihrer Hilfe war es auch möglich, lösliche Precursor unsubstituierter und damit unlöslicher PPVs herzustellen, welche nach dem Einbringen in die OLED thermisch zum finalen PPV umgesetzt werden konnten.⁵ Durch das Anbringen flexibler lateraler Substituenten wurden die PPVs später selbst löslich. Dies erweiterte zusätzlich das Spektrum der Kettenwachstumsreaktionen, die nun ohne Schwierigkeiten durch die Löslichkeitsproblematik auch direkt zum PPV führen durften. Einige der bekanntesten Vertreter der Kettenwachstums-Reaktionen zum PPV sind die Wessling-Route,⁴⁴ die Sulfinyl-/Sulfonyl-Route^{45,46} und die Gilch-Route.⁴⁷ In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die charakteristischen Eigenschaften der wichtigsten Stufenwachstums- und Kettenwachstumsreaktionen bezüglich Poly(*p*-phenylen vinylen) genauer betrachtet.

2.3.1 PPV Synthese durch Stufenwachstumsreaktionen

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Stufenwachstumsreaktionen, mit denen es möglich ist PPVs herzustellen, vorgestellt. Neben den für die Polykondensationsreaktionen benötigten Monomeren werden kurz die Vor- und Nachteile der erhaltenen Produkte aufgeführt.

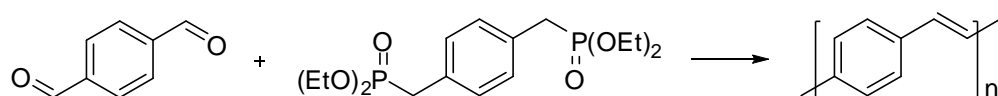
Wittig-/ Wittig-Horner-Polykondensation:

Die ersten Poly(*p*-phenylen vinylen)e wurden in den 1960er Jahren über die Wittig- und wenig später über die Wittig-Horner-Polykondensationsreaktion hergestellt.^{48,49} Bei der Wittig-Reaktion wird ein Terephthaldialdehyd mit einem *p*-Xylol-bis(triphenylphosphonium)-Derivat umgesetzt (Schema 2.1).



Schema 2.1 Wittig-Polykondensation zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Das resultierende PPV weist fast ausschließlich *Z*-verknüpfte Einheiten auf. Durch die Wittig-Horner-Variante wurde es möglich, neben hauptsächlich *Z*-verknüpften PPVs auch vollständig *E*-verknüpfte Polymere herzustellen (Schema 2.2).⁴⁹



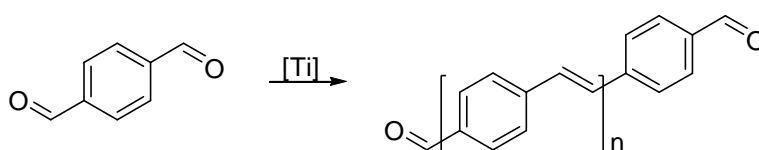
Schema 2.2 Wittig-Horner-Polykondensation zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Bei dieser Variante werden Terephthaldialdehyde mit *p*-Xylol-bis(phosphonsäureester)-Derivaten zur Reaktion gebracht. Der Vorteil beider Syntheseverfahren gegenüber den nachfolgenden Polykondensationsreaktionen ist die katalysatorfreie Umsetzung.^{48,49} Ein weiterer Vorteil besteht in der Herstellung streng alternierender Copolymere aus unterschiedlich substituierten Monomeren.⁴⁸ Der Polymerisationsgrad der hier vorgestellten Reaktionen liegt mit einem Wert zwischen 10 und 60 im Bereich nachfolgender Kondensationsreaktionen.^{48,49} Ein geringer Polymerisationsgrad wirkt sich nachteilig auf die Effizienz und Lebensdauer der OLED aus.

Ebenfalls von Nachteil für das Bauteil ist der Verbleib Aldehyd- und phosphorhaltiger-Endgruppen im Polymer.^{50,51}

McMurry-Polykondensation:

Im Jahre 1980 wurde zum ersten Mal die McMurry-Route verwendet, um Poly(*p*-phenylen vinylen) herzustellen (Schema 2.3).³⁶ Dabei wird beispielsweise Terephthaldialdehyd mit Hilfe einer Titanspezies (meist Titantrichlorid/ Zink) zur Reaktion gebracht.³⁷ Da der zu Beginn verwendete unsubstituierte Terephthaldialdehyd unlösliches PPV lieferte, konnte das Material nicht weiter untersucht werden.³⁶



Schema 2.3 McMurry-Polykondensation zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Erst Jahre später war es möglich, sich das resultierende Produkt näher anzuschauen.³⁷ Es stellte sich heraus, dass das über die McMurry Route hergestellte PPV stereounspezifisch mit *E*- und *Z*-verknüpften Einheiten ist. Mit einem Polymerisationsgrad von etwa 9 ist dieses Material darüber hinaus sehr kurzkettig. Weiterhin weist es einen erheblichen Anteil an im Polymer verbleibenden Metallrückständen auf. Alle diese Aspekte wirken sich nachteilig auf die Effizienz der OLED aus.

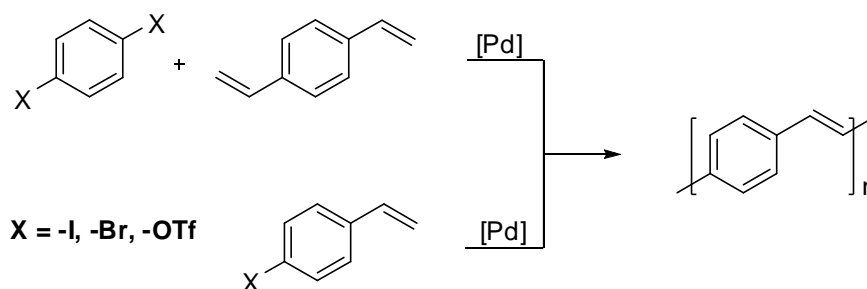
Erst durch die Verwendung flexibler Seitenketten, welche die Löslichkeit des Polymers erheblich verbessern, gelang es, Polymerisationsgrade von bis zu 30 zu erzielen.⁵² Das resultierende Material zeigt weiterhin erhebliche Anteile *Z*-verknüpfter Einheiten. Zusätzlich zu Titanresten enthält das Polymer aldehydische Endgruppen. Diese sind beim Betrieb des Bauteils, aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Redox-Reaktionen, von Nachteil. Werden alle bisher genannten Eigenschaften der McMurry-Reaktion berücksichtigt, so wird klar, weshalb diese bei der Herstellung von OLED Materialien kaum Verwendung findet.

Heck-Polykondensation:

Für die Heck-Reaktion zum Poly(*p*-phenylen vinylen) (Schema 2.4), welche 1982 patentiert wurde, werden Monomere benötigt, die zweierlei Funktionalitäten besitzen. Neben Abgangsgruppen wie Iodid, Bromid oder Triflat sind vinylische Doppelbindungen von Nöten.^{30,31} Die Umsetzung zum gewünschten Polymer erfolgt unter Zugabe von Palladiumkatalysatoren und Basen. Wird als Monomer *p*-Divinylbenzol verwendet, so handelt es sich bei dem zweiten

Monomer entsprechend um *p*-Dihalogenbenzol. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von *p*-Halogenstyrol. Dieses Monomer vereint beide für die Umsetzung erforderlichen reaktiven Gruppen.

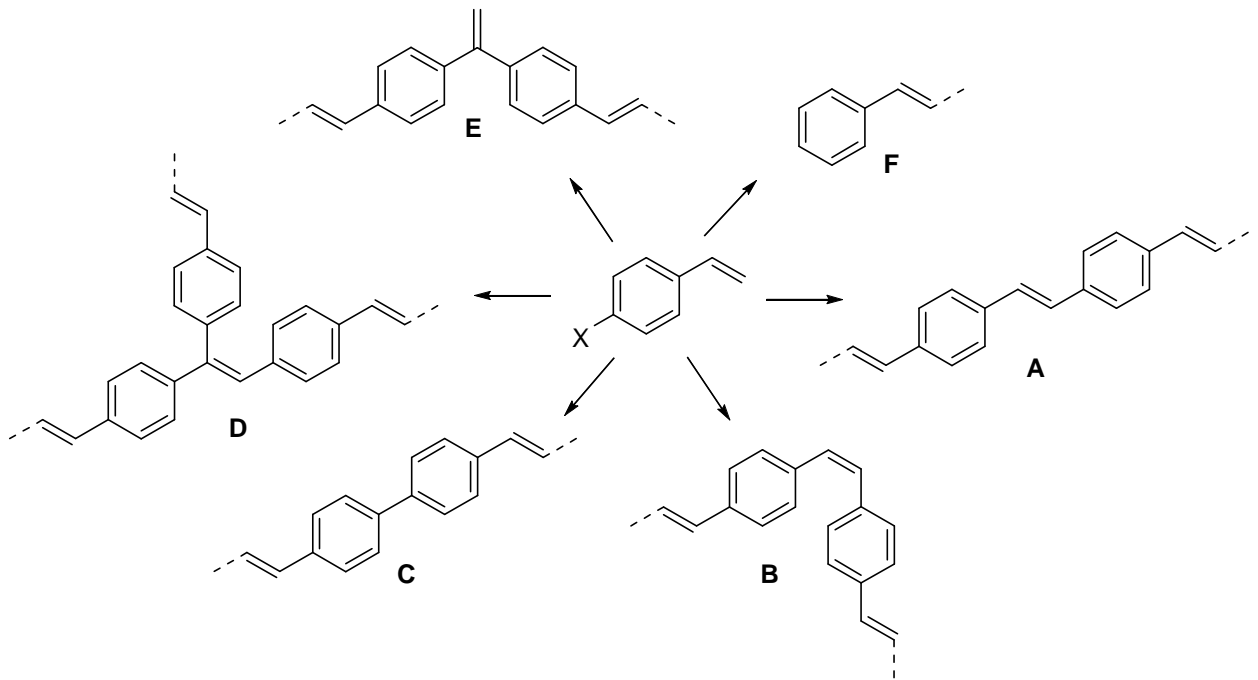
Die Toleranz der Heck-Reaktion gegenüber funktionellen Gruppen in Form lateraler Substituenten ist recht ausgeprägt.^{32,53} So ist eine Umsetzung Alkoxy-substituierter Monomere ohne Verlust der Katalysatoraktivität möglich. Dies erlaubt die Herstellung löslicher PPVs. Der erreichbare Polymerisationsgrad beträgt zwischen 20 und 50.³² Bei Verwendung unterschiedlich lateral substituierter Comonomere kommt es zur Bildung streng alternierender Copolymere.³²



Schema 2.4 Heck-Polykondensation zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Die Heck-Reaktion ist eine vorwiegend *E*-selektive Reaktion.⁵⁴ Dennoch bilden sich durch Nebenreaktionen eine Reihe von Defektstrukturen, welche die Eigenschaften des Polymers stark beeinflussen.^{33,55} Auch der Verbleib von Katalysatorresten im Polymer ist, was die Effizienz und Lebensdauer der resultierenden OLEDs angeht, nicht zu vernachlässigen.⁴³

Neben dem gewünschten *E*-1,2-Produkt (**A**) bilden sich in geringen Mengen konfigurationsisomere *Z*-1,2-verknüpfte Einheiten (**B**) (Schema 2.5). Die Homokupplung zweier Halogen-substituierter Einheiten liefert Biphenyl-Defekte (**C**), während doppelte Heck-Reaktion zu 1,1,2-trisubstituierten Defekten (**D**) führt. Terminierende Dehalogenierung führt zu Phenyl-Endgruppen (**F**) im Polymer. Der dominierende Defekt in der Polymerkette, der Exomethylen-Defekt (**E**), wird durch 1,1-Substitution der Ethyleneinheit gebildet und stellt eine Unterbrechung der Konjugation innerhalb der Polymerkette dar.⁵⁶

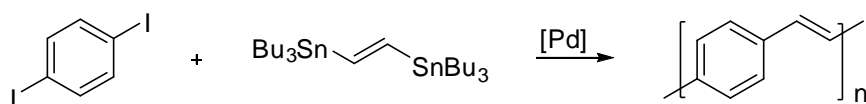


Schema 2.5 Darstellung typischer, während der Heck-Reaktion auftretender Defektstrukturen.

Aufgrund der Toleranz gegenüber lateralen Substituenten, der Stereoselektivität und der teilweise hohen Polymerisationsgrade ist die Heck-Reaktion eine häufig angewendete Reaktion. Der Einfluss auf die Effizienz der OLED, welcher durch im Polymer verbleibende Katalysatorreste und Defektstrukturen entstehen kann, wird hierbei in Kauf genommen.

Stille-Polykondensation:

Eine weitere metallkatalysierte Polykondensationsreaktion zum PPV ist die Stille-Kupplung (Schema 2.6). Hierbei wird *p*-Diiodbenzol mit 1,2-Bis(tributyl)stanylethen unter Anwesenheit eines Palladiumkatalysators zu Poly(*p*-phenylen vinylen) umgesetzt.⁵⁷



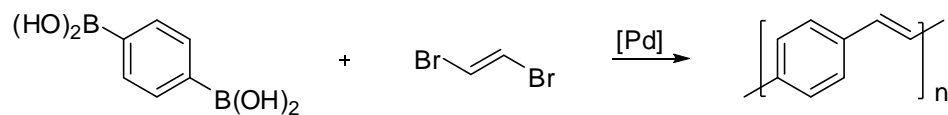
Schema 2.6 Stille-Polykondensation zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Das erhaltene Polymer weist ausschließlich *E*-verknüpfte Einheiten auf.^{58,59} Extrem von Nachteil sind bei dieser Kondensationsreaktion nicht entfernbare Iod-, giftige Stanan- und Katalysatorreste im resultierenden Polymer. Der Polymerisationsgrad beträgt in der Regel weniger als 10.⁵⁹ Aufgrund der genannten Rückstände im Polymer und des geringen

Polymerisationsgrades ist die Stille-Polykondensation für die Herstellung von OLED Materialien nicht gut geeignet und wird daher heute nur selten eingesetzt.

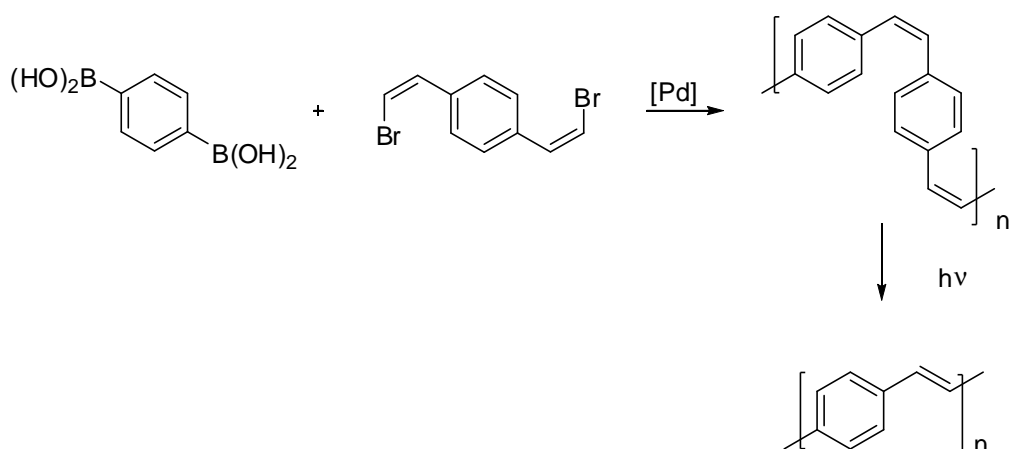
Suzuki-Polykondensation:

Die Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen) über die Suzuki-Polykondensationsreaktion erfolgte erstmals 1997.³³ Hierbei wurden eine 1,4-Phenyldiboronsäure und ein *E*-1,2-Dibromethen mit Hilfe eines Palladiumkatalysators zur Reaktion gebracht (Schema 2.7). Das resultierende Material war unlöslich. Die Einführung lateraler Substituenten verbesserte auch hier die Löslichkeit des PPVs erheblich.³³ Der Polymerisationsgrad der Suzuki-Polykondensation beträgt zwischen 10 und 35.^{33,34}



Schema 2.7 Suzuki-Polykondensation zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Neben Katalysatorspuren lassen sich in über die Suzuki-Polykondensation hergestellten PPVs charakteristische Defektstrukturen detektieren. Der Hauptanteil an detektierbaren Defektenstrukturen besteht aus Biphenyl-Einheiten. Zusätzlich lassen sich in einigen Fällen auch Halogenvinyl-Defekte nachweisen.³³ Durch Variation der Ausgangsverbindungen und Anpassung der Reaktionsbedingungen ist es möglich, vollständig *Z,Z*-verknüpftes PPV herzustellen. Dieses kann durch Photoisomerisierung in vollständig *E,E*-verknüpftes PPV umgewandelt werden (Schema 2.8).³⁴ Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn eine Mikrostrukturierung der Polymerschicht erzielt werden soll.

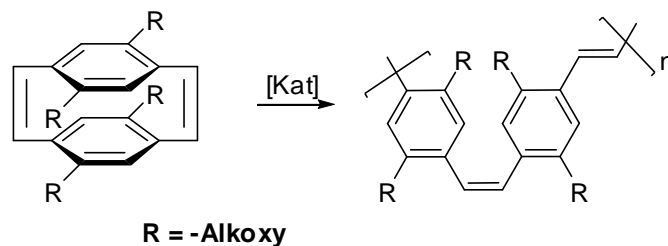


Schema 2.8 Suzuki-Polykondensation zur Herstellung von *Z,Z*-verknüpftem Poly(*p*-phenylen vinylen), welches zu *E,E*-verknüpftem photoisomerisiert wird.

Auch bei dieser Polykondensationsreaktion besteht der Hauptnachteil in den nur mit immensm Aufwand und unter großen Verlusten entfernbaren Katalysatorresten. Da die Reaktion stereospezifisch abläuft und der Polymerisationsgrad nicht allzu gering ausfällt, ist die Suzuki-Polykondensation, neben der Heck-Reaktion, eine der am häufigsten eingesetzten Polykondensationsreaktionen zur Herstellung von PPVs.

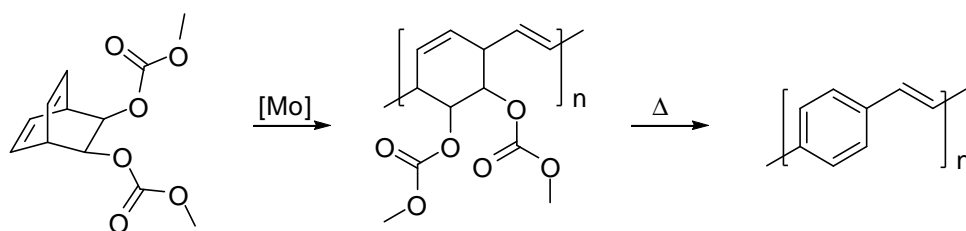
Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP):

Die Synthese von Poly(*p*-phenylen vinylen) mittels der ringöffnenden Metathesepolymerisation (engl.: *ring-opening metathesis polymerization*, ROMP) kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen.³⁸ Die erste Möglichkeit besteht in der Direkt-Synthese aus einem [2.2]Paracyclophan-1,9-dien-Derivat, unter Zuhilfenahme beispielsweise eines Wolfram-Katalysators oder eines „Grubbs“-Katalysators der zweiten Generation (Schema 2.9). Das resultierende PPV zeigt streng alternierende *E*- und *Z*-Verknüpfung.³⁹



Schema 2.9 Direkte ringöffnende Metathesepolymerisation zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Die zweite Möglichkeit wurde von Grubbs entwickelt. Hierbei werden aus ungesättigten Bicyclen, wie beispielsweise dem Biscarbonsäureester des Bicyclo[2.2.2]octa-4,7-dien-1,2-diols, mit Hilfe eines Molybdän-Katalysators nichtkonjugierte Precursorpolymere hergestellt (Schema 2.10). Die Umsetzung der Precursorpolymere zu den gewünschten PPVs kann thermisch oder durch Zugabe von Oxidationsmitteln, wie dem 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (DDQ), erfolgen. Das resultierende Material weist ausschließlich *E*-verknüpfte Einheiten auf.⁴⁰

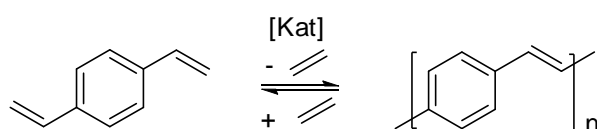


Schema 2.10 Ringöffnende Metathesepolymerisation über ein Precursorpolymer zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Unabhängig von der gewählten Variante der ROMP ist es möglich, den Polymerisationsgrad des resultierenden Polymers bei geringer Polydispersität einzustellen. In der Regel beträgt der Polymerisationsgrad der ROMP zwischen 30 und 250.^{39,40} Das entstehende Polymer ist weitgehend defektfrei, weist allerdings Reste an Katalysator auf.³⁸ Diese führen zu einer Herabsetzung der Effizienz der OLED.

Acyclische Dienmetathese (ADMET):

Die Acyclische Dienmetathese Polymerisation (engl.: *acyclic diene metathesis polymerization*, ADMET) ist eine Polykondensationsreaktion, welche einem Gleichgewicht unterworfen ist. Für das Erzielen hoher Polymerisationsgrade ist es unumgänglich, das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben. Unter Ethen-Abspaltung lassen sich hochreine Monomere, wie beispielsweise das 1,4-Divinylbenzol, mit Hilfe von Ruthenium- oder Molybdän-Katalysatoren zu *E*-verknüpftem PPV umsetzen (Schema 2.11).⁴¹



Schema 2.11 Acyclische Dienmetathese zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Werden für die Reaktion Monomere mit löslichkeitsvermittelnden Substituenten wie beispielsweise Alkoxy-Gruppen verwendet, kommt es durch die Koordination des Sauerstoffatoms an das Metallzentrum des Katalysators zu Ausbildung eines Chelat-Komplexes. Dieser stabilisiert das aktive Katalysatorzentrum und setzt so die Reaktionsgeschwindigkeit in erheblichem Maße herab.^{42,60} Auch in diesem Fall befinden sich Spuren des Katalysators im resultierenden Polymer, was sich nachteilig auf die Eigenschaften der OLED auswirkt.

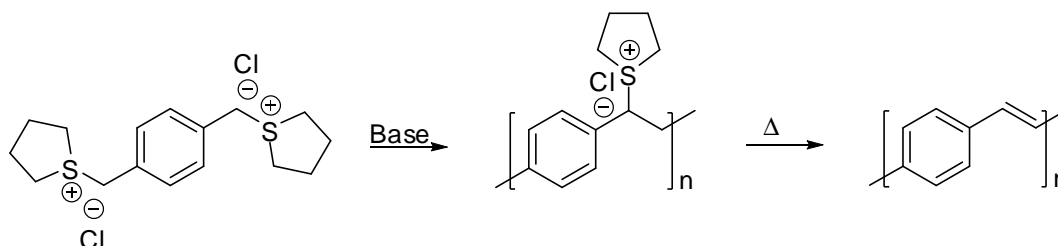
2.3.2 PPV Synthese durch Kettenwachstumsreaktionen

Im folgenden Kapitel werden die Kettenwachstumsreaktionen näher betrachtet. Neben den benötigten Monomeren werden kurz die Vor- und Nachteile der jeweiligen Routen aufgeführt.

In den vergangenen Jahren wurde viel gestritten, ob es sich bei den im Folgenden beschriebenen Kettenwachstumsreaktionen um radikalische oder anionische Reaktionsmechanismen handelt. Bis heute gehen die Meinungen über diese Frage auseinander.^{44, 61-68} Es scheint, als ob je nach Monomer und gewählten Bedingungen beides möglich ist, teils sogar parallel.

Wessling-Route:

1964 wurden Poly(*p*-phenylen vinylen)e zum ersten Mal mit Hilfe der Wessling-Route aus Benzoldimethylsulfoniumchlorid durch Zugabe von Natriumhydroxid hergestellt (Schema 2.12).⁵ Bei dem sich bildenden Precursorpolymer handelt es sich um einen Polyelektrolyten. Dieser wird mittels Dialyse aufgereinigt und anschließend bei 250 °C im Vakuum zum endgültigen PPV umgesetzt.⁴⁴

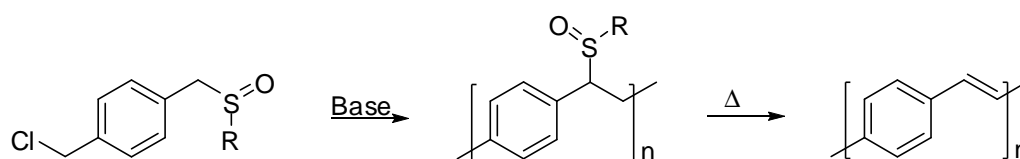


Schema 2.12 Wessling-Precursor-Route zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Nachteil dieser Methode ist der Verbleib von Schwefelverbindungen und Halogenwasserstoff im Bauteil, welche die Lebensdauer und Effizienz von OLEDs stark beeinträchtigen.⁶⁹

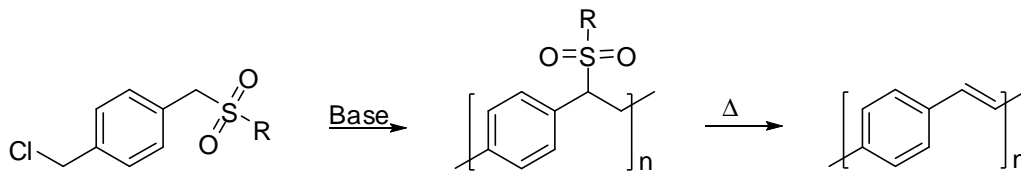
Sulfinyl-/ Sulfonyl-Route:

Bei der Sulfinyl- und Sulfonyl-Route werden unsymmetrisch substituierte Monomere verwendet. Auf der einen Seite befinden sich Halogenmethyl-Gruppen, welche nach Zugabe von Base als Abgangsgruppe dienen. In *para*-Position dazu befinden sich Sulfinyl- oder Sulfonyl-Gruppen (Schema 2.13/ 2.14).⁴⁶



Schema 2.13 Sulfinyl-Precursor-Route zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Die Sulfinyl-Route hat gegenüber der Wessling-Route den Vorteil, dass das Precursorpolymer stabil ist und durch Fällung aufgereinigt werden kann. Der Nachteil besteht darin, dass die endgültige Eliminierung zum PPV meist nicht vollständig stattfindet. Es verbleiben Reste der Sulfinylgruppen im Polymer. Erst eine Wiederholung des Eliminierungsschrittes führt zu reinen Produkten.⁴⁵

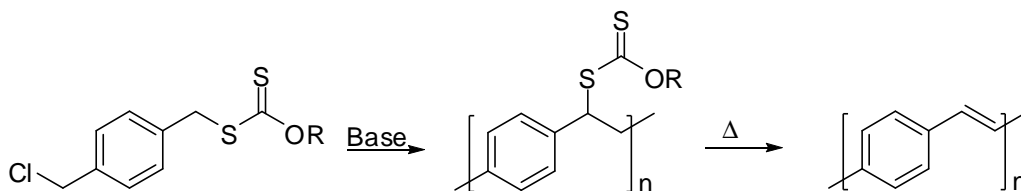


Schema 2.14 Sulfonyl-Precursor-Route zur Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Eine Besonderheit der Eliminierungsreaktion der Sulfonyl-Route ist die Entstehung von gesättigten Bisbenzyl-Einheiten, welche auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus zurückzuführen sind.^{46, 70-75}

Xanthat-Route:

Die Xanthat-Route bedient sich eines Monomers mit Halogenmethyl- und Dithioester-Gruppe (Schema 2.15). Die Umsetzung zum gewünschten PPV erfolgt unter sehr engen Reaktionsbedingungen. Hinsichtlich der Monomere besteht nur wenig Variationsmöglichkeit.

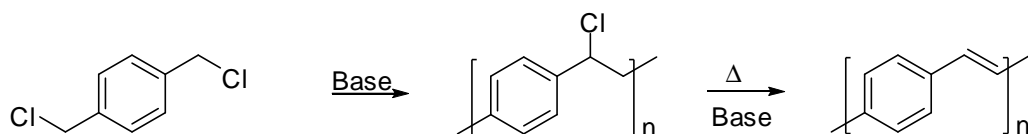


Schema 2.15 Xanthat-Precursor-Route für die Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Die Kettenlänge der entstehenden Polymere ist zwar gegenüber der Sulfinyl-Route höher, jedoch ist auch der Anteil an Defektstrukturen größer. Das zuerst vollständig *cis*-verknüpfte Polymer lässt sich durch Tempern bei 250 °C zu vollständig *trans*-verknüpftem Polymer umwandeln.⁷⁶

Gilch-Route:

Für die Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen) nach der Gilch-Route werden Bis(halogenmethyl)benzol-Derivate verwendet. Diese werden bei geringen Temperaturen unter Zugabe von Base zu den entsprechenden Precursorpolymeren und anschließend – häufig *in-situ* – zu den gewünschten Poly(*p*-phenylen vinylen)en umgesetzt (Schema 2.16).⁴⁷



Schema 2.16 Gilch-Precursor-Route für die Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen).

Die Polymerisation nach der Methode von Gilch liefert extrem hochmolekulare Materialien mit einem gewissen Anteil an charakteristischen Defektstrukturen.⁷⁷ Da die Monomere schnell und kostengünstig herstellbar sind, wird die Gilch-Route auch industriell zur Herstellung qualitativ hochwertiger PPVs verwendet.⁴⁵ Eine genauere Betrachtung der Charakteristika der Gilch-Route folgt in Kapitel 2.4.

2.3.3 Einfluss lateraler Substituenten auf die Emissionswellenlänge

Unsubstituiertes Poly(*p*-phenylen vinylen) ist unlöslich und unschmelzbar. Um die Löslichkeit von PPVs zu gewährleisten, wurden seit Anfang der 1990er Jahre flexible laterale Substituenten am PPV eingeführt.⁶ Je nach Position und Art der lateralen Substituenten beeinflussen diese nicht nur die Löslichkeit der PPVs, sondern auch ihre elektronischen Eigenschaften. In diesem Kapitel wird an einigen ausgewählten Beispielen erläutert, wie sich die Substituenten und ihre Position im Polymerrückgrad auf die Emissionsfarbe der PPVs auswirken.¹⁴

Unsubstituiertes Poly(*p*-phenylen vinylen) emittiert bei einer Wellenlänge von 551 nm (Abbildung 2.6).¹⁴ Werden Alkoxy-Substituenten in 2,5-Position am Aromaten angebracht, verschiebt sich die Emissionswellenlänge in den roten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. So emittiert Poly[2,5-di(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen] bei einer Wellenlänge von 583 nm.⁷⁸ Werden hingegen Fluor-Substituenten in 1,2-Position der Vinyl-Bindung angebracht, emittiert das Polymer bei 565 nm.⁷⁹

Die Ursache für die Veränderung der Emissionswellenlänge liegt hier in der Verschiebung der HOMO- und LUMO-Lagen. Alkoxy-Seitenketten in 2,5-Position des Aromaten bewirken vor allem eine Erhöhung der HOMO-Lage. Die Verwendung von Halogenen an der Vinyl-Position bewirkt hingegen primär eine Erniedrigung der LUMO-Lage.⁸⁰ Mit der Verschiebung der Lage der Grenzorbitale ändert sich – nun in der Festkörper-Betrachtung – die Größe der Bandlücke. Im Fall der Rotverschiebung ist die Bandlücke kleiner und im Falle einer Blauverschiebung entsprechend größer.¹⁴

Werden in 2,5-Position des Aromaten Alkyl-Substituenten angebracht, verschiebt sich die Emissionswellenlänge in den grün-blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums. So emittiert Poly[2,5-di(2'-ethylhexyl)-1,4-phenylen vinylen] bei einer Wellenlänge von 513 nm.⁸¹ Werden Alkyl-Substituenten an der 1,2-Position der Vinyl-Bindung angebracht, emittiert das Polymer im Fall des Poly[1,4-phenylen-1-propyl vinylen]s bei 420 nm.⁸²

Diese Verschiebung der Emissionswellenlänge gründet auf zwei unterschiedlichen Effekten. Zum einen erfährt das Polymerrückgrad einen geringen induktiven Effekt durch die Alkyl-Substituenten. Zum anderen kommt es durch den räumlichen Anspruch der direkt an das Polymerrückgrad angebotenen Alkyl-Substituenten zu einer leichten Verdrillung entlang der

Polymerhauptkette.⁸³ Die Verkippung der Wiederholungseinheiten zueinander bewirkt eine geringere Überlappung im π -Elektronensystem. Diese verminderte Überlappung führt zu einer Verkürzung der effektiven Konjugationslänge und somit zur Blauverschiebung der Emissionsfarbe.⁸⁰

Die Blauverschiebung der Emissionswellenlänge hervorgerufen durch Verdrillung des Polymerrückgrades ist nicht auf mit Alkyl-Substituenten versehene PPVs beschränkt. So emittiert das Poly[2,3-di(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen] bei einer Wellenlänge von 505 nm.⁸⁴ Der räumliche Anspruch der in 2,3-Position des Aromaten angebrachten Alkoxy-Substituenten führt hier analog zu einer Verkippung der Wiederholungseinheiten des Polymers um etwa 30°.⁸⁶ Auch bei dem Poly[1,4-phenylen-1,2-diphenyl vinylen] liegt die Emissionswellenlänge aufgrund der Verdrillung des Polymerrückgrades bei etwa 513 nm.^{14,87}

Werden am Polymerrückgrad dendritische Substituenten angebracht, welche sich aus mehreren Aromaten zusammensetzen, so wird dieser Effekt nochmals verstärkt. Im Fall des Poly[2-(1,2,3-tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)phenyl)-1,4-phenylen vinylen]s wird die effektive Konjugationslänge derart reduziert, dass die einzelnen Monomereinheiten, analog den „kleinen Molekülen“, als isolierte Emitter-Zentren aufgefasst werden können.⁸⁸

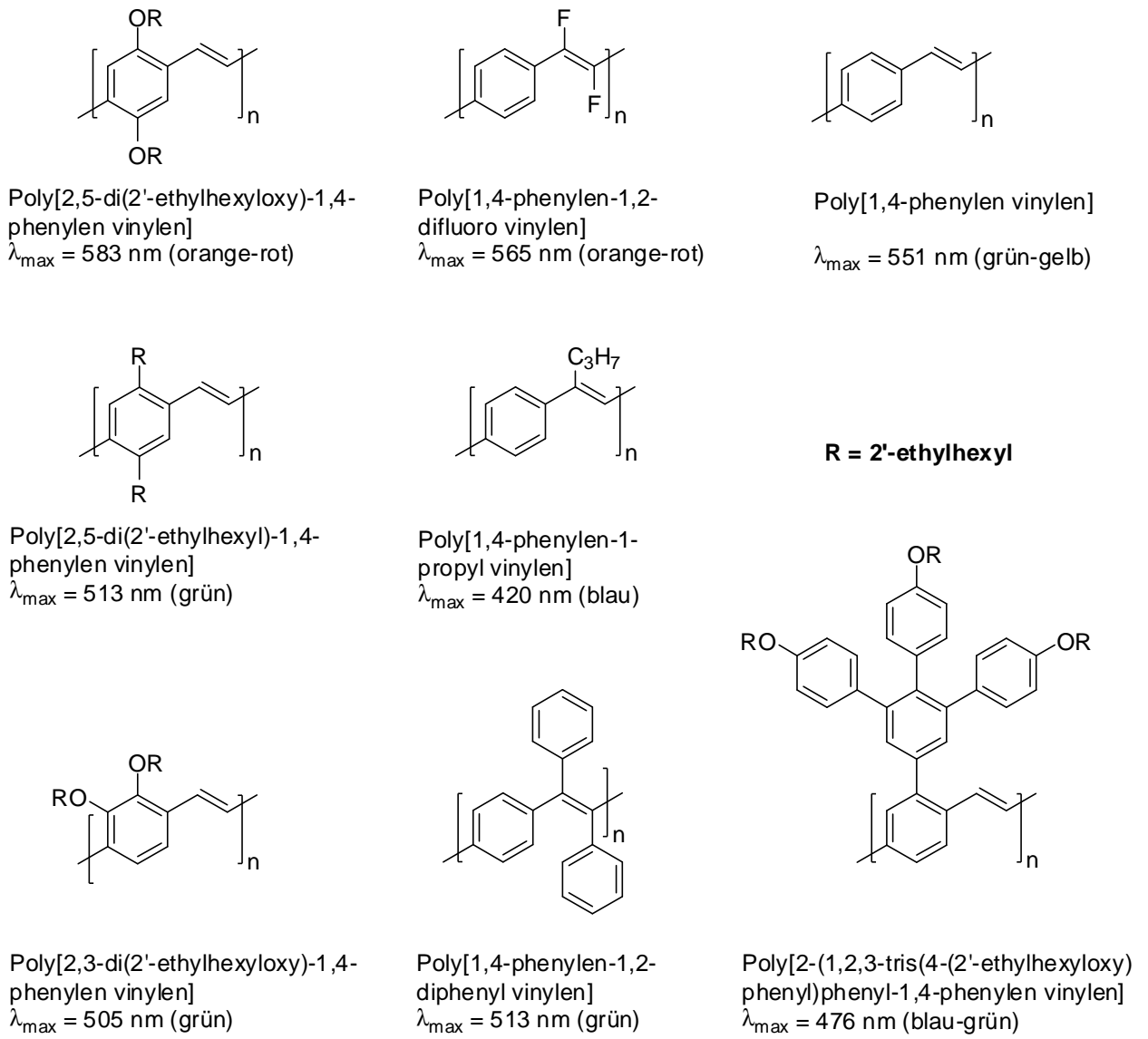


Abbildung 2.6 Beispiele für die substituentenbedingte Änderung der Emissionsfarbe von PPVs.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Substituenten an verschiedenen Positionen des Polymerrückgrades ist somit prinzipiell ein Durchstimmen der Emissionsfarbe der PPVs von rot nach blau möglich.

2.3.4 Einfluss lateraler Substituenten auf die Filmmorphologie

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, können laterale Substituenten die elektronischen Eigenschaften des PPVs beeinflussen. Diese Veränderungen beschränken sich nicht auf die Emissionsfarbe.¹⁴ Vielmehr können Substituenten auch eine Änderung der Selbstorganisation des Polymerrückgrades, welche unter dem Begriff der Morphologie zusammengefasst wird, hervorrufen.^{89,90}

Im Verlauf dieses Kapitels werden einige Beispiele aus der Literatur bezüglich der Filmmorphologie von PPVs vorgestellt. Neben der durch Substituenten hervorgerufenen Beschaffenheit spielen noch weitere Faktoren eine wichtige Rolle bei der Ausbildung von Filmmorphologien. So ist das Auftragsverfahren, das verwendete Lösungsmittel, die umgebende Atmosphäre und der Temperaturverlauf, dem der Polymerfilm ausgesetzt wurde, nicht minder bedeutungsvoll.⁹¹

Neben einer Verbesserung der Löslichkeit⁶ bewirken Substituenten auch eine Erniedrigung der Glasübergangstemperaturen von PPVs.⁹² Je mehr Kohlenstoffatome die Substituenten enthalten, umso niedriger wird in der Regel die Glasübergangstemperatur. Beide Effekte sind letztlich auch auf eine Änderung der Morphologie zurückzuführen.⁹³

So zeigt sich mittels Festkörper-NMR und Röntgenweitwinkelstreuung (engl.: *wide-angle X-ray scattering*, WAXS), dass die Packungsdichte der Hauptketten mit zunehmender Länge und zunehmendem Verzweigungsgrad der Substituenten abnimmt.⁹⁰

Befinden sich unterschiedliche Substituenten am Polymerrückgrad, liegt also ein unsymmetrisches Substitutionsmuster vor, so ändert sich auch die Anordnung der Polymerketten zueinander.⁹⁰ Untersuchungen an aus Lösung präparierten Filmen des Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen]s (MEH-PPV) mittels Polarisationsmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: *small-angle X-ray scattering*, SAXS) zeigen Flüssigkristallartige Strukturen.^{94,95}

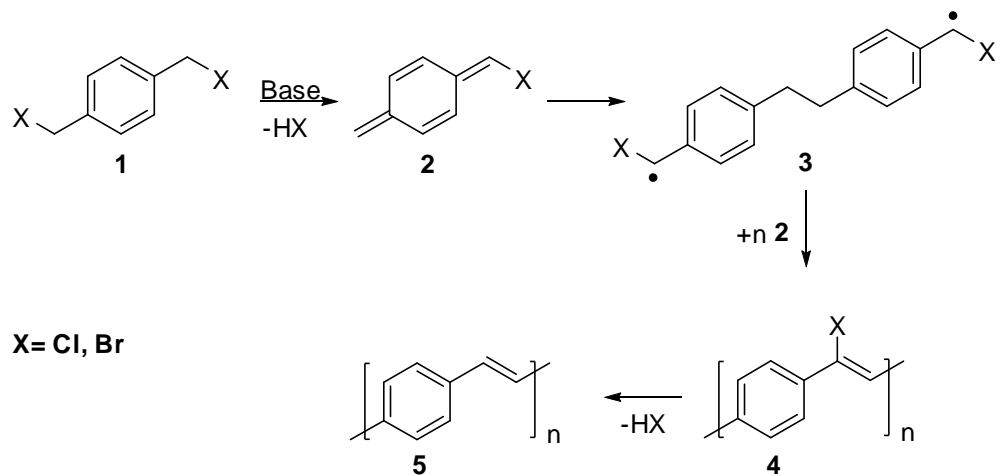
Die Anordnung der Polymerhauptketten im Festkörper hängt jedoch nicht alleine von den Substituenten ab. Der Vergleich von durch Tropfen und durch Aufschleudern aufgetragenen Polymerfilmen des MEH-PPVs zeigt, dass getropfte Filme stärkere interchain Wechselwirkungen aufweisen. Mittels WAXS-Messungen bei sehr kleinem Einfallswinkel (streifendem Einfall) zeigt sich, dass in getropften Filmen Nano-Domänen mit lokal geordneten Polymerketten vorliegen, welche sich bis in den Mesobereich ausdehnen können. Die Anordnung der einzelnen Domänen zueinander ist dabei willkürlich. Im Bereich zwischen diesen Domänen liegen amorphe Polymerketten.⁹⁶ Röntgenbeugungsexperimente (engl.: *X-ray diffraction*, XRD) und WAXS-Messungen bei kleinem Einfallswinkel lassen, für mittels Spin-coating hergestellte Filme,

keinerlei Aggregatbildung oder Ausbildung kristalliner Domänen erkennen. Diese Filme sind vollständig amorph.⁹⁶

2.4 Poly(*p*-phenylen vinylen) nach Gilch

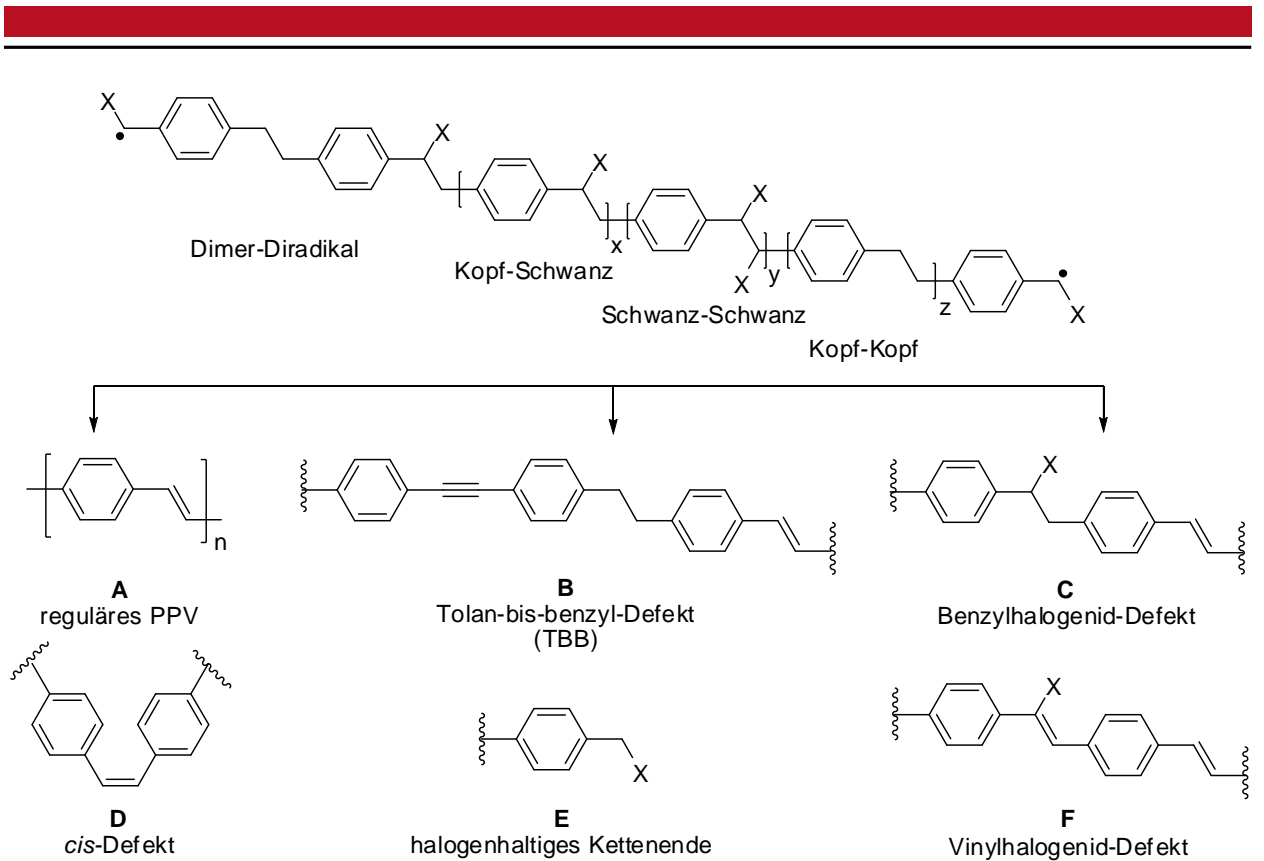
Da sich die vorliegende Arbeit schwerpunktmäßig mit der Herstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen) nach der Gilch-Methode beschäftigt, wird an dieser Stelle näher auf die Einzelheiten dieser Polymerisationsreaktion eingegangen. Das Wissen, welches im Verlauf dieses Kapitels dargestellt wird, beschreibt den Kenntnisstand zu Beginn dieser Arbeit.

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt, werden für die Gilch-Route dihalogenierte *p*-Xylole **1** als Monomere verwendet. Unter Zugabe einer Base, meist Kalium-*tert.*-butanolat (KO^tBu), reagiert das Monomer mittels 1,6-Dehydrohalogenierung und nachfolgender Kettenwachstumsreaktion des entstehenden Chinodimethan-Intermediats zum Precursorpolymer **4** ab. Lange Zeit wurde diskutiert, ob es sich bei der Bildung des Precursorpolymers **4** um einen radikalischen oder anionischen Kettenwachstumsmechanismus handelt.^{97,98} Um diese Frage zu beantworten, wurde die Gilch-Reaktion mittels *in situ* UV-Vis-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen und EPR-Spektroskopie untersucht.^{99,100} So gelang der Beweis, dass die 1,6-Dehydrohalogenierung des Gilch-Monomers **1** zu einem α -Halogen-*p*-chinodimethan **2** führt, welches bei Temperaturen von etwa -80 °C stabil ist (Schema 2.17).¹⁰¹ Verlässt die Reaktionsmischung diesen Temperaturbereich, so dimerisieren wenige Einheiten zu Dimer-Diradikalen **3**, welche unter Anlagerung weiteren Monomers **2** zum Precursorpolymer **4** heranwachsen.^{102,103} Unmittelbar darauf folgt die polymeranaloge Dehydrohalogenierungskaskade, welche das Precursorpolymer **4** in das gewünschte PPV **5** überführt. An dieser Stelle war klar, dass der Mechanismus der Gilch-Route unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und Kalium-*tert.*-butanolat als Base ein radikalischer Kettenwachstumsmechanismus ist. Als zusätzliche Bestätigung konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid, 4-*tert.*-Butylbenzylbromid und 4-Methoxyphenol als Initiator/ Inhibitor anionischen Wachstums keinerlei Einfluss auf das Reaktionsgeschehen hat. Die Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO) als Radikalfänger und Tetrabromkohlenstoff als Transfer-Reagenz hingegen hat einen erheblichen Einfluss auf das Kettenwachstum so wie es für einen radikalischen Mechanismus auch zu erwarten wäre.^{98,104}



Schema 2.17 Schema des radikalischen Kettenwachstumsmechanismus der Gilch-Precursor-Route.

Der radikalische Kettenwachstumsmechanismus der Gilch-Route, der das Wachstum von aus **3** resultierenden Diradikalen beinhaltet, führt zu extrem hohen Molekulargewichten. Durch die Zugabe geringer Mengen an Luftsauerstoff zur Monomerlösung ist es möglich, das Molekulargewicht des resultierenden Polymers gezielt zu verringern.¹⁰⁵ Die dabei entstehenden Carbonyl- und Carboxyl-Endgruppen sind als Defekte im Polymer anzusehen. Neben diesen beiden Defekten bilden sich während der Gilch-Polymerisation noch weitere charakteristische Defektstrukturen aus (Schema 2.18). Diese sind dem radikalischen Kettenwachstumsmechanismus zuzuschreiben.⁷⁷ So entstehen durch „verkehrte“ Kopf-Kopf und Schwanz-Schwanz-Anlagerungen von Monomerbausteinen an das aktive Kettenende Ethinyl- und Ethylen-verbrückte Aromaten, welche korreliert unter der Bezeichnung Tolan-bis-benzyl-Defekt (TBB-Defekt) **B** bekannt sind. Dieser Defekt kann als Folge der ebenfalls involvierten Initiierungs- und Rekombinationsprozesse auch unkorreliert im Polymer vorliegen. Durch nicht vollständige Dehydrohalogenierung kommt es zusätzlich zu Benzylhalogenid- und Vinylhalogenid-Defekten (**C** und **F**) innerhalb des Polymers. Neben der Dehydrohalogenierung zum strukturperfekten an der vinylischen Doppelbindung *trans*-konfigurierten PPV **A** kann diese auch in geringem Maße zu an der vinylischen Doppelbindung *cis*-konfiguriertem PPV **D** führen.²⁹ Halogenhaltige Kettenenden **E** sind ebenfalls mögliche Defektstrukturen.



Schema 2.18 Defektstrukturen, die während der Polymerisation nach Gilch entstehen können.

All diese Defektstrukturen können prinzipiell einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten des Halbleiters in organischen Leuchtdioden haben, wobei deren jeweilige Relevanz als weitgehend unklar angesehen werden muss. Lange Zeit wurde angenommen, der Tolan-bis-benzyl-Defekt sei für OLED Anwendungen der kritischste Defekt, da er im entstehenden Polymer am häufigsten zu finden ist und oft die Device-Lebensdauer direkt mit seiner Häufigkeit korreliert.⁷⁷ Neuere Untersuchungen widersprechen dieser Annahme jedoch. So wurde gezeigt, dass nicht der TBB-Defekt selbst die entscheidenden Auswirkungen auf Lebensdauer und Effizienz der OLED hat, sondern im Polymer verbleibende Halogenreste den limitierenden Faktor darstellen, deren Häufigkeit jedoch wiederum im Zusammenhang mit der des TBB-Defekts steht.¹⁰⁶

3 Aufgabenstellung

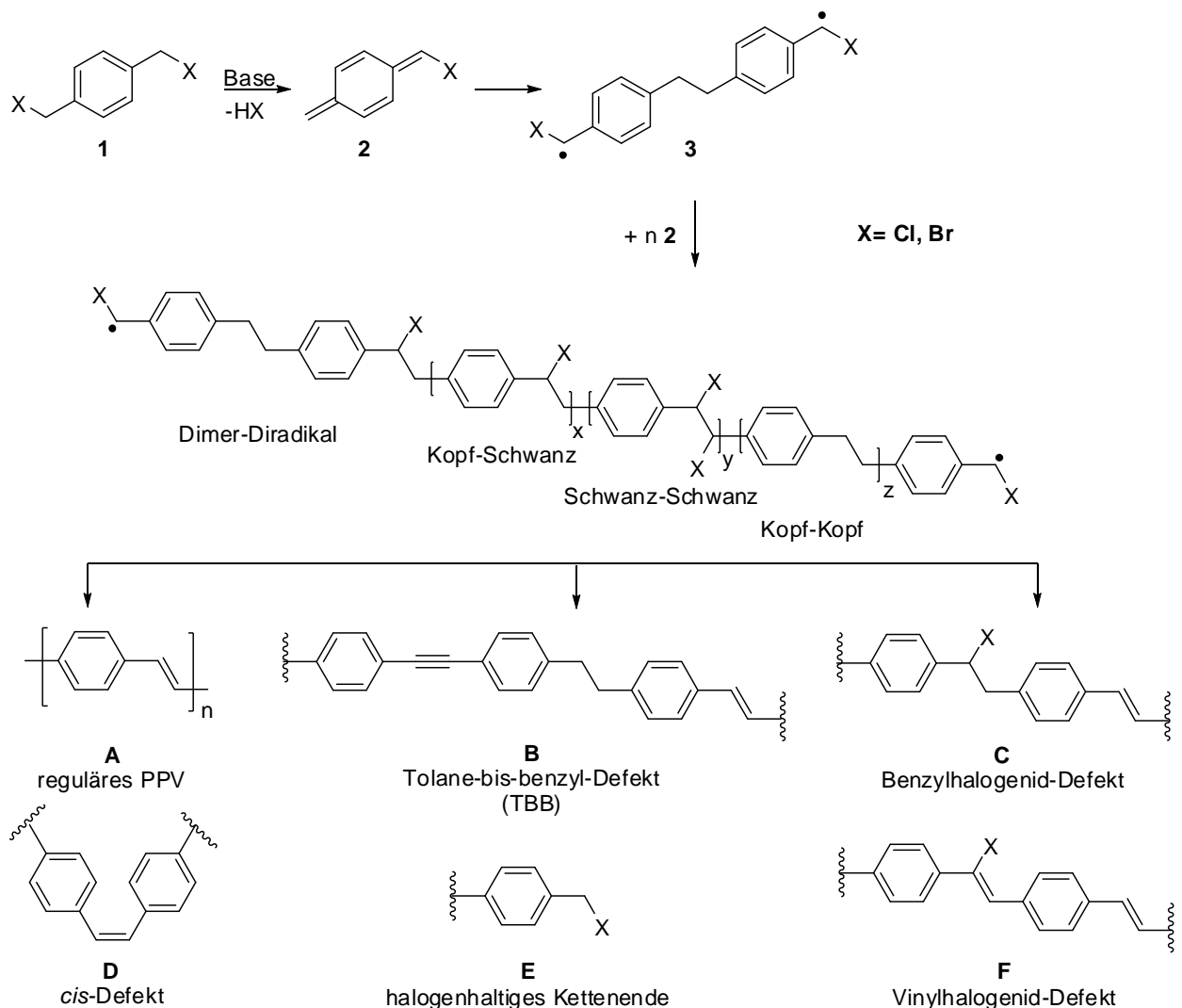
Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Abschnitte. Sie beschäftigt sich zum einen mit der chemischen Optimierung rot-orange emittierender PPVs, welche mittels der Gilch-Methode hergestellt wurden. Ziel der Untersuchung war es, die Materialien hinsichtlich Effizienz und Lebensdauer in organischen Leuchtdioden zu verbessern. Hierbei galt es vor allem herauszufinden, welche Reaktionsbedingungen möglichst defektfreie PPVs liefern. Um der Beantwortung dieser Frage nachgehen zu können, musste vorab geklärt werden, welche Defekte und Verunreinigungen tatsächlich in PPVs enthalten sind und wo ihr Ursprung liegt.

Zum anderen beschäftigt sich diese Arbeit mit der Herstellung von Gilch-PPVs, deren Emissionswellenlängen in den deutlich kürzerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben sind. Mit Hilfe dieser Materialien sollen Langzeituntersuchungen zu Ermüdungsphänomenen in organischen Leuchtdioden möglich werden. Idealziel der Untersuchung war die Herstellung eines PPVs, welches sich durch eine möglichst stark in Richtung blauer Farbe verschobene Emission und einer langen Lebensdauer in organischen Leuchtdioden auszeichnet. Hierbei galt es zu klären, mit welchen Mitteln die Emissionswellenlänge am effizientesten und am zuverlässigsten in den kürzerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben werden kann und welche Auswirkungen dies auf die Beschaffenheit des resultierenden PPVs in der Leuchtdiode hat.

Das Testen der PPVs in organischen Leuchtdioden sollte in enger Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Heinz von Seggern, Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt, durchgeführt werden.

4 Synthese und Charakterisierung von Gilch-PPVs mit rot-oranger Elektrolumineszenz

Die Effizienz und Lebensdauer organischer Leuchtdioden hängt unter anderem stark von der Qualität des verwendeten Halbleitermaterials ab. Um eine gute Performance der OLED zu erzielen, ist es notwendig, möglichst defektfreie Materialien zu verbauen. Poly(*p*-phenylen vinylen), welches über die Gilch-Route hergestellt wird, enthält immer einen gewissen Anteil charakteristischer Defektstrukturen.⁷⁷ Die Entstehung dieser Defektstrukturen ist dabei auf den radikalischen Kettenwachstumsmechanismus sowie seinen Initiierungs- und Terminierungsprozess zurückzuführen.²⁹ Schema 4.1 fasst die Entstehung der Defektstrukturen, welche bereits in Kapitel 2.4 beschrieben wurde, nochmals kurz zusammen.



Schema 4.1 Schema des radikalischen Kettenwachstumsmechanismus der Gilch-Precursor-Route mit Darstellung der Defektstrukturen, die während der Polymersynthese entstehen können.

Nach Zugabe der Base (KO^tBu) bildet sich ein Chinodimethan-Derivat **2**, welches oberhalb von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ teilweise zu einem Dimer-Diradikal **3** dimerisiert.¹⁰¹⁻¹⁰³ Die Anlagerung weiteren Monomers **2** kann nun mit den Orientierungen Kopf-Schwanz, Kopf-Kopf oder Schwanz-Schwanz erfolgen. Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Anlagerung an das aktive Kettenende führen zu Ethinyl- und Ethylen-verbrückten Aromaten, welche korreliert als TBB-Defekt **B** bekannt sind. Nicht vollständige Dehydrohalogenierung führt zu Benzylhalogenid- und Vinylhalogenid-Defekten (**C** und **F**). Die Dehydrohalogenierung zum strukturperfekten an der vinylischen Doppelbindung *trans*-konfigurierten PPV **A** kann auch in geringem Maße zum an der vinylischen Doppelbindung *cis*-konfigurierten PPV **D** führen. Halogenhaltige Kettenenden **E** können ebenfalls im Polymer auftreten.²⁹

Um eine Optimierung des Poly(*p*-phenylen vinylen)s hinsichtlich Effizienz und Lebensdauer in organischen Leuchtdioden durchführen zu können, wurde zunächst eine Analyse der in PPVs vorkommenden Defektstrukturen mittels NMR-Spektroskopie vorgenommen. Details dieser Untersuchung werden nachfolgend erläutert.

4.1 Polymerstrukturen

Die Untersuchung der in Gilch-PPVs vorkommenden Defektstrukturen erfolgte anhand des Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxy-1,4-phenylen vinylen]s (**7**) (Abbildung 4.1). Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wird dieses Material als OC3C8-PPV bezeichnet. In organischen Leuchtdioden stellt es einen rot-orangen Emitter dar.

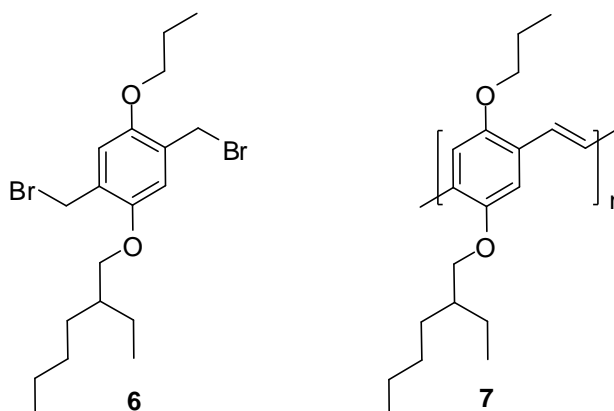


Abbildung 4.1 Struktur des verwendeten Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxy-1,4-phenylen vinylen]s (OC3C8-PPV) (**7**) und des entsprechenden Monomers **6**.

Das OC3C8-PPV zeichnet sich durch gute Löslichkeit in den für die Charakterisierung benötigten Lösungsmitteln aus und neigt nur in seltenen Fällen zu Gel-Bildung. Dies ist vor allem bei Probeentnahmen nach sehr kurzen Reaktionszeiten von besonderer Bedeutung.

Auf die Verwendung des literaturbekannten Poly[2-(3',7'-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylen vinylens]s (**9**) wurde aufgrund der häufiger auftretenden Gel-Bildung verzichtet (Abbildung 4.2).¹⁰⁷ Bekannt ist dieses Material auch unter der Bezeichnung OC1C10-PPV oder MDMO-PPV.

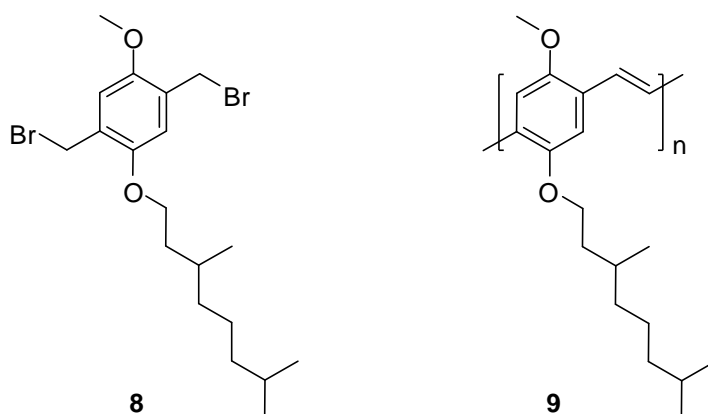


Abbildung 4.2 Struktur des Poly[2-(3',7'-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylen vinylens]s (OC1C10-PPV) (**9**) und des entsprechenden Monomers **8**.

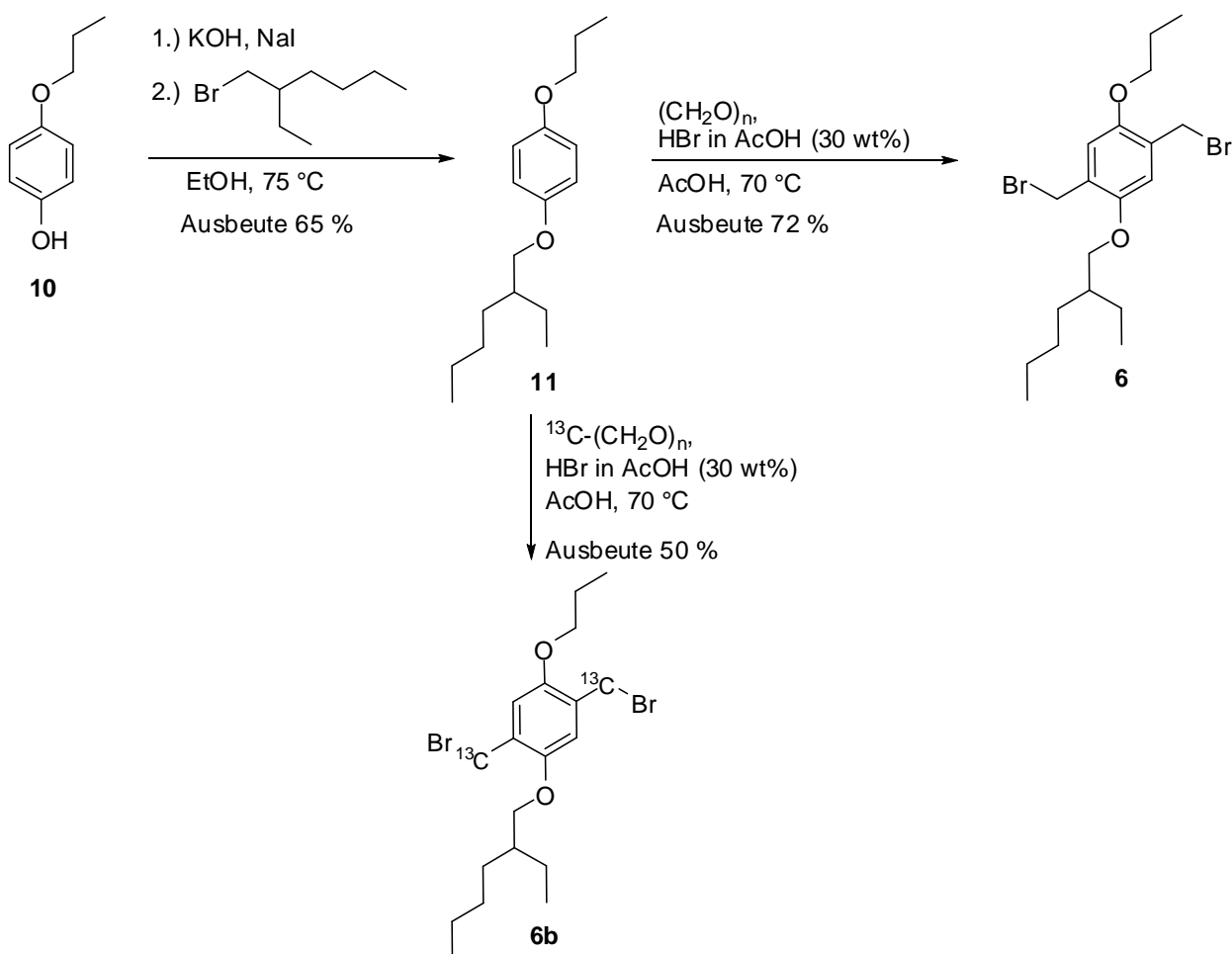
Die Polymerisation des 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzols (**6**) liefert bei identisch gehaltenen Reaktionsbedingungen nahezu identische Molekulargewichtsmittelwerte, sehr ähnliche Polydispersitäten sowie einen konstanten Anteil und ein konstantes Verhältnis an Defektstrukturen. Dies ist wichtig, um die Reproduzierbarkeit und Übertragbarkeit der erzielten Erkenntnisse zu gewährleisten.

Aufgrund des geringen Defektgehalts in Gilch-PPVs ist es schwierig die Defektstrukturen eindeutig nachzuweisen und zu quantifizieren.^{45,77} Um die Identifizierung und Quantifizierung mittels NMR-Spektroskopie zu erleichtern und zu verbessern wurden an der vinyllischen Doppelbindung zu 100 % isotoopenmarkierte Polymere hergestellt und untersucht.

Nachfolgend werden die Synthese des unmarkierten und des ¹³C-markierten Monomers **6** und **6b** beschrieben.

4.2 Synthese der Monomere **6** und **6b**

Das Monomer **6** wurde über zwei Stufen ausgehend von 4-Propoxyphenol (**10**) hergestellt (Schema 4.2). Der erste Syntheseschritt bestand in einer Williamson'schen Ethersynthese in Ethanol.⁴⁵ Unter Einwirkung von Kaliumhydroxid als Base und katalytischen Mengen Natriumiodid wurde das Phenol-Derivat **10** deprotoniert, bevor es durch Zugabe von 2-Ethylhexylbromid das gewünschte 1-(2'-ethylhexyloxy)-4-propoxybenzol (**11**) lieferte. In einem zweiten Syntheseschritt wurde durch die Zugabe von Paraformaldehyd über eine Blanc-Reaktion eine Hydroxylgruppe erzeugt, welche mittels Bromwasserstoffsäure durch nucleophile Substitution das Zielmonomer **6** lieferte.¹⁰⁸ Die Herstellung des ¹³C-markierten Monomers **6b** erfolgte analog der Synthese von Monomer **6**, jedoch unter Verwendung ¹³C-markierten Paraformaldehyds.



Schema 4.2 Synthese von 1,4-Bis(bromomethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzol (**6**) und dem ¹³C-markierten 1,4-Bis(bromomethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzol (**6b**).

4.3 Polymersynthese

Um die tatsächlich in Gilch-PPVs vorkommenden charakteristischen Defektstrukturen untersuchen zu können, wurde das in α -Position des Aromaten ^{13}C -markierte 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzol (**6b**) mittels eines Standardverfahrens für die Gilch-Reaktion polymerisiert. Das im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur noch mit „Standard-Reaktionsbedingungen“ bezeichnete Verfahren stellt eine Modifizierung des von T. Schwalm publizierten „allgemeinen Verfahrens für Gilch-Reaktionen“ dar.¹⁰²

„Standard-Reaktionsbedingungen“ stehen im Rahmen dieser Arbeit für eine Synthese unter Inertgas. Dabei wird das Monomer in absolutem entgastem Tetrahydrofuran (10 mmol/L) vorgelegt und 15 Minuten bei 0 °C gerührt, bevor durch Zugabe von 4 Äquivalenten Kalium-*tert.*-butanolat in absolutem, entgastem THF (3.3 mol/L) die Polymerisation initiiert wird. Nach 30 Minuten wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und nach einer weiteren Stunde auf 45 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von mindestens 12 Stunden wird das Polymer durch Zutropfen des fünffachen Volumens an Methanol ausgefällt.

Im Rahmen der Untersuchung charakteristischer Defektstrukturen und ihrer Genese während des Reaktionsgeschehens wurden dem Reaktionsgemisch nach 1, 3, 29, 53 und 77 Stunden Proben entnommen und das darin enthaltene Polymer durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Der resultierende Feststoff wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Lösen der ersten beiden dem Reaktionsgemisch entnommenen Polymerproben bereitete bisweilen wie erwartet Schwierigkeiten: Diese Proben quollen nur noch, lösten sich jedoch nicht mehr vollständig auf. Die Gründe hierfür sind noch nicht ganz verstanden, es wird aber angenommen, dass die Polymerketten aufgrund ihres sehr schnellen Wachstums, ihrer Länge und der kurzen Reaktionszeit noch zu stark verschlauft vorliegen. Um kürzere Polymerketten herzustellen und damit eine bessere Löslichkeit zu erzielen, wurde nachfolgend ein Polymer unter Zugabe von Luftsauerstoff als Kettenlängenregulator hergestellt. Auf diese Weise konnte zusätzlich der Einfluss von Luftsauerstoff auf die Entstehung der Defektstrukturen in Gilch-PPVs nach kurzen Reaktionszeiten untersucht werden.

Für die Untersuchungen wurden dem Reaktionsgemisch in Bezug auf das Monomer 0.05 Äquivalente Luftsauerstoff zugesetzt, bevor durch Zugabe der Base die Polymerisation initiiert wurde. Das weitere Vorgehen erfolgte analog der Polymersynthese unter „Standard-Reaktionsbedingungen“. Das Lösen dieser Polymerprobe für die NMR-Untersuchung bereitete nun keinerlei Schwierigkeiten mehr.

4.4 Untersuchung des ^{13}C -markierten OC3C8-PPVs mittels NMR-Spektroskopie

In Abbildung 4.3 ist exemplarisch eines der ^{13}C -NMR-Spektren des unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hergestellten ^{13}C -markierten OC3C8-PPVs **7b** mit Signalzuordnung dargestellt. Das abgebildete Spektrum gehört zu einer Polymerprobe, welche dem Reaktionsgemisch nach 77 Stunden entnommen wurde.

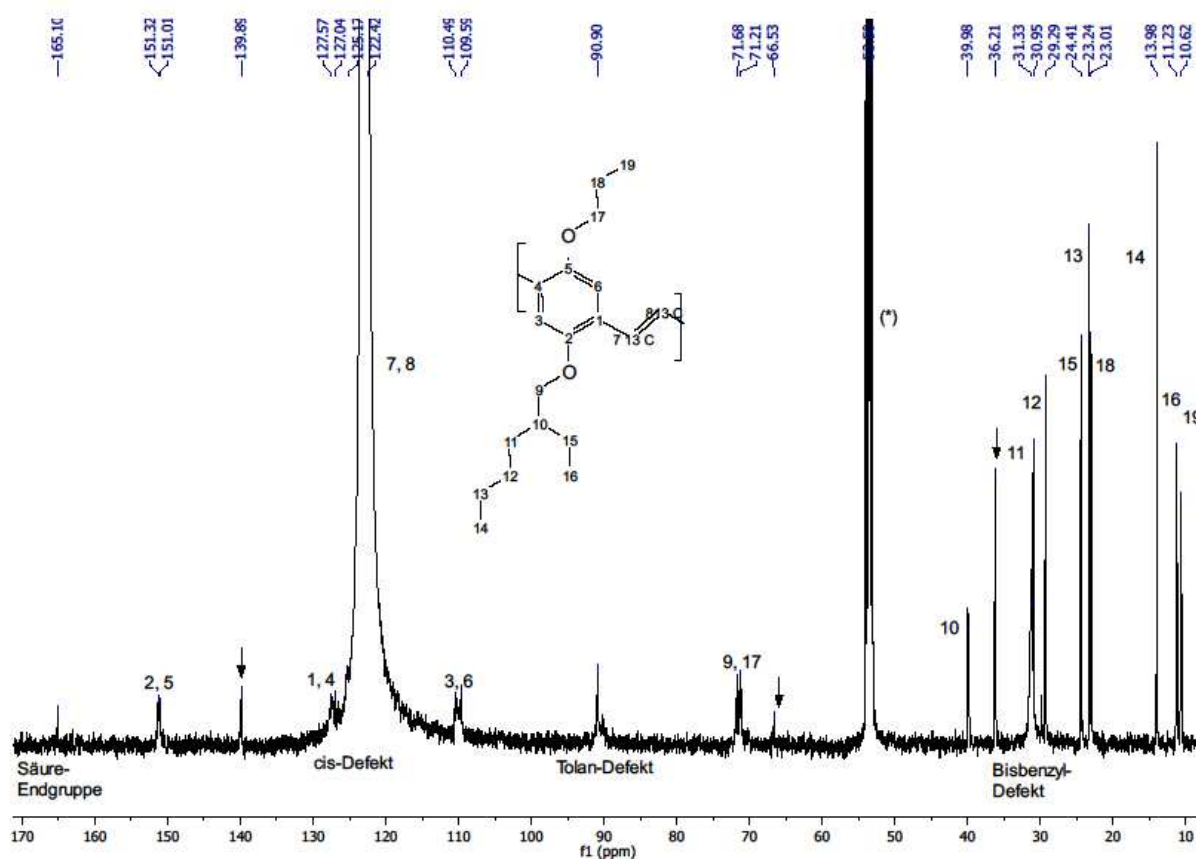


Abbildung 4.3 Exemplarisches ^{13}C -NMR-Spektrum des ^{13}C -markierten OC3C8-PPVs **7b** mit Signalzuordnung, aufgenommen in CD_2Cl_2 (*). Die Pfeile kennzeichnen bisher nicht zuordenbare Signale.

Neben den ^{13}C -Signalen des an der vinylichen Doppelbindung *trans*-konfigurierten Polymers sind noch einige weitere Signale erkennbar. Eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Defektstrukturen ist erst unter Zuhilfenahme der HSQC-Spektren möglich.

In Abbildung 4.4 ist das HSQC-Spektrum des OC3C8-PPVs **7b** nach 77-stündiger Reaktionszeit abgebildet. So lässt sich bei $\delta \approx 165.1$ ppm ein Signal erkennen, das Säure-Endgruppen im PPV zugeordnet werden kann ($\delta \approx 165.2$ ppm⁴⁵). Die Schulter im Signal der Vinyl-Kohlenstoffe C-7

und C-8 bei $\delta \approx 125.2$ ppm ist den Vinyl-Kohlenstoffen des *cis*-Defekts **D** (Schema 4.1) zuzuordnen. Eine solche chemische Verschiebung lässt sich auch bei der Modelverbindung 2,2',5,5'-Tetramethoxy-Z-stilben beobachten.⁷⁷ Das Signal bei $\delta \approx 90.9$ ppm repräsentiert - analog den Beobachtungen von Becker⁷⁷ - die Dreifach-Bindung **B** im Polymer. Sie entsteht durch Schwanz-Schwanz-Verknüpfung der Monomerbausteine. Das Signal bei $\delta \approx 31.3$ ppm kann eindeutig der Einfach-Bindung **B** im Polymerrückgrad zugeordnet werden, welche bei Kopf-Kopf-Verknüpfung entsteht ($\delta \approx 31.1$ ppm⁷⁷).

Die Signale bei $\delta \approx 139.9$ ppm, $\delta \approx 66.5$ ppm und $\delta \approx 36.2$ ppm können keiner der Defektstrukturen in Schema 4.1 zugeordnet werden. Die Signale bei $\delta \approx 139.9$ ppm und $\delta \approx 36.2$ ppm gehören zu nicht vollständig entfernten Paracyclophanen, welche während der Polymerisation als Nebenprodukt entstehen. Die Intensität des Signals bei $\delta \approx 36.2$ ppm ist dabei auf die Isotopenmarkierung in α -Position des Aromaten zurückzuführen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 66.5$ ppm kann einer bereits im Monomer enthaltenen Verunreinigung zugeordnet werden. Um was es sich dabei handelt, ist bisher nicht völlig klar.

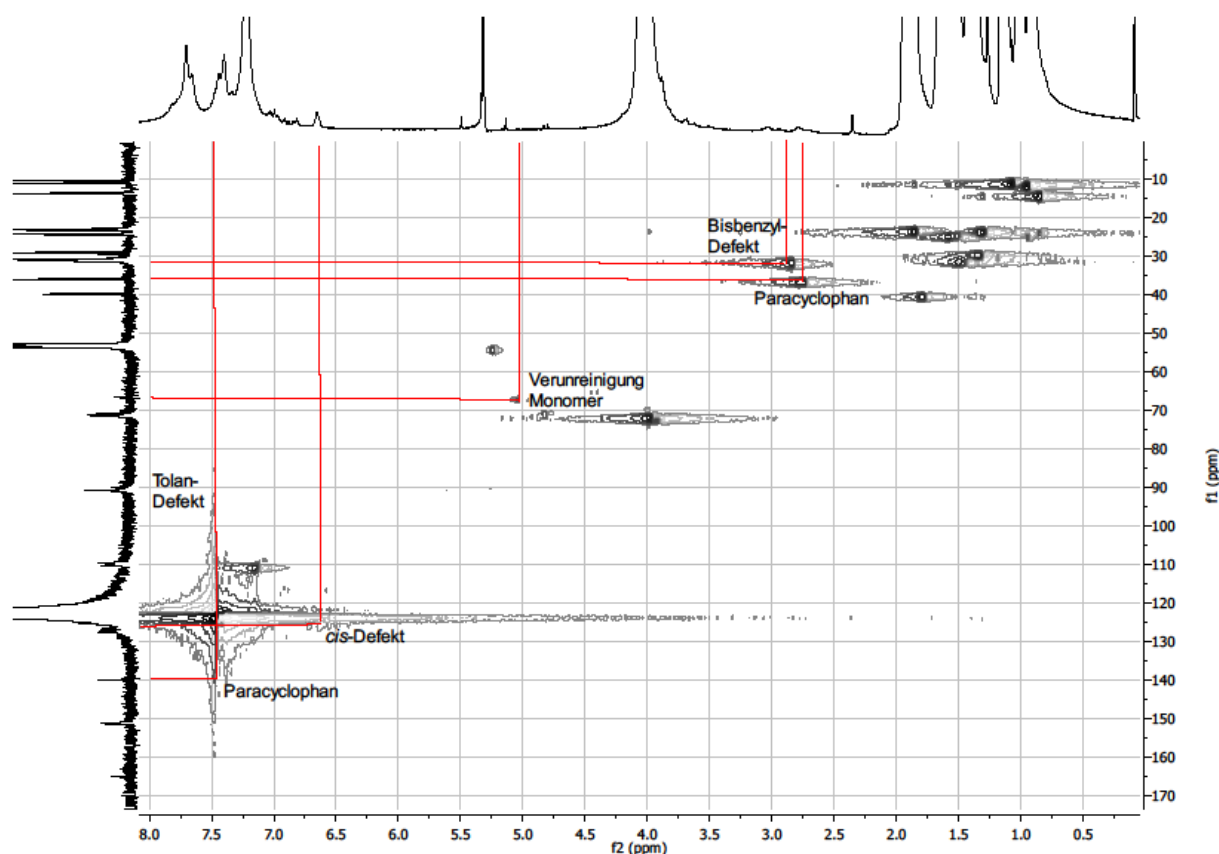


Abbildung 4.4 Exemplarisches HSQC-Spektrum des ¹³C-markierten OC3C8-PPVs **7b**, aufgenommen in CD₂Cl₂ (*).

In Tabelle 1 werden nachfolgend die aus den ^{13}C -NMR-Messungen des OC3C8-PPVs **7b** erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst. Die aufgelisteten Daten beschreiben den jeweiligen Defekt, die chemische Verschiebung seiner Signalsignatur im NMR-Spektrum und den prozentualen Gehalt des Defektes zur jeweiligen Probeentnahmezeit. Aufgrund einer Signalüberlagerung im NMR-Spektrum ist der ermittelte Gehalt für den *cis*-Defekt nur unter Vorbehalt zu betrachten.

Tabelle 1 Entwicklung des Gehaltes an Defektstrukturen im ^{13}C -markierten OC3C8-PPV **7b** zu unterschiedlicher Probeentnahmezeit.

Signal (in ppm)	Defektstruktur	Gehalt (in %)				
		nach 1 h	nach 3 h	nach 29 h	nach 53 h	nach 77 h
165.1	Säure-Endgruppe	-	-	-	0.1	0.1
125.2	<i>cis</i> -Defekt	-	-	~ 0.8	~ 0.9	~ 0.7
90.9	Tolan-Defekt	-	0.3	0.6	0.7	0.8
31.3	Bisbenzyl-Defekt	2.7	2.8	2.7	2.9	3.0

Im Rahmen der Untersuchung zeigt sich, dass der Gehalt an CH_2 -Gruppen des Bisbenzyl-Defekts **B** während der gesamten Reaktionszeit nahezu konstant ist. Dieser Defekt bildet sich im Reaktionsgeschehen schon frühzeitig und ist daher bereits mit der ersten Probenentnahme nach einer Stunde detektierbar. Dieses Ergebnis steht im völligen Einklang mit dem für die Gilch-Reaktion publizierten radikalischen Kettenwachstumsmechanismus.²⁹ Das zum Kettenwachstum benötigte Dimer-Diradikal stellt, als initiale Einheit, die eine Ursache für diesen sehr frühen, hohen und weitgehend gleichbleibenden Gehalt an CH_2 -Gruppen im Polymer dar.

Des Weiteren treten Tolan- und *cis*-Defekt verzögert auf. Dies ist erneut auf den Kettenwachstumsmechanismus zurückzuführen. Der Tolan-Defekt **B** ($\delta = 90.9$ ppm) entsteht aus Schwanz-Schwanz-verknüpften Monomerbausteinen durch zweifache Dehydrohalogenierung. Während die erste Dehydrohalogenierung schnell abläuft, benötigt der finale Eliminierungsschritt mehr Zeit. Im Einklang dazu steht die Beobachtung, dass der Defektgehalt mit Verlängerung der Reaktionszeit langsam ansteigt. Das verzögerte Auftreten des *cis*-Defektes **D** ($\delta = 125.2$ ppm) ist auf die stattfindende *syn*-Eliminierung zurückzuführen. Diese benötigt gegenüber der zum an der vinylischen Doppelbindung *trans*-konfigurierten PPV führenden *anti*-Eliminierung ebenfalls mehr Zeit. Auch hier führt einer Verlängerung der Reaktionszeit zum Anstieg des Defektgehaltes.

Das Auftreten von Säure-Endgruppen im Polymer ($\delta = 165.1$ ppm) lässt sich auf Photooxidationsreaktionen, welche parallel zur Polymerisationsreaktion ablaufen, zurückführen.

Neben dem unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hergestellten ^{13}C -markierten OC3C8-PPV **7b** wurde auch ein ^{13}C -markiertes OC3C8-PPV **7c** unter Zugabe von Luftsauerstoff als Kettenlängenregulator hergestellt. Die Löslichkeit einer nach 35 Minuten entnommenen Polymerprobe konnte auf diese Weise erheblich verbessert werden. Gleichzeitig wurde der Einfluss von Sauerstoff auf die Entstehung der Defektstrukturen im Polymer untersucht und mit den Daten für das unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hergestellte PPV **7b** verglichen.

In Abbildung 4.5 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des unter Sauerstoffzugabe hergestellten OC3C8-PPVs **7c** mit Signalzuordnung dargestellt. Das abgebildete Spektrum gehört zu einer Polymerprobe, die dem Reaktionsgemisch nach 35 Minuten entnommen wurde. Die chemische Verschiebung der Signale des an der vinylischen Doppelbindung *trans*-konfigurierten PPVs in Abbildung 4.5 hat sich gegenüber Abbildung 4.3 nicht verändert. Alle weiteren aus dem NMR-Spektrum (Abbildung 4.5) erhaltenen Daten für das OC3C8-PPVs **7c** sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

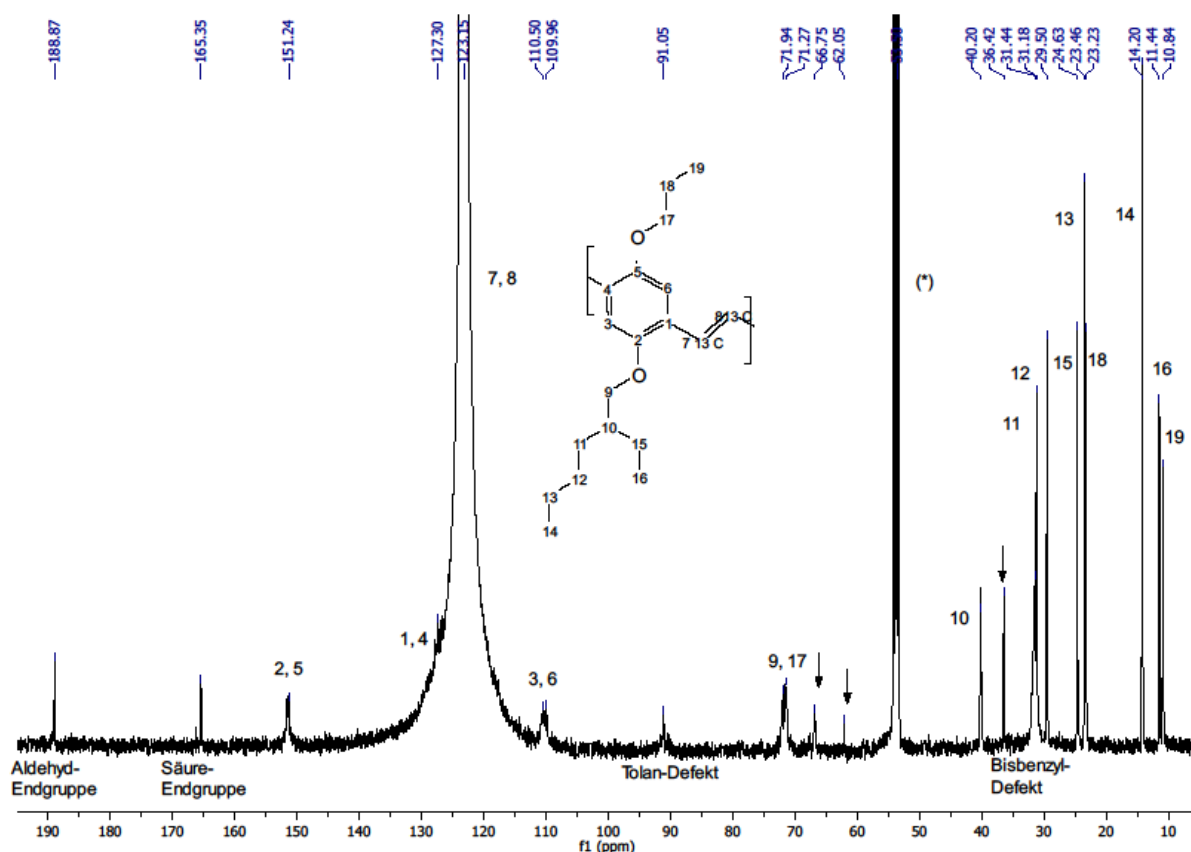


Abbildung 4.5 ^{13}C -NMR-Spektrum des ^{13}C -markierten OC3C8-PPVs **7c** mit Signalzuordnung, aufgenommen in CD_2Cl_2 (*).

Tabelle 2 Gehalt an Defektstrukturen im ^{13}C -markierten OC3C8-PPV **7c** mit vermindertem Molekulargewicht nach 35 Minuten Reaktionszeit.

Signal (in ppm)	Defektstruktur	Gehalt (in %) nach 35 min.
188.8	Aldehyd-Endgruppe	0.3
165.4	Säure-Endgruppe	0.2
125.4	<i>cis</i> -Defekt	-
91.0	Tolan-Defekt	0.3
31.4	Bisbenzyl-Defekt	3.0

Werden nun die Daten aus Tabelle 1 und 2 miteinander verglichen, fällt als erstes ein zusätzliches Signal für PPV **7c** bei $\delta \approx 188.8$ ppm auf. Es handelt sich hierbei um ein Signal, das Aldehyd-Endgruppen zugeordnet werden kann ($\delta \approx 188.5$ ppm⁷⁷). Die Aldehyd-Endgruppen entstehen durch den als Kettenlängenregulator verwendeten Luftsauerstoff.

Wird die Polymer-Synthese in Gegenwart von Luftsauerstoff durchgeführt, so lagert sich der Sauerstoff als Diradikal an das Dimer-Diradikal **3** an, bevor durch Anlagerung weiterer Monomerbausteine **2** reguläres Kettenwachstum stattfindet. Die so innerhalb der Polymerketten entstandenen Peroxy-Einheiten sind instabil und zerfallen zu kürzeren Kettensegmenten mit Aldehyd- und Säure-Endgruppen.²⁹ Dies erklärt auch den erhöhten Anteil an Säure-Endgruppen ($\delta \approx 165.4$ ppm) in PPV **7c**.

Außer einem früheren Auftreten des Tolan-Defektes **B** bei dem unter Sauerstoffzugabe hergestellten PPV **7c** lassen sich keine weiteren signifikanten Unterschiede zwischen Material **7b** und **7c** erkennen.

4.5 Fazit

Wie die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen an ^{13}C -markierten PPVs zeigen, enthalten die unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hergestellten Polymere einen sehr geringen Gehalt an Defektstrukturen. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um drei Arten von Defekten: Bisbenzyl-, Tolan- und *cis*-Defekte.

Während der Bisbenzyl-Defekt **B** bereits zu Beginn der Reaktion seinen Maximalwert erreicht und sich dieser auch nicht mehr merklich ändert, kommt es bei anderen Defektstrukturen zu einem zeitlichen Anstieg des Gehaltes (Tabelle 1). Dieser bei dem Tolan- und *cis*-Defekt (**B** und **D**) beobachtete Anstieg ist auf die stattfindenden Eliminierungsreaktionen zurückzuführen. Während die Dehydrohalogenierung zum an der vinyllischen Doppelbindung *trans*-konfigurierten PPV **A** sehr schnell abläuft, benötigt die *syn*-Eliminierung zum an der vinyllischen Doppelbindung *cis*-konfigurierten PPV **D** und die zweite Dehydrohalogenierung zum Tolan-Defekt **B** erheblich länger.

Die Zugabe von Luftsauerstoff bewirkt bei PPVs die Entstehung von Aldehyd- und Säure-Endgruppen. Im OC3C8-PPV **7b** sind Säure-Endgruppen – analog den Beobachtungen von K. Z. Xing¹⁰⁹ – auf Photooxidationsprozesse an der Vinyl-Bindung zurückzuführen. Die Entstehung der Aldehyd- und Säure-Endgruppen in PPV **7c** hingegen ist dem Zusatz von Luftsauerstoff zum Reaktionsgemisch zuzuschreiben. Dieser lagert sich noch vor Beginn des regulären Kettenwachstums an das Dimer-Diradikal **3** an.¹⁰⁵ Erst in einem Folgeschritt beginnen die Polymerketten durch Anlagerung weiterer Monomereinheiten **2** zu wachsen. Die so in den Polymerketten entstandenen instabilen Peroxy-Einheiten zerfallen zu Aldehyd- und Säure-Endgruppen.

Die zusätzlichen Signale bei $\delta \approx 139.9$ ppm, $\delta \approx 66.5$ ppm und $\delta \approx 36.2$ ppm konnten keiner der Defektstrukturen in Schema 4.1 zugeordnet werden. Es handelt sich hierbei um Verunreinigungen, deren Ursprung nicht im Polymerrückgrad des entstandenen PPVs zu suchen ist. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 139.9$ ppm und $\delta \approx 36.2$ ppm gehören zu nicht vollständig entfernten Paracyclophanen, welche während der Polymerisation als Nebenprodukt gebildet werden. Die Intensität des Signals bei $\delta \approx 36.2$ ppm resultiert hierbei aus der Isotopen-Markierung in α -Position des Aromaten. Das Signal bei $\delta \approx 66.5$ ppm stammt von einer Verunreinigung, welche bereits im Monomer enthalten war.

Wie von K. Stegmaier gezeigt, ist das Vorhandensein von Einfach- und Dreifachbindungs-Defekten im PPV für die Effizienz und Lebensdauer organischer Leuchtdioden von untergeordneter Bedeutung.^{106,110} Wesentlich bedeutungsvoller sind vorhandene Halogendefekten jeglicher Art und der Einfluss geringer Molekulargewichte.¹¹⁰ Im Polymer

verbliebene Halogenreste werden im betriebenen Bauteil aus der Polymerkette abgespalten und wandern im angelegten elektrischen Feld auf die Elektroden zu. Auf der Elektrodenoberfläche kommt es dann zur Salzbildung, was zu einem rapiden Versagen der OLED führt.¹¹⁰

Um eine möglichst vollständige Eliminierung der im Polymer enthaltenen Halogene zu erzielen, ist es von großer Bedeutung die Reaktionszeit möglichst lange zu wählen und das Reaktionsgemisch leicht zu erwärmen. Im Rahmen der durchgeführten chemischen Optimierung von Gilch-PPVs wurde die optimale Reaktionszeit auf 72 Stunden bei einer Temperatur von 45°C festgelegt. Es hat sich gezeigt, dass nach dieser Zeit keine gravierenden Veränderungen mehr beobachtet werden können. Auch eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur lies keinerlei Vorteile erkennen.

Durch die hier beschriebenen Erkenntnisse gelang es schlussendlich, die Synthese der Standard-Gilch-PPVs derart zu verbessern, dass der Defektgehalt, insbesondere der Halogengehalt, im Polymer auf unter 0.01 wt% (entspricht 0.08 % der Wiederholungseinheiten) reduziert werden konnte^{*}). Die aus diesen Materialien hergestellten OLEDs zeigen wesentlich höhere Effizienzen und Lebensdauern (~ 500 Stunden) gegenüber OLEDs aus bisher im Arbeitskreis hergestellten Standard-Gilch-PPVs und kommerziell erworbenen PPVs von Covion/ Merck (~ 250 Stunden)^{100,†}).

* Die Bestimmung des Halogengehaltes wurde durch Elementaranalyse von der Analytische Laboratorien GmbH Prof. Dr. H. Malissa und G. Reuter GmbH, Postfach 1106, 51779 Lindlar durchgeführt.

† Die Bauteilpräparation und Testung aller in dieser Arbeit gezeigten Verbindungen wurden von der Gruppe von Prof. Heinz von Seggern, Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften, TU Darmstadt, durchgeführt. Der Arbeitsgruppe von Prof. v. Seggern habe ich ebenfalls die Bereitstellung sämtlicher in dieser Arbeit gezeigten Elektrolumineszenz-Spektren und Lebensdauermessungen zu verdanken.

5 Synthese und Charakterisierung von Gilch-PPVs mit sukzessive kürzerwelliger Elektrolumineszenz

Die Effizienz und Lebensdauer organischer Leuchtdioden hängt außer von der Qualität vor allem auch von der Filmbeschaffenheit des verwendeten Halbleitermaterials ab. Durch elektrische Ermüdung des Halbleiters kommt es in der OLED zu einer allmählichen Rotverschiebung der Elektrolumineszenz.¹¹¹ Das Ermüdungsphänomen, welches zu dieser Verschiebung der Elektrolumineszenzwellenlänge führt, ist einer morphologiebedingten Veränderung im Polymerrückgrad zuzuschreiben. Hierbei kommt es zur Änderung intermolekularer elektronischer Wechselwirkungen und der Konjugationslänge.^{91,112,113} Die Rotverschiebung der Elektrolumineszenzwellenlänge blau-grün emittierender Materialien ist zuverlässiger detektierbar als die entsprechende Verschiebung rot-orange emittierender Materialien in den Infrarotbereich. Aus diesem Grund wurde für die Untersuchung morphologischer Ermüdungsphänomene die Synthese von PPVs angestrebt, deren Emission im kürzerwelligen, bevorzugt im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums angesiedelt ist. Nach eingehender Literaturrecherche ergaben sich drei wesentliche Konzepte, mit deren Hilfe die Herstellung solcher Gilch-PPVs realisierbar sein sollte.

Möglichkeit a), die Emissionswellenlänge in den kürzerwelligen Bereich zu verschieben, besteht in der Anbringung lateraler Substituenten an das Polymerrückgrad, welche eine Verschiebung der HOMO/LUMO-Niveaus bewirken.⁸⁰

Möglichkeit b) besteht in der Verkürzung der effektiven Konjugationslänge im PPV. Dies kann entweder durch die Verdrillung des Polymerrückgrades mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Substituenten realisiert werden⁸⁰ oder durch Störung der Konjugation entlang der Polymerkette mit Hilfe von Substituenten an der Vinylposition des Polymers.¹⁴

Möglichkeit c) besteht in der Übertragung des Emissionszentrums von der Polymerhauptkette auf lateral gebundene Substituenten.⁸⁰

Details dieser Untersuchungen finden sich in den nachfolgenden Kapiteln.

5.1 Verkürzen der Emissionswellenlänge durch substituentenbedingte Veränderung der HOMO/LUMO-Lagen

In 2,5-Position des Aromaten Alkoxy-substituierte PPVs zeigen aufgrund einer Erhöhung des HOMO-Niveaus und einer Verkleinerung der Bandlücke rot-orange Emission.¹⁴ Bei den nachfolgenden Untersuchungen galt es, den gegenläufigen Effekt zu erzielen. Durch das Anbringen lateraler Substituenten sollte entweder das HOMO-Niveau erniedrigt oder das LUMO-Niveau erhöht werden. Die auf diese Weise resultierende Vergrößerung der Bandlücke macht aus den Materialien einen Grün- oder im Idealfall Blau-Emitter.

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erläutert, sind in 2,5-Position des Aromaten Alkyl-substituierte PPVs in der Lage, im grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu emittieren.⁸¹ Um die Eignung dieser Materialien hinsichtlich Langzeituntersuchungen in organischen Leuchtdioden zu testen, wurde nachfolgend deren Synthese und Charakterisierung vorgenommen.

5.1.1 Polymerstrukturen

Gegenstand der Untersuchungen zur Verkürzung der Emissionswellenlänge von PPVs durch substituentenbedingte Veränderung der HOMO- und LUMO-Lagen waren das Poly[2,5-dihexyl-1,4-phenylen vinylen] (**13**) (Abbildung 5.1) und das Poly[2,5-bis(2'-ethylhexyl)-1,4-phenylen vinylen] (**15**) (Abbildung 5.2).

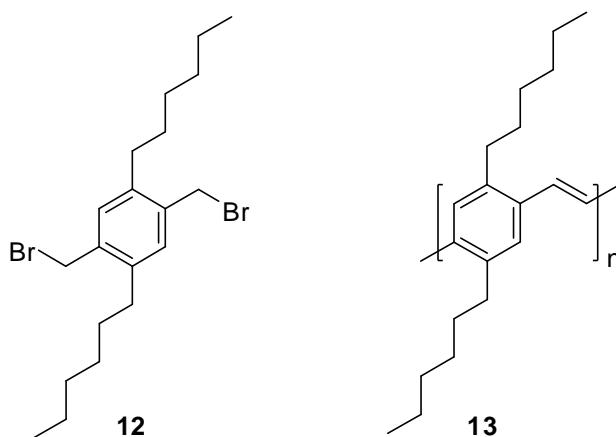


Abbildung 5.1 Struktur des Poly[2,5-dihexyl-1,4-phenylen vinylen]s (C6C6-PPV) (**13**) und des entsprechenden Monomers **12**.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit werden die Materialien als C6C6-PPV **13** und C8C8-PPV **15** bezeichnet.

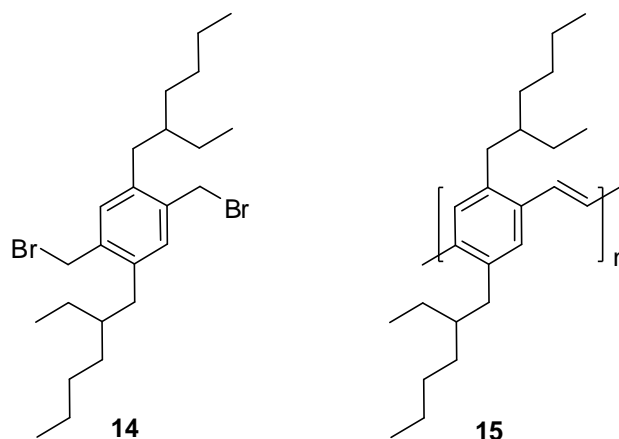


Abbildung 5.2 Struktur des Poly[2,5-bis(2'-ethylhexyl)-1,4-phenylen vinylen]s (C8C8-PPV) (**15**) und des entsprechenden Monomers **14**.

Das C6C6-PPV **13** zeichnet sich durch unverzweigte Hexyl-Substituenten und das C8C8-PPV **15** durch verzweigte Ethylhexyl-Substituenten in 2,5-Position des Aromaten aus.

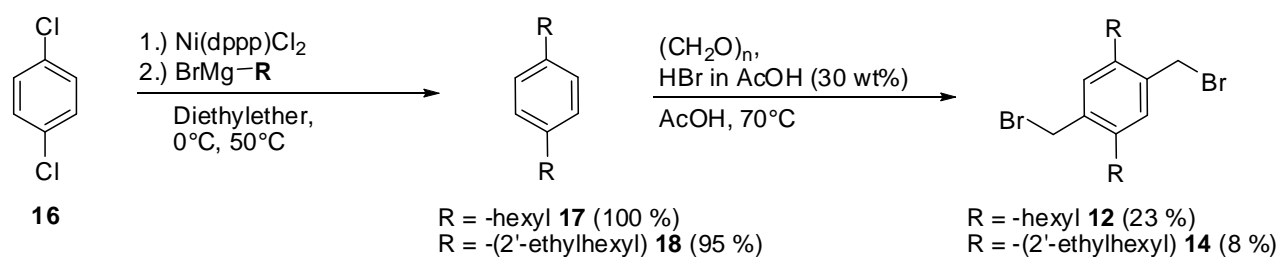
Nach Literaturangaben bereitet die Synthese unverzweigt Heptyl-substituierter PPVs über die Wessling-Route Schwierigkeiten.^{114,115} Geringe Ausbeuten und niedrige Molekulargewichte wurden auf eine Instabilität des Monomers zurückgeführt, welche aus der sterischen Hinderung zwischen Heptyl-Substituent und Abgangsgruppe (Sulfonium-Rest) resultiert. Beobachtete Löslichkeitsprobleme wurden einer Vernetzung im Polymer zugeschrieben.¹⁴

Um diesen Sachverhalt im Hinblick auf die Gilch-Route zu untersuchen, wurden die Polymere **13** und **15** im Verlauf dieser Arbeit nicht nur hinsichtlich Emissionsfarbe und Eignung für Langzeituntersuchungen in organischen Leuchtdioden getestet. Vielmehr wurden gezielte Experimente durchgeführt um herauszufinden, ob die geringen Ausbeuten und das niedrige Molekulargewicht tatsächlich auf eine Instabilität der Monomere oder doch eher auf eine schlechte Löslichkeit der Materialien zurückzuführen ist. Auch galt es sofern Löslichkeitsprobleme auftreten zu überprüfen, ob diese aus einer vermeintlichen Vernetzung im Polymer resultieren. Viel wahrscheinlicher erschien die Annahme, dass unverzweigte Alkyl-Substituenten nicht ausreichen, um die Löslichkeit hochmolekularer Materialien zu gewährleisten.

Nachfolgend werden nun die Synthesen der Monomere **12** und **14** näher beschrieben.

5.1.2 Synthese der Monomere **12** und **14**

Die Monomere **12** und **14** werden über zwei Stufen ausgehend von 1,4-Dichlorbenzol (**16**) hergestellt (Schema 5.1). Der erste Syntheseschritt ist eine übergangsmetallkatalysierte Kumada-Kupplung in Diethylether.^{116,117} Zu dem Gemisch aus 1,4-Dichlorbenzol (**16**) und 1,3-(Bis(diphenylphosphanyl)propyl)nickel(II)chlorid in Diethylether wird für die Herstellung des 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dihexylbenzols (**12**) eine Suspension aus Hexylmagnesiumbromid in Diethylether und für die Herstellung des 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-di(2-ethylhexyl)benzols (**14**) eine Suspension aus 2-Ethylhexylmagnesiumbromid in Diethylether zugegeben. Die erhaltenen Verbindungen **17** und **18** werden in einem zweiten Syntheseschritt durch Zugabe von Paraformaldehyd über eine Blanc-Reaktion mit Hydroxyl-Gruppen versehen, bevor sie mittels Bromwasserstoffsäure durch nucleophile Substitution die Zielmoleküle **12** und **14** liefern.¹¹⁸



Schema 5.1 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dihexylbenzol (**12**) und 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-di(2'-ethylhexyl)benzol (**14**).

5.1.3 Polymersynthese

Um die Alkyl-substituierten PPVs **13** und **15** hinsichtlich ihrer Emissionsfarbe und Eignung für Langzeituntersuchungen in OLEDs testen zu können, wurden die beiden Monomere **12** und **14** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ polymerisiert.

Bei der Umsetzung von Monomer **12** trat innerhalb weniger Sekunden eine Verfärbung der Reaktionsmischung ein, welche innerhalb von Minuten in eine intensiv gelb-grüne Färbung mündete. Bei näherer Betrachtung fiel auf, dass es sich bei dem Reaktionsgemisch nicht mehr um eine homogene Polymerlösung handelte, sondern um eine Suspension, in der kleine fluoreszierende Polymerpartikel schwammen. Die Ausbeute für das C6C6-PPV **13** betrug lediglich 48 %, was auf die schlechte Löslichkeit des Polymers zurückgeführt wurde. Der Versuch, das erhaltene Polymerpulver nach der Aufarbeitung zu lösen, scheiterte wie bereits erwartet. Offensichtlich reichen die unverzweigten Hexyl-Seitenketten nicht aus, um eine Löslichkeit des resultierenden C6C6-PPVs **13** zu erzielen. Auf eine eingehende Charakterisierung des erhaltenen Materials mit anschließender Bauteilcharakterisierung musste daher verzichtet werden. Bei Bestrahlung des Materials mit UV-Licht war eine gelb-grüne Fluoreszenz zu erkennen (Abbildung 5.3).

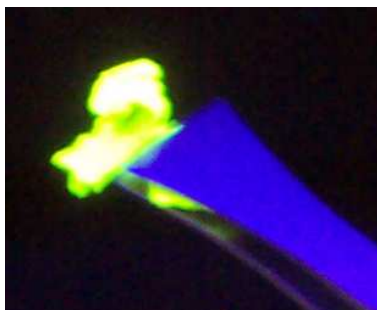


Abbildung 5.3 Fotografie des C6C6-PPVs **13** bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.

Um dennoch ein lösliches Polymer zu erhalten, wurde in einem Folgeschritt ein Copolymer aus 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzol (**6**) und 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dihexylbenzol (**12**) hergestellt. Das Molverhältnis der unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ umgesetzten Monomere lag bei 1:1. Die Ausbeute für das OC3C8-C6C6-Copolymer **19** betrug lediglich 39 %. Auf die mögliche Ursache für diese Beobachtung wird im Rahmen der Charakterisierung des Materials eingegangen. Während in Tetrahydrofuran gelöstes OC3C8-PPV **7** bei Bestrahlung mit UV-Licht rot-orange emittiert, war bei dem OC3C8-C6C6-Copolymer **19** aufgrund des Anteils an C6C6-PPV **13** orange-gelbe Emission zu beobachten (Abbildung 5.4).

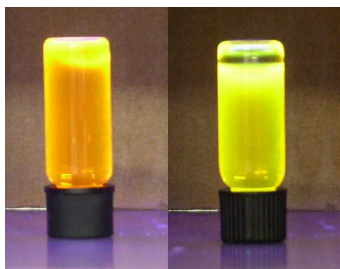


Abbildung 5.4 Fotografie einer Lösung aus OC3C8-PPV **7** (links) und einer Lösung aus OC3C8-C6C6-Copolymer **19** (rechts) in THF ($c = 1 \text{ mg/mL}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.

Die Umsetzung von Monomer **14** führte innerhalb weniger Sekunden zu einer gelb-grün Färbung des Reaktionsgemischs, welche sich mit der Zeit noch weiter intensivierte. Das Gemisch war homogen und das erhaltene Polymer auch nach der Aufarbeitung löslich. Die Ausbeute für das C8C8-PPV **15a** betrug lediglich 7 %. Um herauszufinden, ob die geringe Ausbeute auf eine Instabilität des nach Basenzugabe entstandenen Chinodimethans zurückzuführen ist, wurde die Polymersynthese wiederholt. Diesmal wurde die Polymerisation bei $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ initiiert und für 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, bevor das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die Zugabe der Base bei $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ führte lediglich zu einer Trübung des Reaktionsgemischs. Erst als sich die Mischung zu erwärmen begann, konnte eine Farbänderung nach blass gelb beobachtet werden. Seine endgültige intensiv gelb-grüne Farbe erreichte das Reaktionsgemisch nach ungefähr einer Stunde. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Polymerpulver war erneut löslich, die Ausbeute betrug diesmal 32 %. Um herauszufinden, weshalb die Ausbeute für dieses Material immer noch derart gering ist, wurde die nach der Fällung des Polymers überstehende methanolische Lösung mittels NMR-Spektroskopie (keine Abbildung) untersucht. An Stelle zu erwartender Cyclophan-Derivate, welche als Nebenprodukt während der Polymerisation entstehen, konnten lediglich Zersetzungsprodukte des Monomers **14** und Reste der Base detektiert werden. Das nach Basenzugabe entstandene Chinodimethan scheint somit tatsächlich instabil zu sein und sich schon zu Beginn des Reaktionsgeschehens zu zersetzen. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Beobachtung sehr geringer Ausbeuten.

Nachfolgend wird näher auf die Charakterisierung der erfolgreich hergestellten Polymere **15a**, **15b** und **19** eingegangen.

5.1.4 Charakterisierung der Polymere

Die Charakterisierung der hergestellten Materialien gliederte sich in 5 Schritte. Zunächst wurde das Polymer mittels NMR-Spektroskopie hinsichtlich Defektstrukturen und Verunreinigungen untersucht. Eine Aussage über das Molekulargewicht konnte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) getroffen werden, bevor durch Cyclovoltammetrie (CV) die Lage der HOMO-/ LUMO-Niveaus einschließlich der Größe der resultierenden Bandlücke abgeschätzt wurde. Die GPC-Messungen wurden dabei gegen Polystyrol-Standards mit Tetrahydrofuran als Eluenten durchgeführt. Für die CV-Messungen angegebene Potentiale sind auf eine Silber-Silberchlorid-Elektrode bezogen, deren Kalibrierung unter Verwendung von Ferrocen erfolgte. Anhand von Elektrolumineszenzspektroskopie und Lebensdauermessungen wurde abschließend das Verhalten der PPVs in der OLED untersucht. Diese besteht dabei immer aus einer ITO-Anode, PEDOT:PSS, dem jeweiligen PPV und einer Kalzium-Kathode.

In Abbildung 5.5 ist das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hergestellten OC3C8-C6C6-Copolymers **19** mit Signalzuordnung dargestellt. Neben den Protonensignalen des an der vinylischen Doppelbindung *trans*-konfigurierten Copolymers **19** lassen sich auch einige Defektsignale erkennen und zuordnen. So sind bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 6.92$ ppm die Aromatenprotonen am Tolan-Defekt und bei $\delta \approx 6.65$ ppm die Aromaten-Protonen am Bisbenzyl-Defekt erkennbar. Bei $\delta \approx 2.78$ ppm überlagern sich die Protonensignale der CH_2 -Gruppe des Bisbenzyl-Defekts mit den Protonensignalen A der Alkyl-Seitenkette. Der Benzylhalogenid-Defekt erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 5.35$ ppm, die zugehörige CH_2 -Gruppe bei $\delta \approx 3.74$ ppm.

Wie anhand der Auswertung des NMR-Spektrums zu erkennen ist, enthält das Copolymer **19** lediglich geringe Mengen an TBB- und Benzylhalogenid-Defekten. Durch längere Reaktionszeiten und einen größeren Überschuss an Base wäre es an dieser Stelle möglich gewesen den Gehalt des Benzylhalogenid-Defekts im Copolymer **19** weiter zu reduzieren.

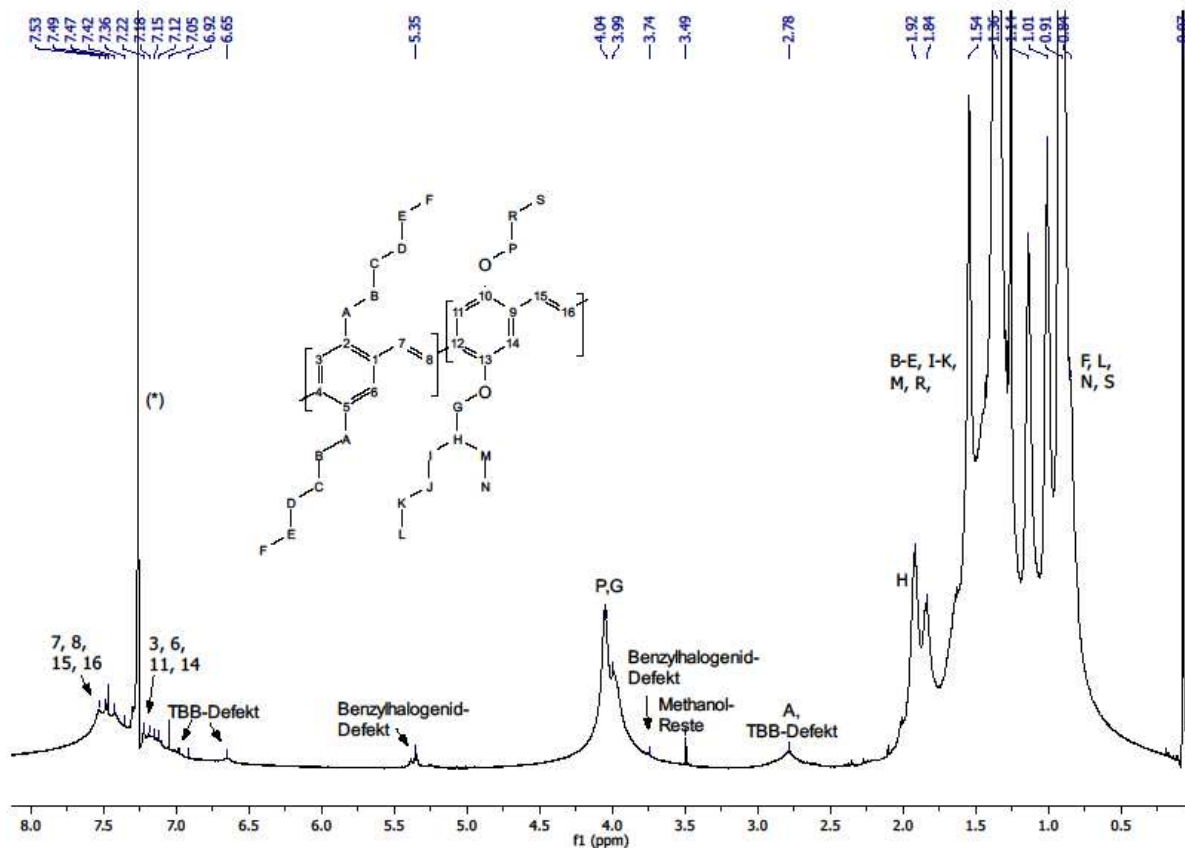
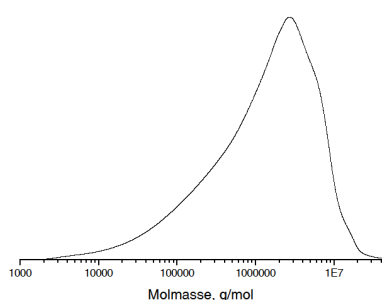


Abbildung 5.5 ^1H -NMR-Spektrum des OC3C8-C6C6-Copolymers **19** mit Signalzuordnung, aufgenommen in CDCl_3 (*).

Die Intensität des Signals der Protonen A bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 2.78$ ppm spricht dafür, dass der im Polymer enthaltene Anteil an C6C6-Wiederholungseinheiten sehr gering ist. An dieser Stelle erklärt sich, weshalb die beobachtete Ausbeute für das OC3C8-C6C6-Copolymer **19** lediglich bei 39 % lag. Die Polymerisation wurde bei 0 °C initiiert. Die Zersetzung des Monomers **12** fand daher, analog Beobachtungen für das C8C8-PPV **15**, schneller statt als das reguläre Kettenwachstum. Daraus resultiert ein geringer Anteil an C6C6-Wiederholungseinheiten im Copolymer **19**, was schlussendlich zu der sehr geringen Ausbeute führt. Eine genaue Bestimmung des tatsächlichen Verhältnisses der Monomerbausteine im Polymer ist aufgrund der Überlagerung der entsprechenden Signale im NMR-Spektrum nicht möglich. Die starke Verbreiterung der Protonensignale ließ allerdings vermuten, dass es sich bei dem Copolymer **19** um eine sehr hochmolekulare Verbindung handelt. Dies konnte mittels GPC-Messung bestätigt werden (Abbildung 5.6).



M_n (in g/mol)	M_w (in g/mol)	PDI
$4.93 \cdot 10^5$	$2.66 \cdot 10^6$	5.4

Abbildung 5.6 GPC-Chromatogramm des OC3C8-C6C6-Copolymers **19**.

Für das Copolymer **19** lässt sich eine monomodale Molekulargewichtsverteilung beobachten, deren mittleres Molekulargewicht bei $M_w = 2.66 \cdot 10^6$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 5.4 liegt. Im Bereich hoher Molekulargewichte lässt sich in Abbildung 5.6 eine unzureichende Trennleistung für das Copolymer **19** feststellen. Diese ist auf die Ausschlussgrenze des für die GPC-Messungen verwendeten Säulensatzes zurückzuführen. Die hier angegebenen Molekulargewichte könnten somit zu gering sein und sind daher nur mit Einschränkung zu bewerten.

Mittels Cyclovoltammetrie folgte nun die Untersuchung des Redox-Verhaltens und die Abschätzung der HOMO-/ LUMO-Lagen. Das in Abbildung 5.7 dargestellte Cyclovoltammogramm weist sowohl auf Reduktions-, als auch auf Oxidationsprozesse im Copolymer **19** hin. Für beide Prozesse lassen sich jeweils eine kathodische und eine anodische Durchtrittsreaktion beobachten. Im vorliegenden Fall handelt es sich somit nicht um eine irreversible Redox-Reaktion.¹²⁰ Dies bestätigt auch ein während der Messung beobachteter reversibler elektrochromer Farbverlauf für das Copolymer **19** von orange-rot nach grün-schwarz in oxidativer, wie auch in reduktiver Richtung. Anhand des Cyclovoltammogramms lässt sich weiterhin unschwer erkennen, dass das Verhältnis aus anodischem und kathodischem Spitzenstrom i_{pa} und i_{pc} ungleich eins ist. Da zusätzlich der Abstand zwischen den Maxima der anodischen und kathodischen Durchtrittsreaktion, den sogenannten Spitzenpotentialen, mit der angelegten Scangeschwindigkeit variiert, handelt es sich im Fall des OC3C8-C6C6-Copolymers **19** um eine quasi-reversible Redox-Reaktion. Für eine vollständig reversible Redox-Reaktion hätte der Abstand der Spitzenpotentialen unabhängig von der angelegten Scangeschwindigkeit immer 54 mV betragen müssen.¹¹⁹ Die anschließende Abschätzung der HOMO-/ LUMO-Lagen erfolgte analog Literaturangaben^{121,122} unter Verwendung der Onset-Potentiale für Reduktion

und Oxidation.[‡] Die Differenz der ausgewerteten Potentiale ergibt den Wert für die Größe der Bandlücke.

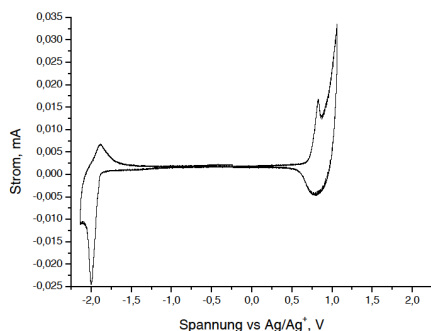


Abbildung 5.7 Cyclovoltammogramm eines OC3C8-C6C6-Copolymerfilms **19** auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu₄NBF₄ in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.

Die Auswertung der Onset-Potentiale des Copolymers **19** ergibt für die Oxidation einen Wert von 0.71 V und für die Reduktion einen Wert von -1.90 V. Das HOMO-Niveau liegt somit bei etwa -5.1 eV, das LUMO-Niveau bei etwa -2.5 eV. Der Vergleich der HOMO-/ LUMO-Lagen des Copolymers **19** mit denen des OC3C8-Homopolymers **7** zeigt eine Abweichung von 0.1 eV. Die Größe der Bandlücke beträgt in beiden Fällen jedoch 2.6 eV (476 nm). Somit ist anzunehmen, dass das Copolymer **19** analog dem Homopolymer **7** in einer OLED einen rot-orangen Emitter darstellt. Dies konnte mittels Elektrolumineszenzspektroskopie bestätigt werden.

In Abbildung 5.8 sind die Elektrolumineszenz-Spektren des OC3C8-C6C6-Copolymers **19** (schwarze Kurve) und des OC3C8-Homopolymers **7** (rote Kurve) abgebildet. Für das OC3C8-Homopolymer **7** lässt sich eine Emissionsbande bei 590 nm erkennen. Das Copolymer **19** zeigt demgegenüber zwei Emissionsbanden, deren Maxima bei 587 nm und 630 nm liegen. In der Literatur¹²³⁻¹²⁵ wird die Beobachtung und Entstehung mehrerer Emissionsbanden im EL-Spektrum des PPVs kontrovers diskutiert. Am plausibelsten erscheint an dieser Stelle jedoch die Theorie, dass sich durch thermische Behandlung die Polymerketten im Film neu ausrichten und dabei Aggregate bilden. Das Maximum bei 587 nm kann somit, analog Beispielen in der Literatur, auf single-chain Chromophore zurückgeführt werden, während das Maximum bei 630 nm auf die Bildung von Aggregaten hindeutet.¹²³ Diese Aggregate entstehen durch das Trocknen der Polymerfilme bei 130 °C während der Bauteilpräparation. Dabei wird das Material scheinbar über seine Isotropisierungstemperatur erwärmt und die Polymerketten orientieren sich neu.⁹⁴

[‡] Die HOMO-/ LUMO-Lagen werden über den Wert des Onset-Potentials von Oxidation/ Reduktion mit Hilfe der Gleichungen für das Ionisationspotential I_p bzw. die Ionenaffinität E_a berechnet:

$$I_p = \text{HOMO} = -(E_{\text{onset, ox}} + 4.4) \text{ eV}$$

$$E_a = \text{LUMO} = -(E_{\text{onset, red}} + 4.4) \text{ eV}$$

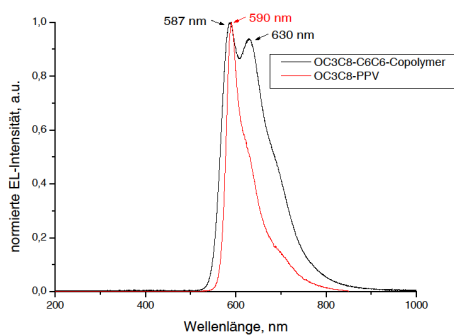


Abbildung 5.8 Elektrolumineszenzspektrum des OC3C8-C6C6-Copolymers **19** (schwarze Kurve) und des OC3C8-Homopolymers **7** (rote Kurve).

Beide Polymere emittieren in einer OLED im rot-orange Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Wäre der Anteil an C6C6-Wiederholungseinheiten im Copolymer **19** größer gewesen, hätte – analog Beobachtungen in der Literatur¹²³ – mit einer Verschiebung der Emission zu kürzeren Wellenlängen hin gerechnet werden können. Dies war hier jedoch nicht der Fall.

Aufgrund bisher gesammelter Erkenntnisse ist anzunehmen, dass sich das OC3C8-C6C6-PPV **19** und das OC3C8-PPV **7** in der OLED hinsichtlich ihrer Lebensdauern sehr ähnlich verhalten. Diese Annahme konnte anhand der in Abbildung 5.9 dargestellten Lebensdauermessungen für das Copolymer **19** und das Homopolymer **7** bestätigt werden. Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, wurden für das OC3C8-PPV **7** in einer OLED Lebensdauern von etwa 500 Stunden beobachtet (rote Kurve). Das Copolymer **19** (schwarze Kurve) hingegen zeigt Lebensdauern von über 800 Stunden. Offensichtlich bewirkt der Anteil an C6C6-Wiederholungseinheiten eine Stabilisierung des Copolymers in der OLED, welche sich durch ein späteres Versagen des Bauteils bemerkbar macht. Es ist anzunehmen, dass der Anteil an C6C6-Wiederholungseinheiten im PPV dabei die Funktion einer Stützphase übernimmt. In Abhängigkeit von der Verteilung und dem Volumenanteil der C6C6-Wiederholungseinheiten können sich dabei im Polymerfilm lokal unterschiedliche Morphologien ausbilden. Es ist anzunehmen, dass im vorliegenden Fall Polymersegmente mit einem hohen Anteil an C6C6-Wiederholungseinheiten eine höhere Glasübergangstemperatur als umliegende Segmente aufweisen, diese wirken dann als stabilisierendes Gerüst (Stützphase). Ob es sich hierbei um eine Stabilisierung des Polymers gegenüber der im betriebenen Bauteil entstehenden Wärme und/ oder gegenüber elektrischer Ermüdung handelt, ist leider nicht zweifelsfrei nachzuvollziehen.

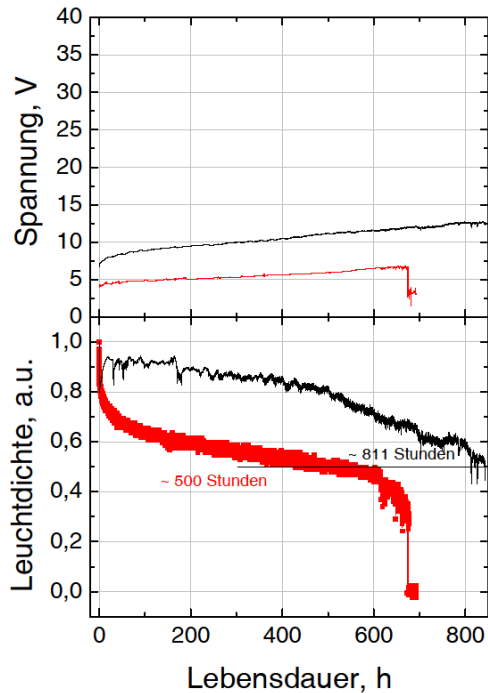


Abbildung 5.9 Lebensdauerermessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/OC3C8-C6C6-Copolymer **19**/Ca (schwarze Kurve) und einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/OC3C8-Homopolymer **7**/Ca (rote Kurve) bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm^2 .

Als Nächstes folgen nun die Ergebnisse der Untersuchung des C8C8-PPVs **15**. Wie bereits in Abschnitt 5.1.3 erwähnt, wurde die Polymerisation dieses Materials bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Das resultierende Material der bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ initiierten Polymerisation wird im Folgenden als PPV **15a** und das bei $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellte als PPV **15b** bezeichnet. Nachfolgend werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden PPVs Aufschluss über Defekte und Verunreinigungen geben (Abbildung 5.10).

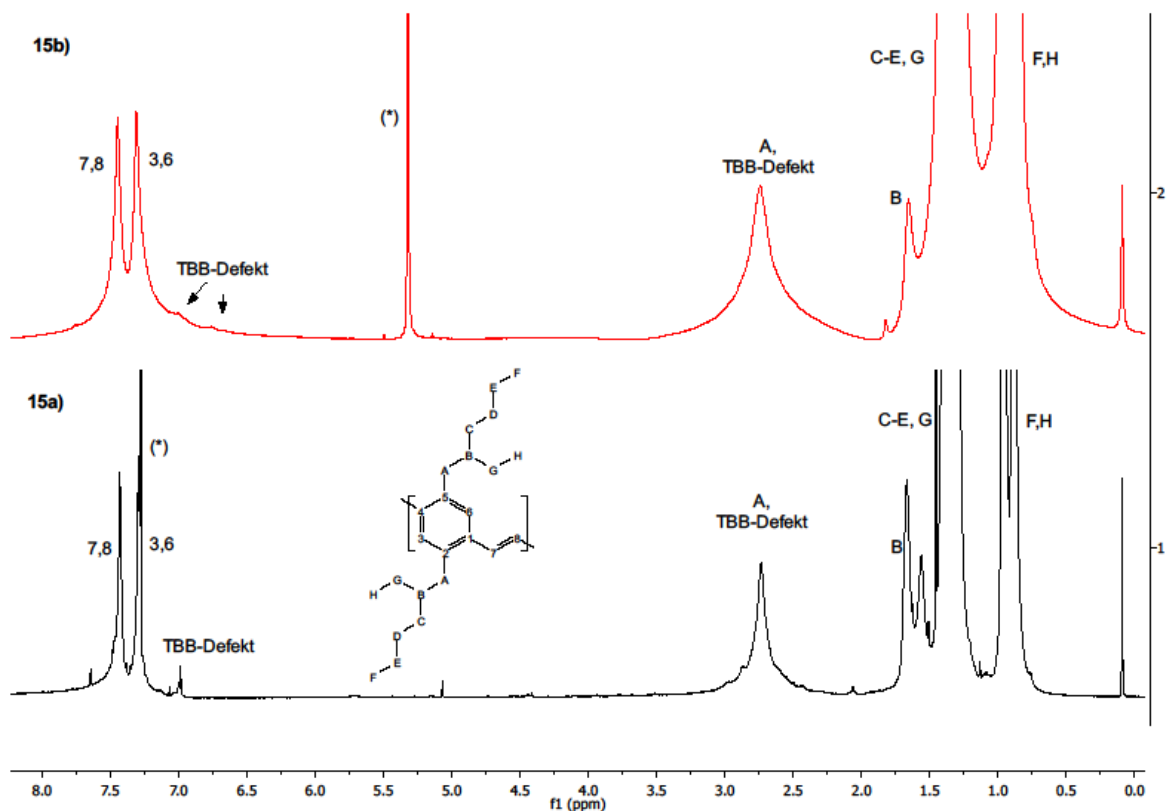
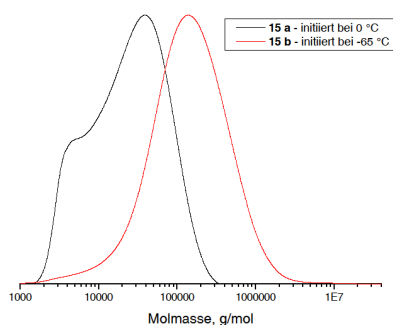


Abbildung 5.10 ¹H-NMR-Spektrum des C8C8-Homopolymers **15a** (unteres Spektrum, CDCl₃ (*)) und **15b** (oberes Spektrum, CD₂Cl₂ (*)) mit Signalzuordnung.

Abbildung 5.10 gibt das ¹H-NMR-Spektrum des unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hergestellten C8C8-PPVs **15a** (unteres Spektrum, CDCl₃) und des bei -65 °C initiierten C8C8-PPVs **15b** (oberes Spektrum, CD₂Cl₂) mit Signalzuordnung wieder. Die chemische Verschiebung der Protonensignale des an der vinylichen Doppelbindung *trans*-konfigurierten C8C8-PPVs **15a** und **b** stimmen für beide Spektren überein. Es handelt sich somit in beiden Fällen, wie erwartet, um dieselbe Verbindung. Lediglich eine unterschiedlich stark ausgeprägte Signalverbreiterung deutet im Protonenspektrum auf einen Unterschied zwischen beiden Materialien hin. Dabei ist anzunehmen, dass der Polymerisationsgrad von PPV **15b** höher ist als der von **15a**. Neben den Protonensignalen des an der vinylichen Doppelbindung *trans*-konfigurierten PPVs **15a** und **b** lassen sich in Abbildung 5.10 noch einige Defektsignale erkennen und zuordnen. Das Signal bei $\delta \approx 6.89$ ppm im NMR-Spektrum des PPVs **15a** deutet auf TBB-Defekte hin. Vermutlich handelt es sich um die Aromatensignale am Bisbenzyl-Defekt. Dies lässt sich jedoch nicht mit letzter Sicherheit bestätigen, da das Signal der CH₂-Gruppen des Bisbenzyl-Defekts von den Alkyl-Signalen A der lateralen Seitenketten überdeckt wird.

Für das PPV **15b** lassen sich sowohl die Aromatensignale am Tolan-Defekt ($\delta \approx 6.91$ ppm), als auch die am Bisbenzyl-Defekt ($\delta \approx 6.67$ ppm) erkennen. Auch an dieser Stelle überlagern sich die Alkyl-Signale A der Seitenketten mit den Protonen-Signalen der CH₂-Gruppe des Bisbenzyl-Defekts ($\delta \approx 2.65$ ppm). Indizien für weitere Defektstrukturen lassen sich in keinem der beiden Spektren erkennen.

Wie bereits bei der Auswertung der ¹H-NMR-Spektren von C8C8-PPV **15 a** und **b** festgestellt, handelt es sich in beiden Fällen um die gleiche Verbindung. Aufgrund der unterschiedlich ausgeprägten Signalverbreiterung war jedoch mit unterschiedlich hohen Polymerisationsgraden für beide Materialien zu rechnen. Dies konnte mittels GPC-Messungen bestätigt werden (Abbildung 5.11).



Polymer	M_n (in g/mol)	M_w (in g/mol)	PDI
15a	$1.28 \cdot 10^4$	$3.93 \cdot 10^4$	3.1
15b	$6.51 \cdot 10^4$	$2.46 \cdot 10^5$	3.8

Abbildung 5.11 GPC-Chromatogramm des C8C8-Homopolymers **15 a** (schwarze Kurve) und **15b** (rote Kurve).

Für das C8C8-PPV **15a** lässt sich eine Molekulargewichtsverteilung beobachten, deren mittleres Molekulargewicht bei $M_w = 3.93 \cdot 10^4$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 3.1 liegt. Die Beobachtung niedermolekularer Kettensegmente lässt in diesem Fall auf ein nicht abgeschlossenes Kettenwachstum schließen. Für das C8C8-PPV **15b** lässt sich demgegenüber eine Molekulargewichtsverteilung beobachten, deren mittleres Molekulargewicht bei $M_w = 2.46 \cdot 10^5$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 3.8 liegt. Das Herabsetzen der Reaktionstemperatur führte für das PPV **15b** offensichtlich zu verbessertem Kettenwachstum. Dies spiegelt sich in den ermittelten Molekulargewichten wieder. Wie bereits erwähnt wurde, hatte die Analyse der nach Fällung des Polymers überstehenden methanolischen Lösung ergeben, dass sich das Monomer während der Umsetzung zu zersetzen scheint. Dies würde bedeuten, dass durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur eine Stabilisierung des Chinodimethan-Systems erzielt wurde. Durch die Stabilisierung findet somit, bevor sich das aktive Monomer zersetzen kann, reguläres Kettenwachstum statt, was zu einem höheren Polymerisationsgrad und einer höheren Ausbeute führt.

Hinsichtlich des Verhaltens in der OLED wird angenommen, dass die Lebensdauer von PPV **15a** aufgrund des niedrigen Molekulargewichts geringer sein wird als jene von **15b**. Diese Vermutung stützt sich auf Beobachtungen von K. Stegmaier hinsichtlich der Lebensdauer OC3C8-PPV-basierter OLEDs.¹¹⁰

Die in Abbildung 5.12 dargestellten Cyclovoltammogramme der Homopolymere **15a** (linke Kurve) und **15b** (rechte Kurve) weisen sowohl Reduktions-, als auch Oxidationsprozesse auf. Während die Reduktionsprozesse einen quasi-reversiblen Verlauf zeigen, was durch die Beobachtung eines reversiblen elektrochromen Farbverlauf von grün-gelb nach grün-schwarz bestätigt wird, sind die Oxidationsprozesse irreversibel. Beide Polymere scheinen somit instabil gegenüber elektrochemischer p-Dotierung zu sein. Es ist anzunehmen, dass durch die p-Dotierung die vinyllischen Doppelbindung im Polymerrückgrad aufbrechen und es somit zu einer irreversiblen Schädigung des Materials kommt.

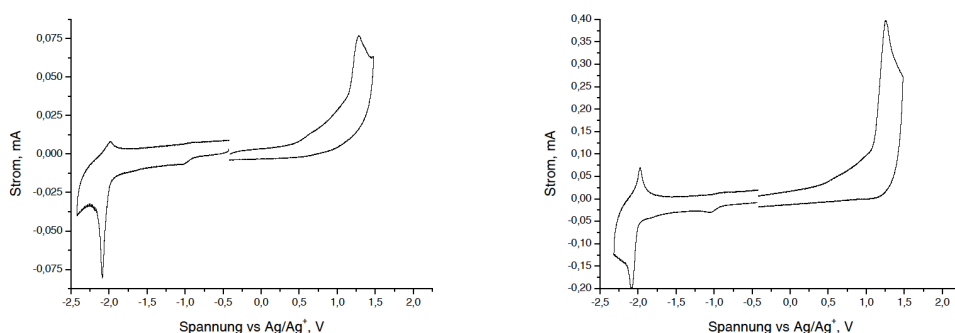


Abbildung 5.12 Cyclovoltammogramm eines C8C8-Homopolymerfilms **15a** (links) und **15b** (rechts) auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu_4NBF_4 in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.

Die Auswertung der Onset-Potentiale der Homopolymere **15a** und **15b** ergeben in beiden Fällen für die Oxidation einen Wert von 1.07 V und für die Reduktion einen Wert von -1.98 V. Das HOMO-Niveau liegt somit bei etwa -5.5 eV, das LUMO-Niveau bei etwa -2.4 eV.

Gegenüber dem rot-orange emittierenden PPV **7** konnte, durch die Verwendung von Alkyl-Substituenten in 2,5-Position des Aromaten, das HOMO-Niveau um etwa 0.3 eV erniedrigt und das LUMO-Niveau um etwa 0.2 eV erhöht werden. Der Betrag der Bandlücke von PPV **15a** und **15b** hat sich damit um 0.5 eV auf 3.1 eV (400 nm) erhöht. Für die PPVs **15a** und **15b** ist daher mit kürzerwelliger Elektrolumineszenz zu rechnen. Dies konnte mittels Elektrolumineszenz-Spektroskopie bestätigt werden.

In Abbildung 5.13 sind die Elektrolumineszenz-Spektren des C8C8-PPVs **15a** (schwarze Kurve) und **15b** (rote Kurve) abgebildet. Die Spektren lassen für beide Polymere jeweils drei Emissionsbanden erkennen, deren Maxima für das C8C8-PPV **15a** bei 514 nm, 552 nm und 595 nm liegen. Für das C8C8-PPV **15b** liegen sie bei 520 nm, 558 nm und 586 nm. Auch in diesem Fall sind die unterschiedlichen Emissionsbanden auf single-chain Chromophore und die Bildung von Aggregaten, welche während des Trocknens der Polymerfilme bei der Bauteilpräparation entstehen, zurückzuführen.⁹⁴

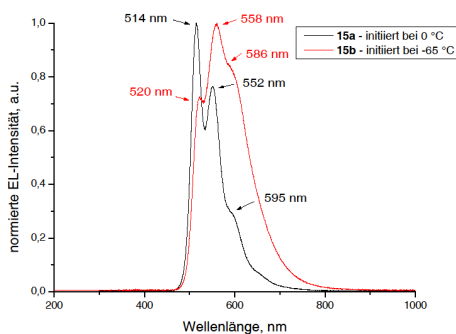


Abbildung 5.13 Elektrolumineszenzspektren der C8C8-Homopolymere **15a** (schwarze Kurve) und **15b** (rote Kurve).

Werden die Spektren für beide Polymere miteinander verglichen, so fällt auf, dass die Wellenlängen der Emissionsbanden leicht variieren. Diese Abweichungen sind auf die Intensitätsunterschiede im Signal zurückzuführen und können daher vernachlässigt werden. Während das Emissionsmaximum für das C8C8-PPV **15a** bei 514 nm liegt, zeigt sich das Maximum für das PPV **15b** bei 558 nm. Offensichtlich wird durch den geringeren Polymerisationsgrad des PPVs **15a** die Konvergenzgrenze der effektiven Konjugationslänge nicht erreicht. Dies äußert sich in einer hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums.¹²⁶ In der OLED handelt es sich jedoch bei beiden Materialien um einen Grün-Emitter.

Wie bereits bei der Auswertung der GPC-Chromatogramme angenommen, zeigen das C8C8-PPV **15a** und **15b** unterschiedliche Lebensdauerkurven. Für das C8C8-PPV **15a** (Abbildung 5.14, schwarze Kurve) wurde in der OLED eine Lebensdauer von etwa 12 Minuten beobachtet. Dem gegenüber zeigt das Material **15b** (rote Kurve) eine Lebensdauer von 716 Minuten, was knappen 12 Stunden entspricht. Damit ist eindeutig belegt, dass das Molekulargewicht eines polymerbasierten Emittermaterials einen signifikanten Einfluss auf die Lebensdauer einer organischen LED hat.

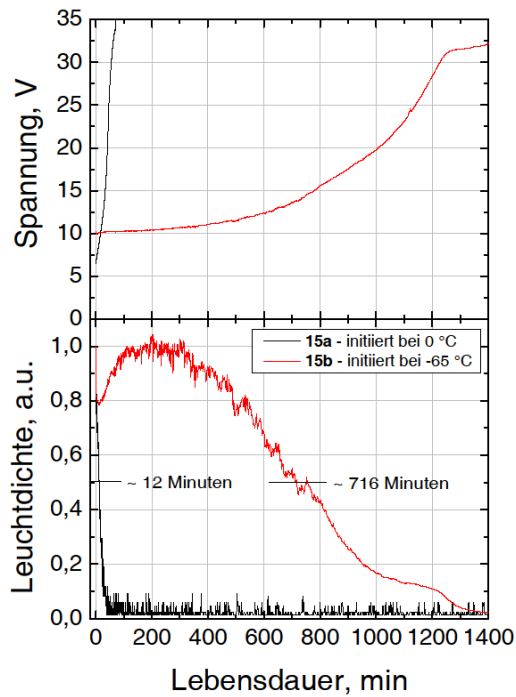


Abbildung 5.14 Lebensdauerermessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/C8C8-Homopolymer **15a**/Ca (schwarze Kurve) und einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/C8C8-Homopolymer **15b**/Ca (rote Kurve) bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm^2 .

5.1.5 Fazit

Im Rahmen der Untersuchungen zur Verkürzung der Emissionswellenlänge durch substituentenbedingte Veränderung der HOMO-/ LUMO-Lagen gelang die Synthese und Charakterisierung verschiedener in 2,5-Position des Aromaten Alkyl-substituierter Polymere. So ergab die Umsetzung von Monomer **12**, welches sich durch unverzweigte Hexyl-Substituenten auszeichnet, einen unlöslichen gelb-grünen fluoreszierenden Feststoff (Abbildung 5.3). Durch Copolymerisation dieses Monomers mit dem bereits in Kapitel 4 beschriebenen Monomer **6** – enthält Alkoxy-Substituenten in 2,5-Position des Aromaten – entstand ein lösliches Polymer **19**. Obwohl für die Herstellung des Polymers äquimolare Mengen an Monomer eingesetzt wurden, konnte im NMR-Spektrum des Copolymers (Abbildung 5.5) lediglich ein geringer Anteil an C6C6-Wiederholungseinheiten nachgewiesen werden. Dies wurde auf die Instabilität und die daraus resultierende Zersetzung des Monomers **12** während der Umsetzung zurückgeführt. Auf die Lebensdauer einer OLED hatte der Anteil an C6C6-Wiederholungseinheiten im Copolymer **19** einen erheblichen positiven Einfluss. Während die beobachteten Lebensdauern für das OC3C8-Homopolymer **7** bei etwa 500 Stunden lagen, konnte für das Copolymer **19** eine Lebensdauer von 800 Stunden ermittelt werden (Abbildung 5.9). Es wurde angenommen, dass der Anteil an C6C6-Wiederholungseinheiten im Copolymer **19** die Funktion einer Stützphase übernimmt und so den Polymerfilm stabilisiert. Um welche Art von Stabilisierung es sich dabei handelt, ob um eine thermische Stabilisierung gegenüber der im betriebenen Bauteil entstehenden Wärme und oder eine Stabilisierung gegenüber elektrischer Ermüdung, bleibt offen.

Die Umsetzung des in 2,5-Position des Aromaten verzweigt Alkyl-substituierten Monomers **14** führte unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ zu einem extrem niedermolekularen Material ($M_w = 3.93 \cdot 10^4$ g/mol) bei sehr geringer Ausbeute (7 %). Dies stand im Einklang mit Beobachtungen von Sonoda et al. für ein über die Wessling-Route hergestelltes Heptyl-substituiertes PPV.^{114,115} In der Literatur wurden die geringe Ausbeute und das niedrige Molekulargewicht mit einer Instabilität des Monomers erklärt, welche sich aus der sterische Hinderung zwischen Heptyl-Substituent und Abgangsgruppe ergab. Um sicherzustellen, dass die beobachteten Ausbeuten und Molekulargewichte im vorliegenden Fall tatsächlich auf ein instabiles Monomer zurückzuführen waren, wurde die Polymerisation des verzweigt Alkyl-substituierten Monomers **14** bei -65 °C initiiert. Wie bereits aus der Literatur¹²⁷ bekannt ist das Chinodimethan, das als aktives Monomer während der Gilch-Polymerisation entsteht, bei -80 °C stabil. Durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf eine Temperatur, die nur geringfügig oberhalb davon liegt sollte das Chinodimethan somit stabilisiert, das

Kettenwachstum aber nicht vollständig unterbunden werden. Dabei entstand ein hochmolekulares Material ($M_w = 2.46 \cdot 10^5$ g/mol) bei einer Ausbeute von 32 %. Eine Analyse der nach Fällung des Polymers überstehenden methanolischen Lösung bestätigte eine Zersetzung des aktiven Monomers während der Reaktion. Hinweise darauf, dass die Zersetzung ein Resultat sterischer Hinderung zwischen Substituent und Base ist, konnten anhand der durchgeführten Experimente nicht gefunden werden. Für eine genauere Aussage wäre es an dieser Stelle sinnvoll computergestützte Stabilitätsberechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie, kurz DFT, durchzuführen.

Im Gegensatz zu dem unverzweigt Hexyl-substituierten C6C6-PPV **13** sind die C8C8-PPVs **15a** und **15b** in gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die Aussage von Grimsdale et al., bei den beobachteten Löslichkeitsproblemen für das über die Wessling-Route hergestellte unverzweigt Heptyl-substituierte PPV handele es sich um eine Vernetzung, konnte somit widerlegt werden.¹⁴ Die durchgeführten Experimente belegen vielmehr, dass die Löslichkeit ausschließlich von der Natur des verwendeten Substituenten abhängt.

Abschließend lässt sich sagen, dass das OC3C8-C6C6-Copolymer **19** mit einer Lebensdauer von 800 Stunden (Abbildung 5.9) für morphologische Langzeituntersuchungen geeignet ist, es aufgrund seiner Emissionsfarbe – rot-orange – allerdings schwierig wird, die allmähliche Rotverschiebung der Elektrolumineszenz visuell zu verfolgen. Bezüglich ihrer Emissionsfarbe sind die C8C8-PPVs **15a** und **15b** besser geeignet, da sie sich durch grüne Emission auszeichnen. Aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauern in der OLED ist allerdings lediglich PPV **15b** mit einer Lebensdauer von etwa 12 Stunden (Abbildung 5.14) für morphologische Langzeituntersuchungen als geeignet anzusehen.

5.2 Verkürzung der Emissionswellenlänge durch sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substitution

Die Untersuchungen zur Verkürzung der Emissionswellenlänge durch substituentenbedingte Veränderung der HOMO/LUMO-Lagen wurden an in 2,5-Position des Aromaten Alkylsubstituierten Polymeren durchgeführt. In der Literatur beschriebene Probleme bezüglich Ausbeute, Molekulargewicht und Löslichkeit ließen sich durch gezielte Wahl der Seitenketten und Anpassung der Reaktionsbedingungen umgehen. Das Resultat war ein in der OLED grün emittierendes Polymer, was eine mäßig gute Lebensdauer von etwa 12 Stunden aufwies.

Bei nachfolgenden Untersuchungen galt es die Konjugationslänge im π -Elektronensystem des Polymers durch die Verwendung räumlich anspruchsvoller Substituenten in 2,3-Position des Aromaten zu verringern. Die in *ortho*-Position angebrachten Substituenten führen dabei zu einer Verdrillung entlang der Polymerhauptkette, die mit einer Verkürzung der effektiven Konjugationslänge einhergeht.⁸⁶ Daraus resultiert eine Verschiebung der Elektrolumineszenz hin zu kleineren Wellenlängen.^{84,85} Um die Eignung dieser Materialien hinsichtlich Langzeituntersuchungen in der OLED zu testen, wurde nachfolgend die Synthese und Charakterisierung einiger ausgewählter Verbindungen vorgenommen.

5.2.1 Polymerstrukturen

Die Untersuchungen zur Verkürzung der Emissionswellenlänge von PPVs durch Kürzung der effektiven Konjugationslänge mit Hilfe räumlich anspruchsvoller Substituenten in 2,3-Position des Aromaten erfolgten an drei verschiedenen Verbindungen. Ausgewählt wurden das literaturbekannte Poly[2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen] (**21**),^{84,85,128,129} das Poly[2,3-bis(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen vinylen] (**23**) und das Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen vinylen] (**25**). In der vorliegenden Arbeit werden die Materialien als *ortho*-OC8C8-PPV **21**, *ortho*-Adamantan-PPV **23** und *ortho*-OC8-Adamantan-PPV **25** bezeichnet.

Das im Jahre 1999 an der Universität Cambridge publizierte *ortho*-OC8C8-PPV **21** zeichnet sich durch verzweigte Ethylhexyloxy-Substituenten in 2,3-Position des Aromaten aus (Abbildung 5.15).^{84,85,128-130}

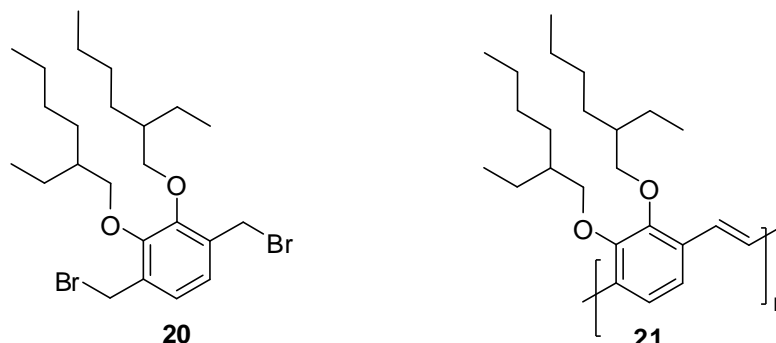


Abbildung 5.15 Struktur des Poly[2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen]s (*ortho*-OC8C8-PPV) (**21**) und des entsprechenden Monomers **20**.

In einer OLED zeigt das Material grüne Emission, bei einer Lumineszenzwellenlänge von 505 nm.⁸⁴ Die Synthese des Polymers unter in dieser Arbeit vorgestellten „Standard-Reaktionsbedingungen“ sollte dem Vergleich mit in der Literatur^{84,85,128-130} existierenden Ergebnissen dienen.

Das weitere für die Untersuchungen ausgewählte *ortho*-Adamantan-PPV **23** zeichnet sich durch einen Adamantan-Substituenten aus, der über einen Ethyloxy-Spacer an den Aromaten angebunden ist (Abbildung 5.16).

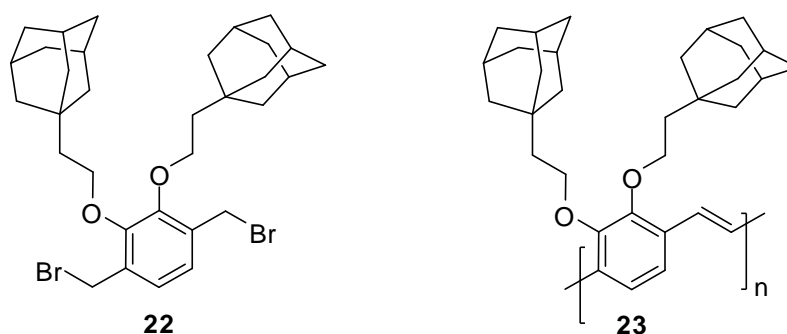


Abbildung 5.16 Struktur des Poly[2,3-bis(ethoxy-1'-adamantan-1-yl)-1,4-phenylen vinylen]s (*ortho*-Adamantan-PPV) (**23**) und des entsprechenden Monomers **22**.

Ursprünglich sollte die Anbindung des Adamantan-Substituenten über einen Methoxy-Spacer erfolgen. Aufgrund der Verzweigung und der daraus resultierenden geringen Reaktivität der 1'-Adamantylmethyl-Seitenkette – Neopentyl-Effekt – war es jedoch nicht möglich diese an den

Aromaten anzubinden. Es musste daher auf die 1'-Adamantylethyl-Seitenkette ausgewichen werden. Anhand der dreidimensionalen Struktur des Adamantan-Substituenten ist für das PPV **23** mit einer geringen Packungsdichte der Polymerketten zu rechnen, was wiederum zu einer Abnahme der interchain-Wechselwirkungen führen würde. Während bei sehr dicht gepackten Polymerketten die verstärkte Bildung eines Exciplexes oder Polaronpaares beobachtet wird – dies führt durch Quenching-Prozesse zu geringeren Leuchtdichten – sollte für das *ortho*-Adamantan-PPV **23** genau der gegenteilige Effekt im Bezug auf die Leuchtdichte erzielt werden.¹³¹

Aufgrund fehlender löslichkeitsvermittelnder Substituenten bestand Grund zu der Annahme, dass das *ortho*-Adamantan-PPV **23** unlöslich ist. Daher wurde zusätzlich das *ortho*-OC8-Adamantan-PPV, welches sich durch zwei unterschiedliche laterale Substituenten auszeichnet, untersucht (Abbildung 5.17).

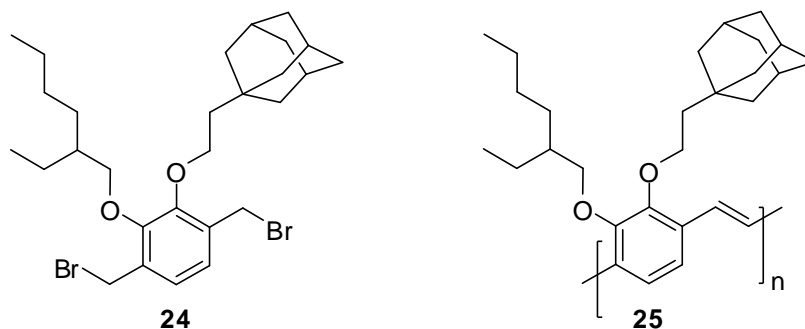


Abbildung 5.17 Struktur des Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylene vinylen]s (*ortho*-OC8-Adamantan-PPV) (**25**) und des entsprechenden Monomers **24**.

Neben dem Ethyloxy-1'-adamantan-Substituenten, besitzt dieses Material eine die Löslichkeit verbessernde Ethylhexyloxy-Seitenkette. 2002 wurde bereits eine ähnliche Verbindung – die beiden Substituenten waren hier in 2,5-Position des Aromaten angebracht – von einer Forschergruppe in Korea hergestellt.¹³² Das Material zeichnete sich durch hervorragende Löslichkeit und eine hohe Photolumineszenzintensität aus.

Nachfolgend wird nun die Herstellung der Monomere **20**, **22** und **24** erläutert, bevor die Synthese der Polymere **21**, **23** und **25** näher untersucht wird.

5.2.2 Synthese der Monomere **20**, **22** und **24**

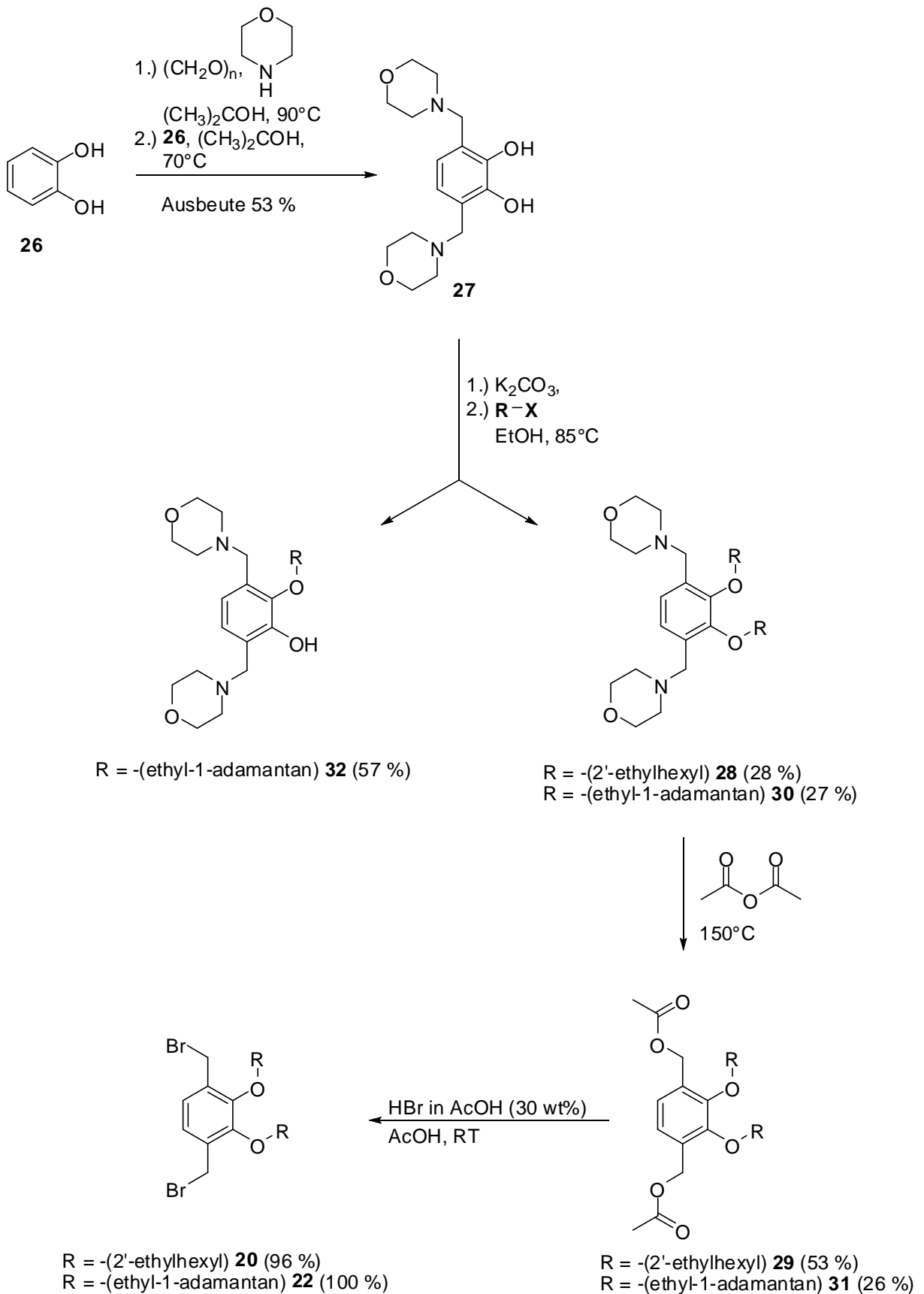
Die Monomere **20** und **22** wurden über vier Stufen, Monomer **24** über fünf Stufen ausgehend von Catechol (**26**) hergestellt.^{84,130} Der erste Syntheseschritt war für alle drei Monomere gleich und bestand in einer Mannich-Reaktion in Isopropanol, welche zum 3,6-Bis(morpholinmethyl)benzol-1,2-diol (**27**) führte (Schema 5.2).

Für die Herstellung von Monomer **20** wurde im nächsten Schritt eine Williamson'sche Ethersynthese in Ethanol durchgeführt. Unter Einwirkung von Kaliumcarbonat als Base wurde Verbindung **27** deprotoniert, bevor durch Zugabe von 2-Ethylhexylbromid das 4,4'-(2,3-Bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)bis(methylen)dimorpholin (**28**) erhalten wurde.^{84,130} Die aus der Veretherung resultierende Verbindung **28** wurde nachfolgend durch Zugabe von Acetanhydrid zum entsprechenden (2,3-Bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)-bis(methylen)diacetat (**29**) umgesetzt. Das gewünschte Monomer 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol (**20**) wurde durch nucleophile Substitution mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig erhalten.^{84,130}

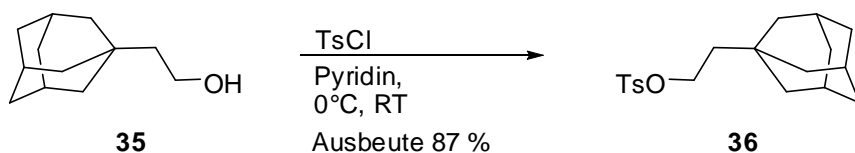
Für die Herstellung des Monomers **22** (Schema 5.2) wurde das aus dem Catechol (**26**) erhaltene 3,6-Bis(morpholinmethyl)benzol-1,2-diol (**27**) mittels einer Williamson'schen Ethersynthese in Ethanol umgesetzt. Unter Einwirkung von Kaliumcarbonat wurde Verbindung **27** deprotoniert, bevor durch Zugabe von (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (**36**) das 4,4'-(2,3-Bis(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)dimorpholin (**30**) erhalten wurde. Neben der disubstituierten Verbindung **30** entstand hier auch das monosubstituierte 2-(Ethyloxy-1'-adamantan)-3,6-bis(morpholinmethyl)phenol (**32**).

Die (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (**36**) wurde zuvor in einem separaten Reaktionsschritt aus 1-Adamantanethanol (**35**) über eine nucleophile Substitution mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin erhalten (Schema 5.3).¹³³

Die disubstituierte Verbindung **30** wurde nachfolgend mit Acetanhydrid zum (2,3-Bis(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)diacetat (**31**) und abschließend durch nucleophile Substitution mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig zum gewünschten 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(ethoxy-1'-adamantan)benzol (**22**) umgesetzt (Schema 5.2).



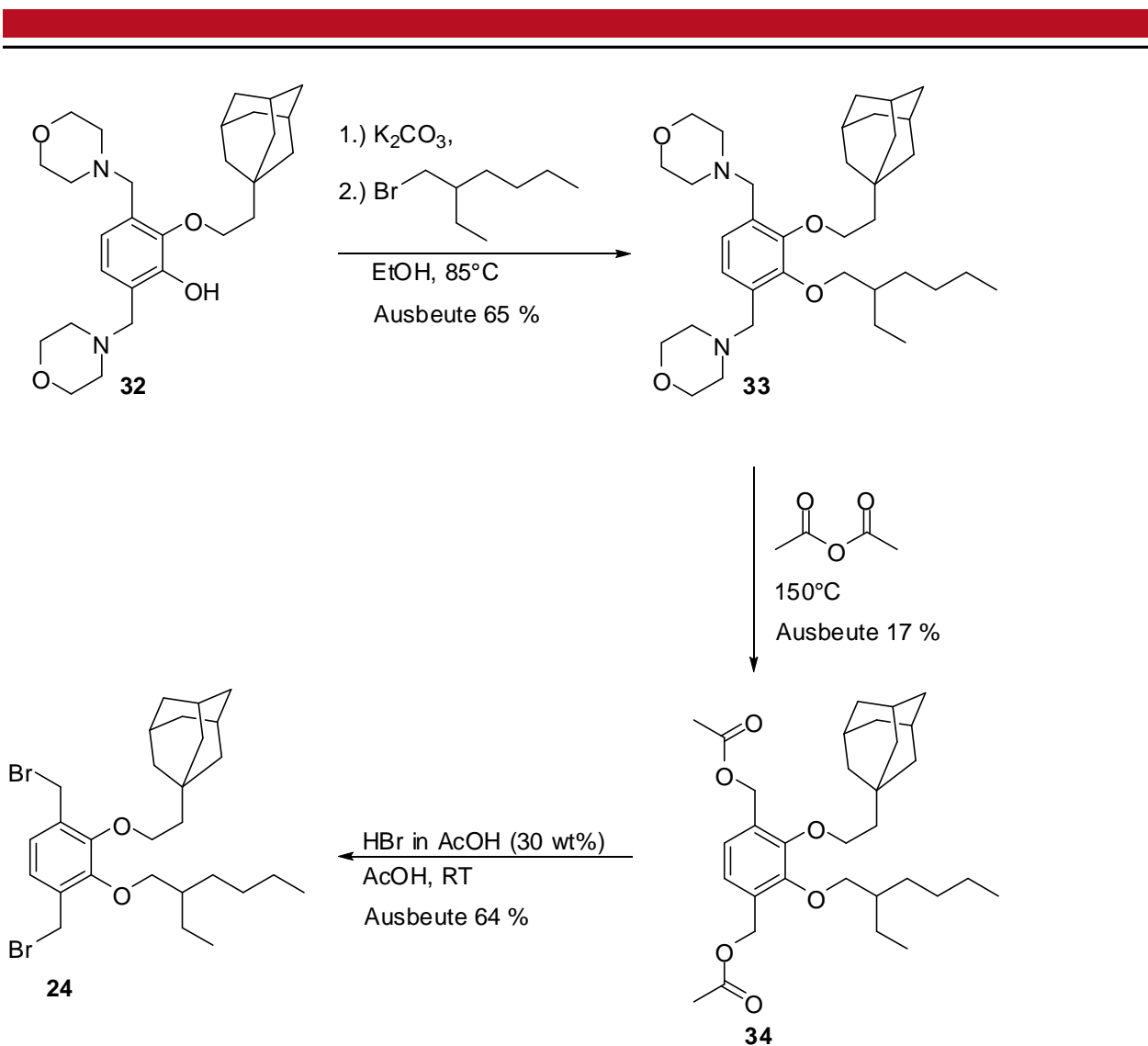
Schema 5.2 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol (**20**) mit $\text{RX} = 2\text{-Ethylhexylbromid}$;
 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(ethyloxy-1'-adamantan)benzol (**22**) mit $\text{RX} =$
 (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (**36**).



Schema 5.3 Synthese von (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (**36**).

Für die Herstellung von Monomer **24** wurde die monosubstituierte Verbindung **32** (Schema 5.2) mittels einer Williamson'sche Ethersynthese in Ethanol umgesetzt (Schema 5.4). Unter Einwirkung von Kaliumcarbonat als Base wurde Verbindung **32** deprotoniert, bevor durch Zugabe von 2-Ethylhexylbromid das 4,4'-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)dimorpholin (**33**) erhalten wurde.

Verbindung **33** wurde anschließend durch Zugabe von Acetanhydrid zum 4,4'-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)diacetat (**34**) und abschließend durch nucleophile Substitution mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig zum gewünschten 1,4-Bis(brommethyl)-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethoxy-1'-adamantan)benzol (**24**) umgesetzt.



Schema 5.4 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethyloxy-1'-adamantan)benzol (**24**).

5.2.3 Polymersynthese

Um die in 2,3-Position des Aromaten substituierten PPVs **21**, **23** und **25** hinsichtlich ihrer Emissionsfarbe und Eignung für Langzeituntersuchungen in OLEDs testen zu können, wurden die Monomere **20**, **22** und **24** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ polymerisiert.

Bei der Umsetzung des literaturbekannten⁸⁵ mit Ethylhexyloxy-Substituenten in 2,3-Position des Aromaten versehenen Monomers **20** trat innerhalb weniger Sekunden eine Verfärbung der Reaktionsmischung ein, welche innerhalb von Minuten zu einer intensiv grünen Farbe führte. Das Reaktionsgemisch war homogen und das erhaltene Polymer auch nach der Aufarbeitung in den für die Charakterisierung und Bauteilpräparation benötigten Lösungsmitteln löslich. Die Ausbeute für das *ortho*-OC8C8-PPV **21** betrug 69 % (51 %⁸⁵). Dies entspricht einer 18 % höheren Ausbeute als in der Literatur angegeben.

Die im Anschluss vorgenommene Umsetzung des mit Ethyloxy-1'-adamantan-Substituenten versehenen Monomers **22** führte binnen weniger Sekunden zu einem blassgrünen Reaktionsgemisch. An Stelle einer Farbintensivierung wurde mit fortschreitender Reaktionsdauer die Bildung einer Suspension mit fein verteilten gelb fluoreszierenden Polymerpartikeln beobachtet. Die Ausbeute für das *ortho*-Adamantan-PPV **23** betrug 55 %. Dies ist in etwa vergleichbar mit der für das *ortho*-OC8C8-PPV **21** erzielten Ausbeute. Der Versuch, das erhaltene Polymerpulver nach der Aufarbeitung zu lösen, scheiterte. Wie bereits vermutet, reichen die Ethyloxy-1'-adamantan Substituenten nicht aus, um die Löslichkeit des resultierenden PPVs zu gewährleisten. Auf eine eingehende Charakterisierung des erhaltenen Materials mit anschließender Bauteilcharakterisierung musste daher verzichtet werden. Bei Bestrahlung des Materials mit UV-Licht war eine türkis-grüne Fluoreszenz erkennbar (Abbildung 5.18).

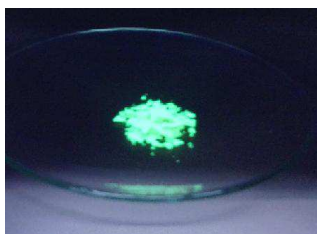


Abbildung 5.18 Fotografie des *ortho*-Adamantan-PPVs **23** bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.

Um dennoch ein lösliches Polymer zu erhalten, wurde in einem Folgeschritt ein Copolymer aus 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol (**20**) und 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(ethyloxy-1'-adamantan)benzol (**22**) hergestellt. Als Comonomer wurde Verbindung **20** gewählt, da es die lateralen Substituenten wie Monomer **22** auch in 2,3-Position des Aromaten trägt. Das Molverhältnis der unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ umgesetzten Monomere lag bei 1:1. Das Reaktionsgemisch war homogen und das erhaltene Polymer nach der Aufarbeitung in den für die Charakterisierung und Bauteilpräparation benötigten Lösungsmitteln mäßig löslich. Hier war zu vermuten, dass aufgrund der geringen Löslichkeit des Materials an einigen Stellen der Charakterisierung mit Schwierigkeiten zu rechnen ist. Die Ausbeute für das *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan-Copolymer **37** betrug erneut 55 %.

Die Umsetzung von Monomer **24**, welches in 2,3-Position des Aromaten sowohl einen Ethyloxy-1'-adamantan-Substituenten, als auch einen Ethylhexyloxy-Substituenten trägt, führte innerhalb weniger Sekunden zu einem grünen Reaktionsgemisch. Mit Fortschreiten der Reaktionsdauer intensivierte sich die Farbe. Die Polymerlösung war homogen und das erhaltene Polymerpulver auch nach der Aufarbeitung sehr gut löslich. Die Ausbeute für das *ortho*-OC8-Adamantan-PPV **25** betrug 71 % und ist somit die höchste mir aus der Literatur bekannte Ausbeute für ein analog

substituiertes PPV. Es ist anzunehmen, dass die Verwendung zweier unterschiedlicher Substituenten zu diesem hervorragenden Ergebnis geführt hat.

Nachfolgend werden die drei erfolgreich hergestellten Polymere, das *ortho*-OC8C8-PPV **21**, das *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan-Copolymer **37** und das *ortho*-OC8-Adamantan-PPV **25**, eingehend untersucht.

5.2.4 Charakterisierung der Polymere

Die im Folgenden vorgenommene Charakterisierung der Materialien erfolgt analog dem Vorgehen in Kapitel 5.1.4.

In Abbildung 5.19 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hergestellten *ortho*-OC8C8-PPVs **21** mit Signalzuordnung dargestellt. Neben den Protonensignalen des an der vinylichen Doppelbindung *trans*-konfigurierten Homopolymers **21** lassen sich einige Defektsignale erkennen und zuordnen.

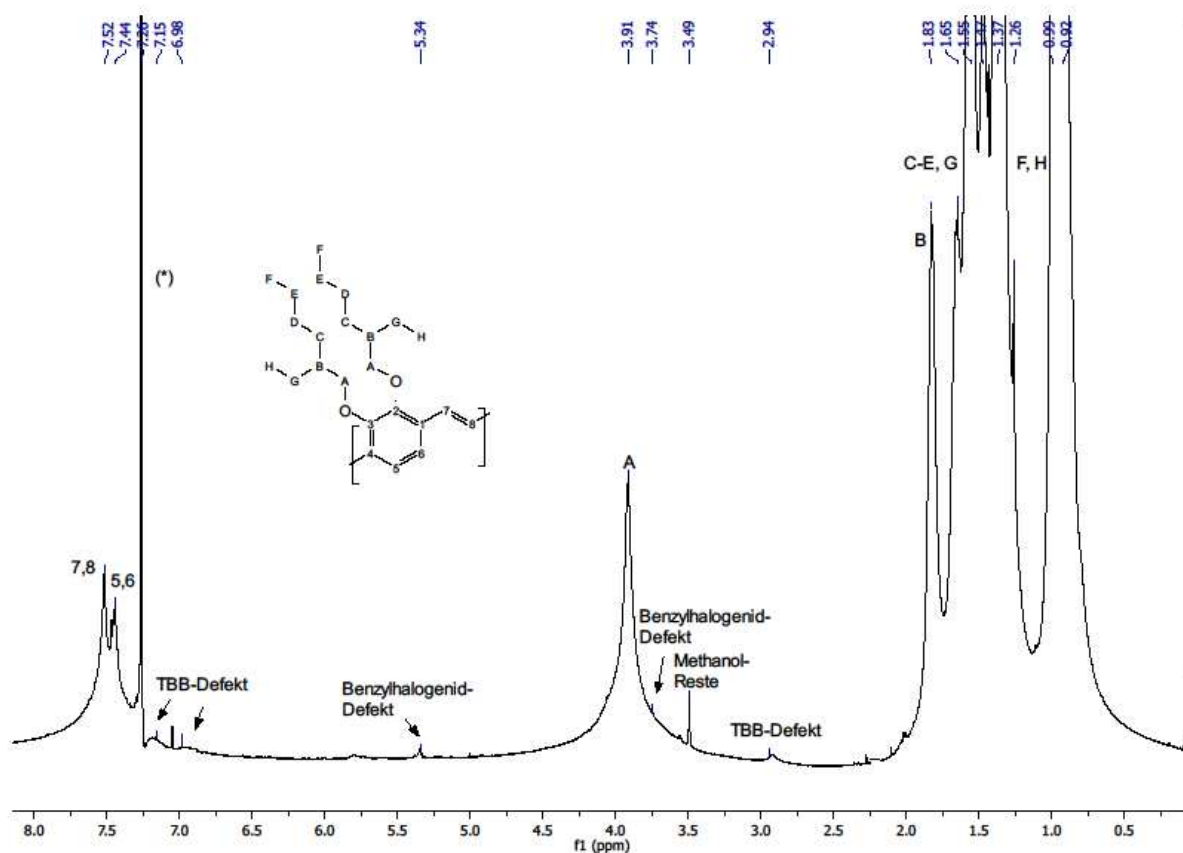


Abbildung 5.19 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *ortho*-OC8C8-Homopolymers **21** mit Signalzuordnung, aufgenommen in CDCl_3 (*).

So sind bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 7.15$ ppm die Aromatenprotonen am Tolan-Defekt und bei $\delta \approx 6.98$ ppm die Aromaten-Protonen am Bisbenzyl-Defekt erkennbar. Das Signal bei $\delta \approx 2.94$ ppm ist den Protonen der CH₂-Gruppe des Bisbenzyl-Defekts zuzuordnen. Der Benzylhalogenid-Defekt erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 5.34$ ppm, die zugehörige CH₂-Gruppe bei etwa $\delta \approx 3.74$ ppm. Das Signal bei $\delta \approx 3.49$ ppm entspricht einer Verunreinigung durch Reste von Methanol, welche im Vakuum nicht vollständig entfernt wurden. Längere Reaktionszeiten und einen größerer Überschuss an Base würden hier zu einer weiteren Minimierung des Benzylhalogenid-Defekts führen. Aufgrund der starken Verbreiterung der Protonensignale ist für das PPV **21** mit einem sehr hohen Molekulargewicht zu rechnen. Dies bestätigte sich mittels GPC-Messungen.

Für das *ortho*-OC8C8-PPV **21** wurde eine monomodale Molekulargewichtsverteilung beobachtet, deren mittleres Molekulargewicht bei $M_w = 2.24 \cdot 10^6$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 3.6 liegt (Abbildung 9.1, Anhang). In der Literatur^{84,85} findet sich für dieses Material lediglich ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 4.0 \cdot 10^5$ g/mol – entspricht etwa einem Sechstel des in dieser Arbeit erzielten Molekulargewichts – mit einer Polydispersität von 7.9. Es besteht der dringende Verdacht, dass die Zugabe der Base über 30 Minuten bei Raumtemperatur als Ursache für das geringe Molekulargewicht und die hohe Polydispersität in der Literatur⁸⁵ gewertet werden darf.

Mittels Cyclovoltammetrie folgte nun die Untersuchung des Redox-Verhaltens und die Abschätzung der HOMO-/ LUMO-Lagen. Das in Abbildung 5.20 dargestellte Cyclovoltammogramm des Homopolymers **21** weist auf Reduktions-, als auch auf Oxidationsprozesse hin. Während die Reduktionsprozesse ein quasi-reversiblen Verlauf zeigen, was durch die Beobachtung eines reversiblen elektrochromen Farbverlaufs von gelb nach blauschwarz bestätigt wird, sind die Oxidationsprozesse irreversibel. Weder eine Variation der Scangeschwindigkeit noch des angelegten Potentialbereichs beeinflussen dieses Ergebnis. Auffällig am Cyclovoltammogramm des *ortho*-OC8C8-PPVs **21** ist der ausgeprägte kathodische Spitzenstrom. Dieser deutet auf eine hohe Elektronendichte im Polymerrückgrad hin.

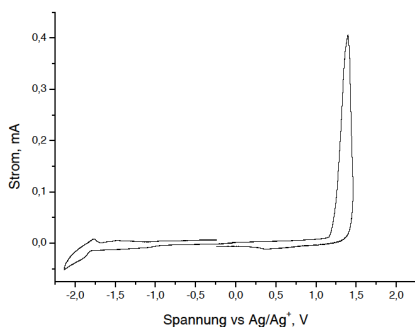


Abbildung 5.20 Cyclovoltammogramm eines *ortho*-OC8C8-Homopolymerfilms **21** auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu₄NBF₄ in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.

Die Auswertung der Onset-Potentiale des Homopolymers **21** ergibt für die Oxidation einen Wert von 1.21 V und für die Reduktion einen Wert von -1.80 V. Das HOMO-Niveau liegt somit bei etwa -5.6 eV, das LUMO-Niveau bei etwa -2.6 eV. Dies entspricht einer Bandlücke von 3 eV (413 nm). Im Vergleich mit den HOMO-/ LUMO-Lagen des PPVs **15a** und **15b** liegen die des PPVs **21** um 0.1 eV und 0.2 eV tiefer. Somit ergibt sich eine um 0.1 eV kleinere Bandlücke. Bei dem *ortho*-OC8C8-PPV **21** wird es sich vermutlich dennoch, analog den Beobachtungen für das PPV **15** um einen Grün-Emitter handeln.

In der Literatur⁸⁵ finden sich für die HOMO-/ LUMO-Lagen des Polymers **21** Werte von -5.4 eV und -2.8 eV, bei einer resultierenden Bandlücke von 2.6 eV. Dieser Wert erscheint recht klein. Gegenüber den in dieser Arbeit ermittelten HOMO-/ LUMO-Lagen für das PPV **21** entspricht dies einer Abweichung von jeweils 0.2 eV. Für die Bandlücke beträgt die Abweichung sogar 0.4 eV. Zwar ist bekannt, dass die Verwendung unterschiedlicher Arbeitselektrodenmaterialien und Leitsalzkonzentrationen einen Einfluss auf die Lage der Onset-Potentiale der vermessenen Substanzen haben können. Diese liegen in der Regel aber bei maximal ± 0.05 eV.¹¹⁹

Die beobachteten Abweichungen gegenüber der Literatur⁸⁵ werden somit eine andere Ursache haben. Eine Möglichkeit wäre an dieser Stelle die unterschiedliche Präparation der Polymerfilme für die CV-Messungen. In dieser Arbeit wurden die Filme durch Auftropfen auf die Elektrode und Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur hergestellt. In der Literatur⁸⁵ wurden die Filme hingegen mittels spin-coating auf die Elektroden aufgebracht und möglicherweise sogar im Anschluss getempert, was vermutlich zur Bildung von Aggregaten geführt haben könnte. Die unterschiedlichen Filmdicken und Morphologien wären somit eine plausible Erklärung für die starken Abweichungen zwischen den ermittelten HOMO-/ LUMO-Lagen in der Literatur⁸⁵ und in dieser Arbeit.

In Abbildung 5.21 ist das Elektrolumineszenzspektrum des *ortho*-OC8C8-PPVs **21** dargestellt. Für dieses Material lassen sich zwei Emissionsbanden erkennen, deren Maxima bei 509 nm und 541 nm liegen. Analog vorhergehender Beobachtungen sind die unterschiedlichen Emissionsbanden auf single-chain Chromophore und die Bildung von Aggregaten, welche während des Trocknens der Polymerfilme bei der Bauteilpräparation entstehen, zurückzuführen.⁹⁴

In der Literatur^{84,85} lassen sich in einem analog aufgebauten Device ebenfalls zwei Emissionsbanden für das *ortho*-OC8C8-PPVs **21** erkennen, deren Emissionsmaximum bei 505 nm liegt. Die beobachtete Abweichung von 4 nm gegenüber dem Literaturwert ist im Rahmen von Messungenauigkeiten zu vernachlässigen.

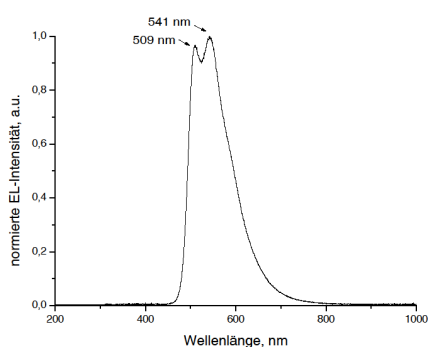


Abbildung 5.21 Elektrolumineszenzspektrum des *ortho*-OC8C8-Homopolymers **21**.

Basierend auf der Reinheit und dem hohen Molekulargewicht des erhaltenen *ortho*-OC8C8-Homopolymers **21** war davon auszugehen, dass dieses Material gute Effizienzen und lange Lebensdauern in der OLED erzielt. Im Experiment erfüllt das Material diese Erwartungen nicht vollständig (Abbildung 5.22). Während das rot-orange emittierende OC3C8-PPV **7** Lebensdauern von etwa 500 Stunden lieferte, zeigt Material **21** bei vergleichbarer Reinheit und Molekulargewichtsverteilung lediglich eine Lebensdauer von 405 Minuten. Dies entspricht ungefähr 7 Stunden. Eine mögliche Ursache für die kurze Lebensdauer des *ortho*-OC8C8-PPVs **21** könnte die Verdrillung entlang der Polymerhauptkette und die daraus resultierende Filmmorphologie darstellen.

So hat sich am Beispiel des Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen)s, kurz MEH-PPV, gezeigt, dass ein Polymerfilm mit einer geringen Packungsdichte anfälliger gegenüber Photooxidation ist, als ein Film bei dem die Polymerketten dichter gepackt vorliegen.⁹¹ Dies wurde mit einer leichter stattfindenden Diffusion des Sauerstoffs durch das Material begründet.

Aufgrund einer Torsion der Aromaten im *ortho*-OC8C8-PPV **21** von etwa 30° ist anzunehmen, dass hier die Polymerketten ebenfalls weniger dicht packen, als das beispielsweise beim OC3C8-

PPV **7** der Fall wäre.⁸⁶ Das PPV **21** könnte somit anfälliger gegenüber Photooxidation sein, was zu einem schnelleren Versagen im Bauteil führen würde.

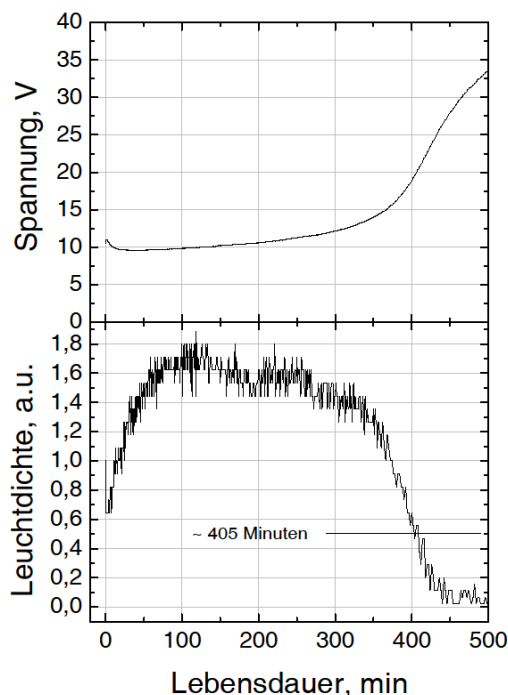


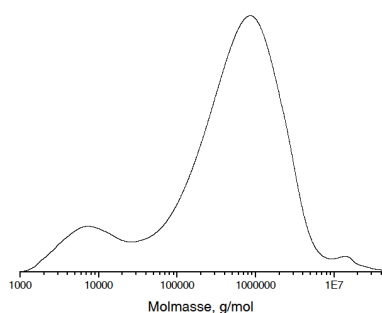
Abbildung 5.22 Lebensdauerermessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/*ortho*-OC8C8-Homopolymer **21**/Ca bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm².

Eine weitere Besonderheit der OLED aus dem *ortho*-OC8C8-PPV **21** ist der beobachtete Verlauf der Leuchtdichte. Innerhalb der ersten 100 Betriebsminuten steigt die Leuchtdichte beinahe linear um zirka 44 % auf das 1,8-fache an, bevor sie aufgrund von Alterungsprozessen langsam wieder abnimmt. Aus dieser Beobachtung ergaben sich mehrere Fragen, die es im Folgenden zu klären galt. Die drängendste Frage an dieser Stelle stellte war, ob dieses Ergebnis reproduzierbar sei, dies ist eindeutig zu bejahen. Alle aus dem *ortho*-OC8C8-PPV **21** hergestellten OLEDs zeigten diesen auffälligen Verlauf der Leuchtdichte. Als nächstes ergab sich die Frage was die Ursache dieses Phänomens war. Handelt es sich um ein Verhalten das alle in 2,3-Position des Aromaten substituierten PPVs zeigen oder ist das PPV **21** ein Einzelfall? Eine Antwort auf diese Fragen ergab die Untersuchung nachfolgender PPVs, beginnend mit der Charakterisierung des *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan-Copolymers **37**.

An dieser Stelle folgt nun die Charakterisierung des Copolymers **37**. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des Polymers – knapp 3 mg des Copolymers **37** in 0,6 mL THF-d₈ – war eine Untersuchung des Materials hinsichtlich Defektstrukturen und Verunreinigungen mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich. Selbst eine Erhöhung der Scan-Zahlen erbrachte keine wesentliche

Verbesserung des Signal/ Rausch-Verhältnisses. Auf eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie wurde daher verzichtet.

Auch wenn eine Charakterisierung des Copolymers **37** mit Hilfe von NMR-Spektroskopie nicht möglich war, so konnten GPC-Messungen dennoch Aufschluss über das Molekulargewicht des Copolymers **37** geben (Abbildung 5.23).



M_n (in g/mol)	M_w (in g/mol)	PDI
$4.30 \cdot 10^5$	$1.06 \cdot 10^6$	2.5

Abbildung 5.23 GPC-Chromatogramm des *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan-Copolymers **37**.

Für das *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan-Copolymers **37** lässt sich eine bimodale Molekulargewichtsverteilung beobachten, deren mittleres Molekulargewicht bei $M_w = 1.06 \cdot 10^6$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 2.5 liegt. Neben dem Hauptsignal lässt sich ein kleineres Signal zu geringeren Molekulargewichten hin beobachten. Aus was dieses Material genau besteht ist nicht bekannt. Der Versuch mittels MALDI-ToF Messungen zu klären, ob es sich dabei um das Copolymer **37** mit einem erhöhten Anteil an *ortho*-Adamantan-Wiederholungseinheiten oder vielleicht sogar reines *ortho*-Adamantan-PPV handelt scheiterte, da das Copolymer **37** in der entsprechenden Matrixlösung nicht löslich war.

Mittels Cyclovoltammetrie erfolgten im weiteren Verlauf die Untersuchung des Redox-Verhaltens und die Abschätzung der HOMO/LUMO-Lagen. Das in Abbildung 5.24 dargestellte Cyclovoltammogramm des Copolymers **37** weist auf einen quasi-reversiblen Verlauf der Reduktionsprozesse und einen irreversiblen Verlauf der Oxidationsprozesse hin. Diesmal war es weder in oxidativer, noch in reduktiver Richtung möglich eine elektrochrome Farbänderung zu beobachten. Die Gründe für diese Beobachtung sind bisher nicht bekannt.

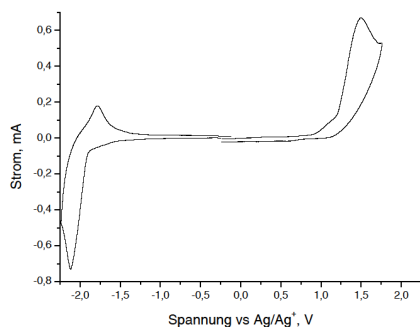


Abbildung 5.24 Cyclovoltammogramm eines *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan-Copolymerfilms **37** auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu_4NBF_4 in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.

Die Auswertung der Onset-Potentiale des Copolymers **37** ergibt für die Oxidation einen Wert von 1.14 V und für die Reduktion einen Wert von -1.91 V. Das HOMO-Niveau liegt somit bei etwa -5.5 eV, das LUMO-Niveau bei ungefähr -2.5 eV. Die Bandlücke beträgt 3 eV (413 nm).

Im Vergleich mit den ermittelten Bandlücken für das *ortho*-OC8C8-PPVs **21** und das *ortho*-Adamantan-*ortho*-OC8C8-Copolymers **37** zeigt sich, dass diese gleich groß sind. Lediglich die HOMO-/ LUMO-Lagen sind um etwa 0.1 eV verschoben. Das Copolymer **37** sollte somit, wie auch schon die beiden anderen Polymere zuvor, einen Grün-Emitter darstellen.

In Abbildung 5.25 sind die Elektrolumineszenzspektren des Copolymers **37** (schwarze Kurve) und des *ortho*-OC8C8-Homopolymers **21** (rote Kurve) dargestellt. Dabei lässt das Copolymer **37** zwei Emissionsbanden erkennen, deren Maxima bei 506 nm und 544 nm liegen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen für das *ortho*-OC8C8-Homopolymer **21** und ist analog zu interpretieren. Die minimale Abweichung zwischen den Emissionsmaxima der beiden Polymere ist auf die nicht ganz gleichen Signalintensitäten zurückzuführen und kann somit vernachlässigt werden.

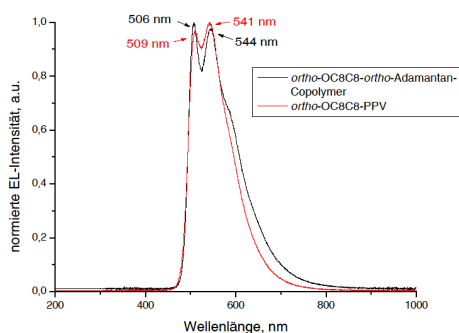


Abbildung 5.25 Elektrolumineszenzspektrum des *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan-Copolymers **37** (schwarze Kurve) und des *ortho*-OC8C8-Homopolymers **21** (rote Kurve).

Auf der Grundlage bisher gesammelter Erkenntnisse ist anzunehmen, dass sich das Copolymer **37** in der OLED ähnlich dem Homopolymer **21** verhält. Durch die vorhandenen niedermolekularen Verunreinigungen ist jedoch mit einer Verschlechterung der Lebensdauer des *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan Copolymers **37** zu rechnen. Diese Annahme ließ sich anhand von Lebensdauerermessungen bestätigen (Abbildung 5.26). Während die Lebensdauer des *ortho*-OC8C8-PPVs **21** in einer OLED etwa 7 Stunden betrug, zeigt das *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan Copolymer **37** demgegenüber lediglich eine Lebensdauer von etwa 5 Minuten. Es ist anzunehmen, dass eine der Ursachen für die schlechte Bauteilcharakteristik in der schlechten Löslichkeit des Copolymers **37** begründet liegt. Rein optisch war der während der Bauteilpräparation hergestellte Polymerfilm zwar homogen, ob dies jedoch auf molekularer Ebene auch der Fall war ist unklar. Eine Antwort auf die Frage, ob es sich bei dem für das PPV **21** beobachteten Verlauf der Leuchtdichte um einen Sonderfall handelt, konnte somit an dieser Stelle nicht gegeben werden, da die Lebensdauer des Copolymers **37** zu gering und der Verlauf der Leuchtdichte somit nicht aussagekräftig genug war.

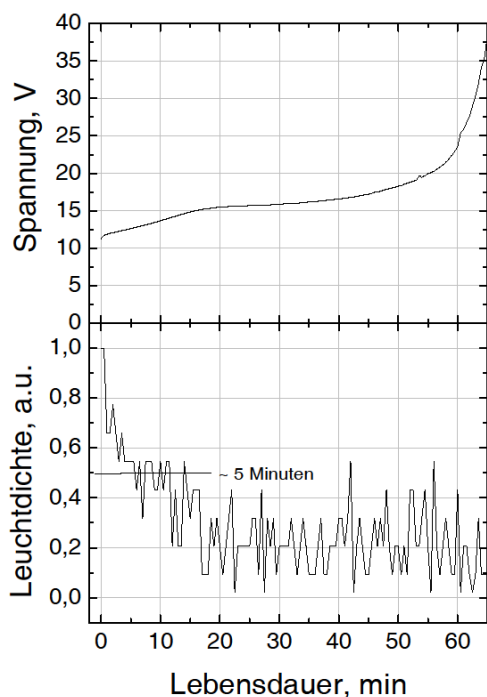


Abbildung 5.26 Lebensdauerermessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/*ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan-Copolymer **37**/Ca bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm².

Um herauszufinden, ob die geringe Lebensdauer für das Copolymer **37** zusätzlich auf die Verteilung der Wiederholungseinheiten im Polymer zurückzuführen ist, wurden im Anschluss die Eigenschaften des Homopolymers **25** eingehend untersucht. Dieses Polymer zeichnete sich

sowohl durch einen Ethylhexyloxy-Substituenten, als auch einen Ethyloxy-1'-adamantan-Substituenten in 2,3-Position des Aromaten aus.

In Abbildung 5.27 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) des *ortho*-OC8-Adamantan-PPVs **25** mit Signalzuordnung dargestellt. Neben den Protonensignalen des an der vinylischen Doppelbindung *trans*-konfigurierten Homopolymers **25** lassen sich einige Defektsignale erkennen und zuordnen.

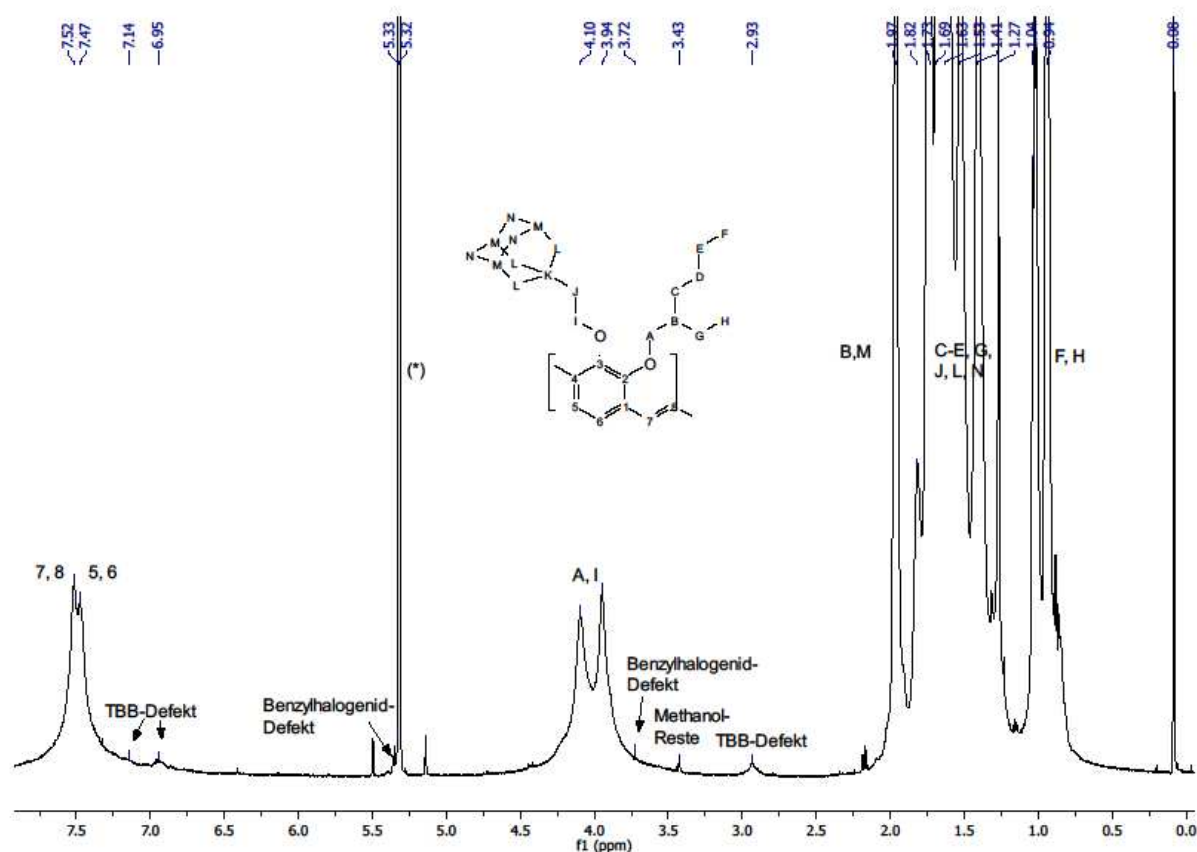


Abbildung 5.27 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *ortho*-OC8-Adamantan-Homopolymers **25** mit Signalzuordnung, aufgenommen in CD_2Cl_2 (*).

So sind bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 7.14$ ppm die Aromatenprotonen am Tolan-Defekt und bei $\delta \approx 6.95$ ppm die Aromaten-Protonen am Bisbenzyl-Defekt erkennbar. Das Signal bei $\delta \approx 2.93$ ppm ist den Protonen der CH_2 -Gruppe des Bisbenzyl-Defekts zuzuordnen. Der Benzylhalogenid-Defekt erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 5.33$ ppm, die zugehörige CH_2 -Gruppe bei etwa $\delta \approx 3.72$ ppm. Das Signal bei $\delta \approx 3.43$ ppm entspricht einer Verunreinigung durch Reste von Methanol, welche im Vakuum nicht vollständig entfernt wurden. Wie schon bei dem Homopolymer **21** hätte die Zugabe weitere Base einhergehend mit längeren Reaktionszeiten zu einer Minimierung des Benzylhalogenid-Defekts geführt.

Anhand der starken Verbreiterung der Protonensignale im NMR-Spektrum ist davon auszugehen, dass es sich im Fall des Homopolymers **25** um eine sehr hochmolekulare Verbindung handelt. Dies konnte mittels GPC-Messungen bestätigt werden. Für das *ortho*-OC8-Adamantan-Homopolymers **25** (Abbildung 9.2, Anhang) lässt sich eine monomodale Molekulargewichtsverteilung beobachten, deren mittleres Molekulargewicht bei $M_w = 5.75 \cdot 10^5$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 3.8 liegt.

Das in Abbildung 5.28 dargestellte Cyclovoltammogramm des Homopolymers **25** weist auf einen quasi-reversiblen Verlauf der Reduktions- und auf einen irreversiblen Verlauf der Oxidationsprozesse hin. In reduktiver Richtung zeigt das Material dabei einen reversiblen elektrochromen Farbverlauf von gelb nach grün-schwarz.

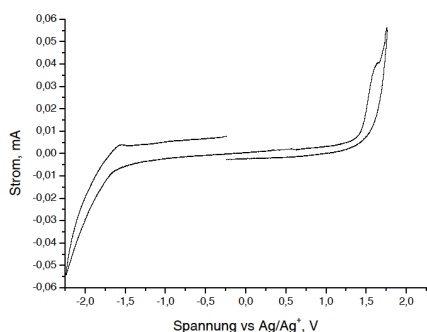


Abbildung 5.28 Cyclovoltammogramm eines *ortho*-OC8-Adamantan-Homopolymerfilms **25** auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu_4NBF_4 in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.

Die Auswertung der Onset-Potentiale des *ortho*-OC8-Adamantan-PPVs **25** ergibt für die Oxidation einen Wert von 1.40 V und für die Reduktion einen Wert von -1.63 V. Das HOMO-Niveau liegt somit bei etwa -5.8 eV, das LUMO-Niveau bei etwa -2.8 eV. Der Betrag der Bandlücke liegt, wie auch schon bei den beiden zuvor untersuchten Polymeren, bei 3 eV (413 nm). Das Material sollte daher ebenfalls einen Grün-Emitter darstellen.

Alle drei in diesem Kapitel charakterisierten Polymere, das Homopolymer **21**, das Copolymer **37** und Homopolymer **25**, wiesen eine Bandlücke von etwa 3 eV auf, während die ermittelten HOMO-/ LUMO-Niveaus jeweils leicht verschoben waren. Die Molekülorbitale des Homopolymers **25** liegen dabei am niedrigsten, die des Copolymers **37** am höchsten.

Die Vermutung, dass es sich bei dem *ortho*-OC8-Adamantan-PPVs **25** um einen Grün-Emitter handelt, konnte erneut mittels Elektrolumineszenzspektroskopie bestätigt werden (Abbildung 5.29). Das Material lässt zwei Emissionsbanden erkennen, deren Maxima bei 512 nm und 546 nm liegen. Während die beobachteten Maxima im Elektrolumineszenzspektrum des

Homopolymers **21** (Abbildung 5.21) und des Copolymers **37** (Abbildung 5.25) jeweils etwa die gleiche Intensität aufwiesen, besitzt die Emissionsbande des Homopolymers **25** bei 512 nm eine wesentlich geringere Intensität als die bei 546 nm.

Bisher wurde die Entstehung der zweiten Emissionsbande immer auf die Bildung von Aggregaten, die während des Trocknungsprozesses der Bauteilpräparation entstehen, zurückgeführt. Unter dieser Annahme wäre der Polymerfilm hier wohl sehr lange getrocknet worden. Dies ist eher unwahrscheinlich. Plausibler erscheint an dieser Stelle die Vermutung, dass das Material aufgrund der verwendeten Substituenten und der resultierenden Torsion entlang der Polymerhauptkette selbst zu Aggregatbildung neigt, was durch den Trocknungsprozess während der Bauteilpräparation lediglich verstärkt wird.

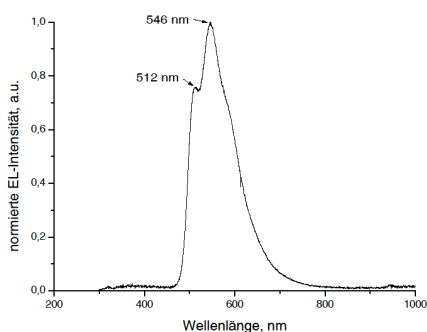


Abbildung 5.29 Elektrolumineszenzspektrum des *ortho*-OC8-Adamantan-Homopolymers **25**.

Basierend auf der Reinheit und dem hohen Molekulargewicht des erhaltenen *ortho*-OC8-Adamantan-PPVs **25** ist davon auszugehen, dass dieses Material eine Lebensdauer zeigt, die zwischen der des *ortho*-OC8C8-PPV **21** (7 Stunden) und der des Copolymers **37** (5 Minuten) anzusiedeln ist. Diese Annahme bestätigte sich durch die in Abbildung 5.30 dargestellte Lebensdauerermessung für das Homopolymer **25**. Die Lebensdauer des *ortho*-OC8-Adamantan-PPVs **25** beträgt hier 305 Minuten, was ungefähr 5 Stunden entspricht.

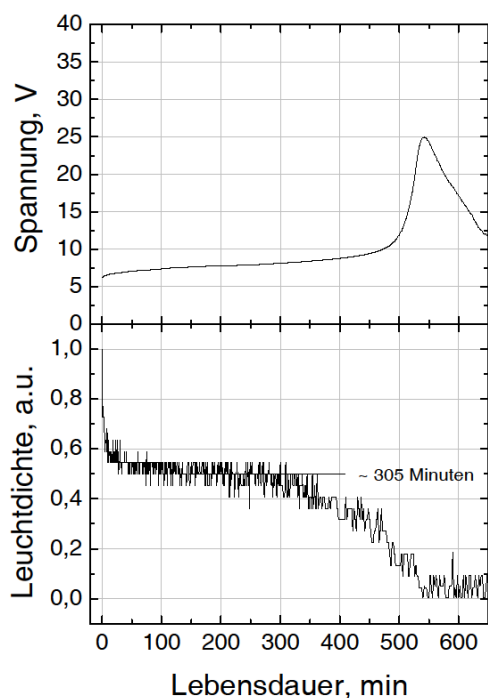


Abbildung 5.30 Lebensdauerermessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/*ortho*-OC8-Adamantan-Homopolymer **25**/Ca bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm².

Eine Besonderheit der Lebensdauerkurve des Homopolymers **21** (Abbildung 5.22) war der beinahe lineare Anstieg der Leuchtdichte innerhalb der ersten 100 Minuten auf das 1,8-fache des Anfangswertes. Nach diesem starken Anstieg blieb die Leuchtdichte lange Zeit relativ konstant und fiel erst gegen Ende rapide ab. Die Lebensdauerkurve des Homopolymers **25** (Abbildung 5.30) zeigt dem gegenüber einen völlig anderen Verlauf. Nach einem rapiden Abfall der Leuchtdichte zu Beginn des Bauteilbetriebs (engl.: *initial-drop*), was einer Art Einbrennvorgang gleichkommt, zeigt die OLED eine gewisse Zeit eine relativ konstante Leuchtdichte, bevor sie aufgrund von Alterungsprozessen weiter abnimmt.

Auf die zuvor gestellte Frage, ob es sich bei dem für das PPV **21** beobachteten Verlauf der Leuchtdichte um ein Verhalten handelt, das alle in 2,3-Position des Aromaten substituierten PPVs zeigen, lautet die klare Antwort somit nein. Anhand der Lebensdauerkurve des PPVs **25** zeigt sich eindeutig, dass das Substitutionsmuster nicht die Ursache für den Verlauf der Leuchtdichte des PPVs **21** ist. Ob es sich allerdings bei dem PPV **21** um einen Einzelfall handelt, ist weiter unklar. Zur Klärung dieser Frage hätten noch weitere in 2,3-Position des Aromaten substituierten PPVs hergestellt werden müssen. Für das PPV **25** lässt sich in Abbildung 5.30 dennoch eine Besonderheit erkennen. So bildet sich in der Spannungs-Zeit-Kurve gegen Ende, ab etwa 500 Minuten, eine Spannungsspitze aus. Diese ist auf die Ausbildung unipolarer Strompfade zurückzuführen. Hierbei kommt es im Polymerfilm zu einem lokalen Überangebot an

Ladungsträgern, welche das Material an dieser Stelle derart schädigen, dass es zu lokalem Versagen führt. Dieses Phänomen äußert sich in einer Änderung des Abstrahlverhaltens in der OLED. Die zu Beginn beobachtete flächige Abstrahlung schrumpft durch das lokale Versagen des Emittiermaterials auf eine punktförmige Abstrahlung zusammen, bevor die Diode nach etwa 550 Minuten endgültig versagt.

5.2.5 Fazit

Im Rahmen der Untersuchung zur Verkürzung der Emissionswellenlänge von PPVs mit Hilfe räumlich anspruchsvoller Substituenten in 2,3-Position des Aromaten, gelang die Synthese und Charakterisierung verschiedener Polymere.

So konnte für die Umsetzung von Monomer **20** analog der Literatur^{84,85} ein gut lösliches hochmolekulares Material ($M_w = 2.24 \cdot 10^6$ g/mol) erhalten werden, welches in einer OLED grüne Emission – bei 509 nm – zeigte. Hinsichtlich Polymerisationsgrad und Polydispersität führte das in dieser Arbeit vorgestellte „Standard-Reaktionsverfahren“ jedoch zu einer deutlichen Verbesserung. Die nachfolgende Charakterisierung wies auf zwei Besonderheiten im PPV **21** hin. Eine Besonderheit bezüglich der CV-Messungen war der stark ausgeprägte kathodische Spitzenstrom, welcher während der Messung beobachtet werden konnte. Dieser wurde auf eine hohe Elektronendichte im Polymerrückgrad zurückgeführt. Starke Abweichungen zwischen den in der Literatur^{84,85} angegeben und den in dieser Arbeit ermittelten HOMO-/ LUMO-Lagen (jeweils etwa 0.2 eV) wurden dem unterschiedlichen Präparationsverfahren für die CV-Proben, als wahrscheinlichste Ursache, zugeschrieben. Eine weitere Besonderheit war der zu beobachtende Verlauf der Leuchtdichte einer OLED bestehend aus PPV **21**. Hingegen bisheriger Erwartungen wurde für das Bauteil ein starker, fast linearer Anstieg in der Leuchtdichte um das 1.8-fache innerhalb der ersten 100 Betriebsminuten beobachtet, bevor die Leuchtdichte aufgrund von Alterungsprozessen abnahm. Dieses Ergebnis war reproduzierbar und wurde als spezifische Eigenschaft dieses Polymers identifiziert.

Die Umsetzung von Monomer **22** erbrachte einen vollkommen unlöslichen türkis-grün fluoreszierenden Feststoff (Abbildung 5.18). Durch Copolymerisation der Monomere **22** und **20** entstand ein mäßig lösliches PPV **37**. Anhand von GPC-Messungen wurden niedermolekulare Verunreinigungen im Polymer detektiert (Abbildung 5.23), deren Zusammensetzung leider nicht näher spezifiziert werden konnte. Die für eine OLED aus Polymer **21** beobachteten Lebensdauern lagen bei etwa 7 Stunden (Abbildung 5.22) und reduzierten sich für das Copolymer **37** auf

gerade mal 5 Minuten (Abbildung 5.26). Als wahrscheinlichste Ursache wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit eine Inhomogenität des Polymerfilms auf molekularer Ebene angesehen.

Die Umsetzung von Monomer **24** führte zu einem hochmolekularen, sehr gut löslichen Homopolymer **25**. Die extrem hohe Ausbeute für dieses Material (71 %) wurde auf die Verwendung zweier unterschiedlicher Substituenten zurückgeführt.

Gegenüber den beiden zuvor charakterisierten PPVs **21** und **37**, welche zwei etwa gleich intensive Elektrolumineszenzmaxima aufwiesen, zeigte PPV **25** lediglich ein stark ausgeprägtes Maximum. Dies wurde dahingehend interpretiert, dass das PPV **25** aufgrund der verwendeten Substituenten und der Verdrillung entlang der Polymerhauptkette bereits vor der Bauteilpräparation zu Aggregatbildung neigt, was durch diese lediglich noch verstärkt wird. In der OLED zeigte das Material zu Beginn einen starken Abfall in der Leuchtdichte, den sogenannten initial-drop. Anschließend war die Leuchtdichte relativ lange konstant und fiel erst ab etwa 500 Minuten weiter ab. In der Spannungs-Zeit-Kurve bildete sich zu diesem Zeitpunkt eine Spannungsspitze aus, welche mit der Ausbildung unipolarer Strompfade in Zusammenhang gebracht wurde.

Abschließend lässt sich sagen, dass es mit Hilfe der *ortho*-Substitution, welche zu einer Verdrillung entlang der Polymerhauptkette führt, möglich ist die Emissionswellenlänge von PPVs in den kürzerwelligen Emissionsbereich zu verschieben. Im Vergleich mit in 2,5-Position des Aromaten Alkoxy-substituierten Gilch-PPVs, zeigen die erhaltenen Materialien jedoch relativ kurze Lebensdauern. Dies wurde, im Rahmen der Untersuchungen, auf eine morphologiebedingte Anfälligkeit der Polymere gegenüber Photooxidation während des Bauteilbetriebs zurückgeführt. So sind die Homopolymere **21** und **25** mit einer Lebensdauer von 7 und 5 Stunden für die angestrebten Langzeituntersuchungen in OLEDs lediglich bedingt geeignet, da nicht klar ist, ob die Beobachtung und das zeitliche Verfolgen ermüdungsrelevanter Änderungen in der Polymerschicht innerhalb eines so kleinen Zeitfensters überhaupt möglich ist. Dies müsste in weiterführenden Untersuchungen von Seiten der Materialwissenschaften überprüft werden.

5.3 Verkürzung der Emissionswellenlänge durch Substituenten an der Vinylbindung

Im Verlauf der beiden vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich war, die Emissionswellenlänge von PPVs in den kürzerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu verschieben. In Kapitel 5.1 gelang dies durch Verschiebung der HOMO-/ LUMO-Lagen mittels Alkyl-Substituenten in 2,5-Position des Aromaten, in Kapitel 5.2 durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in 2,3-Position des Aromaten. Die in Kapitel 5.1 aufgetretenen Schwierigkeiten bezüglich Ausbeute, Molekulargewicht und Löslichkeit wurden durch gezielte Modifikationen gelöst. Die in Kapitel 5.2 hergestellten Materialien bereiteten zwar hinsichtlich ihrer Synthese keinerlei Schwierigkeiten, zeigten jedoch in den resultierenden OLEDs nur geringe Lebensdauern und erwiesen sich somit als wenig geeignet für morphologische Langzeituntersuchungen.

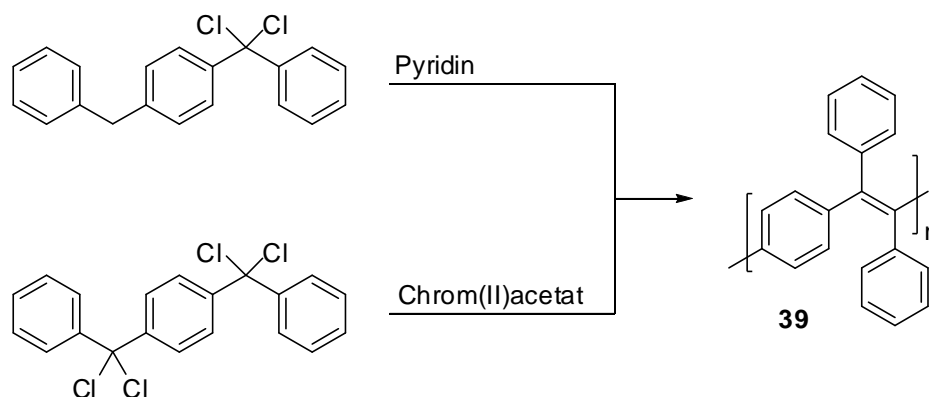
Bei nachfolgenden Untersuchungen sollte die Emissionswellenlänge durch Substituenten, welche an der Vinylbindung angebracht wurden, in den kürzerwelligen Bereich verschoben werden.^{14,82,87,134} Dabei führen die Substituenten an der Vinylbindung, aufgrund ihres räumlichen Anspruchs, erneut zu einer Verdrillung entlang der Polymerhauptkette.¹⁴ Auf diese Weise wurden bereits mehrere in der Literatur bekannte, blau emittierende PPVs generiert.^{14,82} Im Weiteren zeigen diese Materialien eine höhere Beständigkeit gegenüber Photooxidation. Der Angriff auf die vinylischen Doppelbindung, durch im Bauteil diffundierenden Sauerstoffs, ist aufgrund der räumlichen Abschirmung durch die Substituenten stark gehindert.

Die Herausforderung in dieser Arbeit bestand nun darin, diese literaturbekannten Polymere nicht über die üblichen Stufenreaktionen herzustellen, sondern die Monomere derart zu modifizieren, dass die Polymere über die sogenannte Gilch-Route hergestellt werden konnten. Nachfolgend wird auf die Monomersynthese und Polymerisation an der Vinylbindung substituierter PPVs eingegangen.

5.3.1 Polymerstrukturen

Die Untersuchungen zur Verkürzung der Emissionswellenlänge durch Substituenten an der Vinylbindung sollten an fünf verschiedenen Verbindungen erfolgen. Ausgewählt wurden das literaturbekannte Poly[1,4-phenylen-1,2-diphenyl vinylen]s (**39**),¹³⁵ das Poly[1,4-phenylen-1,2-dipentyl vinylen] (**41**), das Poly[1,4-phenylen-1,2-di(1'-ethylpentyl) vinylen] (**43**), das Poly[1,4-phenylen-1,2-di-(1',1'-dimethylpentyl) vinylen] (**45**) und das Poly[1,4-phenylen-1,2-dihexyloxy vinylen] (**49**).

Die im Folgenden untersuchten Verbindungen des PPVs basieren dabei auf der im Jahre 1974 von Hörhold publizierte Verbindung des Poly[1,4-phenylen-1,2-diphenyl vinylen]s (**39**) (Abbildung 5.31).¹³⁵ Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wird dieses Material als Vinyl-Ph-PPV **39** bezeichnet. Die Emission des Vinyl-Ph-PPVs **39** ist mit 513 nm im grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums anzusiedeln.^{14,87} Weiterhin ist bekannt, dass das Vinyl-Ph-PPV **39** sowohl über metallkatalysierte Reaktionen, als auch mittels Dehydrohalogenierung hergestellt werden kann (Schema 5.5).^{135,136}



Schema 5.5 Hörhold-Varianten zur Herstellung von Poly[1,4-phenylen-1,2-diphenyl vinylen] (**39**).

Die für die Dehydrohalogenierung eingesetzten Monomere weisen jedoch kein Gilch-typisches Substitutionsmuster für die Halogene auf.^{135,136} Für die Herstellung des Vinyl-Ph-PPVs **39** in dieser Arbeit wurde daher Monomer **38** als Ausgangsverbindung ausgewählt (Abbildung 5.31).

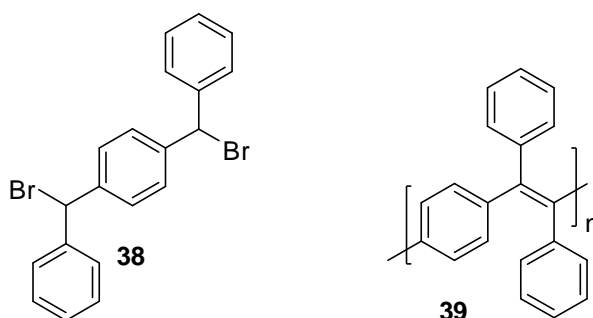
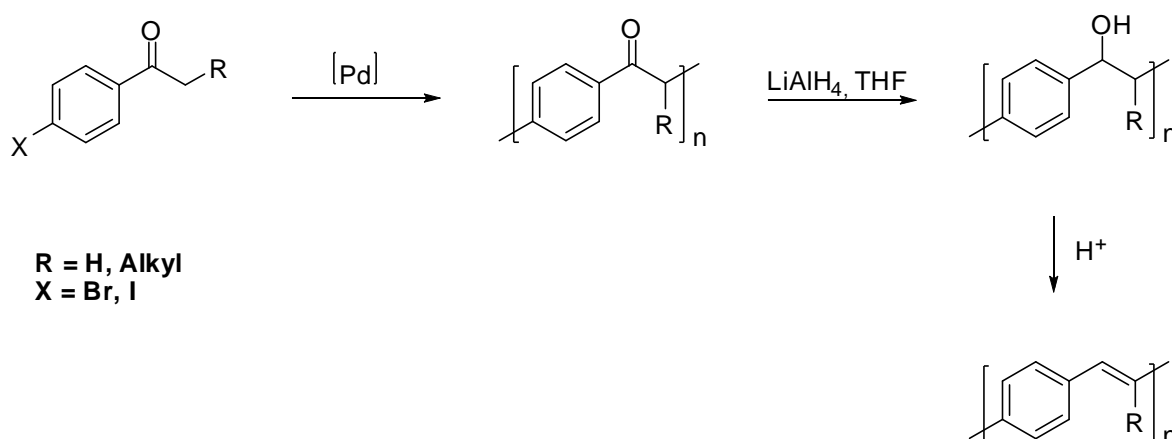


Abbildung 5.31 Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-diphenyl vinylen]s (Vinyl-Ph-PPV) (**39**) und des entsprechenden Monomers **38**.

Bisher veröffentlichte Daten zum Molekulargewicht des Vinyl-Ph-PPVs **39** liegen zwischen $3 \cdot 10^3$ g/mol und $3 \cdot 10^4$ g/mol.¹³⁵ Es wird angenommen, dass das Erreichen höherer Molekulargewichte unter Verwendung aromatischer Substituenten, aufgrund von Löslichkeitsproblemen nicht möglich ist. Um die Löslichkeit der an der Vinyl-Position

substituierten Polymere zu verbessern, wurden nachfolgend mehrere Monomere mit Alkyl-Substituenten in α -Position des Aromaten als Zielverbindungen ausgewählt.

In der Literatur beschriebene PPVs, welche Alkyl-Substituenten an der Vinylbindung tragen, zeigen blaue Emission.^{14,82} Ihre Synthese erfolgt entweder über Polyketon Precursor-Routen, die Sulfinyl-Route oder über Heck-Polykondensation.^{14,82,134} Bei der Polyketon Precursor-Route handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Reaktion, bei der in einem ersten Schritt ein Precursorpolymer hergestellt und im Anschluss über mehrere Folgeschritte zum PPV umgesetzt wird (Schema 5.6).⁸²



Schema 5.6 Polyketon Precursor-Route zur Herstellung an der Vinyl-Bindung Alkyl-substituierter PPVs.

Für die Herstellung an der Vinylbindung Alkyl-substituierter PPVs wurden in dieser Arbeit die Monomere **40**, **42** und **44** als Ausgangsverbindungen ausgewählt. Dabei zeichnet sich das 1,4-Bis(1'-bromhexyl)benzol (**40**) (Abbildung 5.32) durch unverzweigte Hexylsubstituenten aus, die in α -Position zum Aromaten eine Halogene Abgangsgruppe tragen. Das aus Monomer **40** hergestellte Polymer wird nachfolgend als Vinyl-P-PPV **41** bezeichnet.

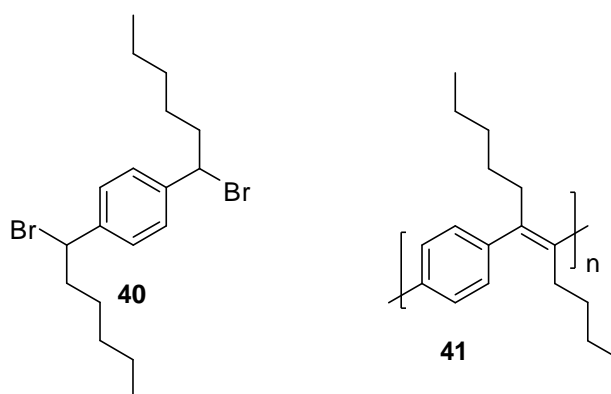


Abbildung 5.32 Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-dipentyl vinylen]s (Vinyl-P-PPV) (**41**) und des entsprechenden Monomers **40**.

Da die Möglichkeit bestand, dass der unverzweigte Alkyl-Substituent nicht ausreicht um die Löslichkeit des resultierenden PPVs zu gewährleisten, wurde ein weiteres mit verzweigten Alkyl-Substituenten versehenes Monomer als Ausgangsverbindung ausgewählt. Es handelte sich dabei um das 1,4-Bis(1'-brom-2'-ethylhexyl)benzol (**42**) (Abbildung 5.33). Dieses Monomer zeichnet sich durch einen Ethylhexyl-Substituenten aus, der ebenfalls in α -Position zum Aromaten eine Halogene Abgangsgruppe trägt. Das aus Monomer **42** hergestellte Polymer wird nachfolgend als Vinyl-EP-PPV **43** bezeichnet.

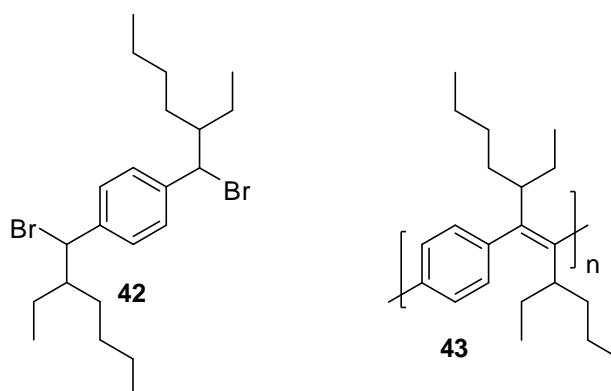


Abbildung 5.33 Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-di-(1'-ethylpentyl) vinylen]s (Vinyl-EP-PPV) (**43**) und des entsprechenden Monomers **42**.

Bei der Umsetzung der Monomere **40** und **42** bestand die Möglichkeit, dass an Stelle der gewünschten 1,6-Eliminierung eine 1,2-Eliminierung in der Seitenkette stattfindet. Um dies zu verhindern wurde ein weiteres Monomer als Zielverbindung ausgewählt, welches sich durch zwei Methyl-Gruppen in β -Position der Seitenkette auszeichnet. Bei dem entsprechenden Monomer handelte es sich um das 1,4-Bis(1'-brom-2',2'-dimethylhexyl)benzol (**44**) (Abbildung 5.34). Das aus Monomer **44** hergestellte Polymer wird nachfolgend als Vinyl-MP-PPV **45** bezeichnet.

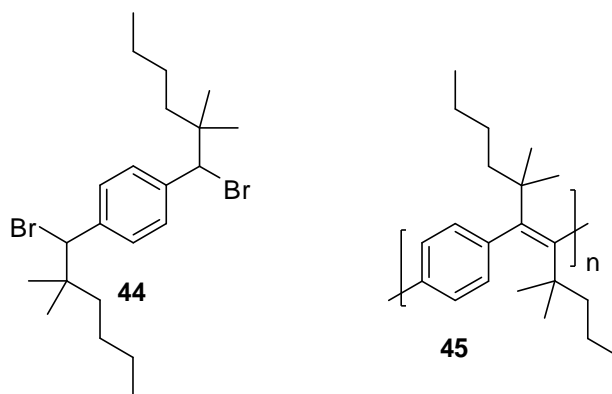


Abbildung 5.34 Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-di-(1',1'-dimethylpentyl) vinylen]s (Vinyl-MP-PPV) (**45**) und des zugehörigen Monomers **44**.

Da davon auszugehen war, dass die Reaktivität von Monomer **44** aufgrund der Verzweigung – Neopentyl-Effekt – recht gering ist, wurden neben Monomer **44** zwei weitere Monomere hergestellt, die sich durch Silylether und Tosylate als Abgangsgruppen auszeichneten (Abbildung 5.35). Gegenüber Halogenen-Fluchtgruppen weisen diese ein höheres Austrittsvermögen auf.

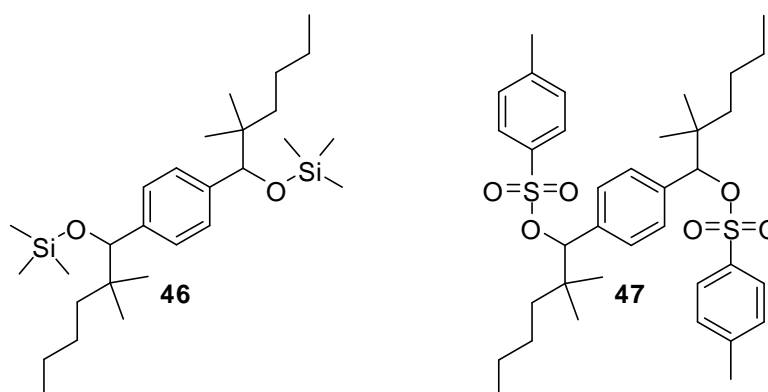


Abbildung 5.35 Struktur des 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(trimethylsilyloxy)hexyl)benzols (**46**) und des 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(4'-methylbenzylsulfonsäure)hexyl)benzols (**47**).

Eine weitere mögliche Zielverbindung, bei der die 1,2-Eliminierung in der Seitenkette nicht stattfinden konnte, war das 1,4-Bis(brom(2'-ethylhexyloxy)methyl)benzol (**48**) (Abbildung 5.36). Dieses Monomer besitzt (2-Ethylhexyloxy)methyl-Substituenten, welche in α -Position zum Aromaten eine Halogene-Abgangsgruppe tragen. Das aus Monomer **48** hergestellte Polymer wird nachfolgend als Vinyl-HO-PPV **49** bezeichnet (Abbildung 5.36).

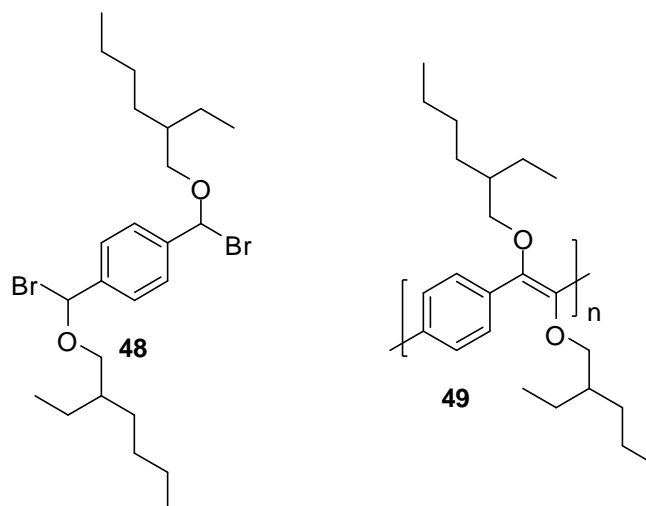
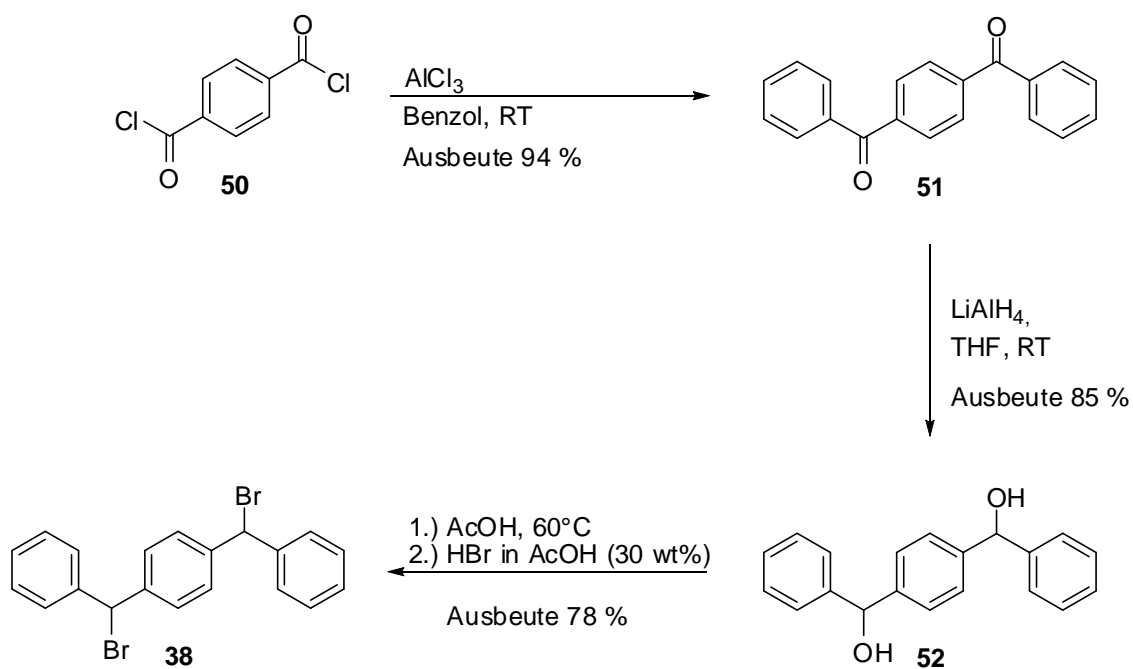


Abbildung 5.36 Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-di(2'-ethylhexyloxy) vinylen]s (Vinyl-HO-PPV) (**49**) und des zugehörigen Monomers **48**.

Nachfolgend wird die Herstellung der Monomere erläutert, bevor näher auf die Synthese der Polymere eingegangen wird.

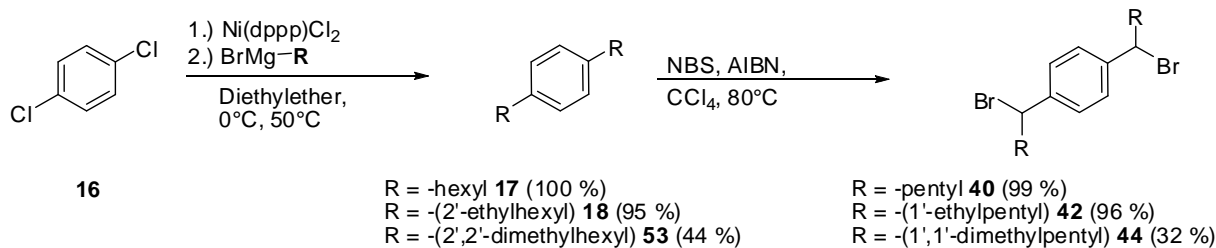
5.3.2 Synthese der Monomere

Das Monomer **38** wird über drei Stufen ausgehend von Terephthalsäuredichlorid (**50**) hergestellt (Schema 5.7). Der erste Syntheseschritt ist eine Friedel-Craft-Acylierung mit Aluminiumtrichlorid in Benzol, welche zu dem 1,4-Dibenzoylbenzol (**51**) führt.^{137,138} Die erhaltene Verbindung **51** wird in einem zweiten Schritt mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zum 1,4-Bis(phenylhydroxymethyl)benzol (**52**) reduziert, bevor sie mittels Bromwasserstoffsäure in Eisessig zum gewünschten 1,4-Bis(brom(phenyl)methyl)benzol (**38**) umgesetzt wird.^{138,139}



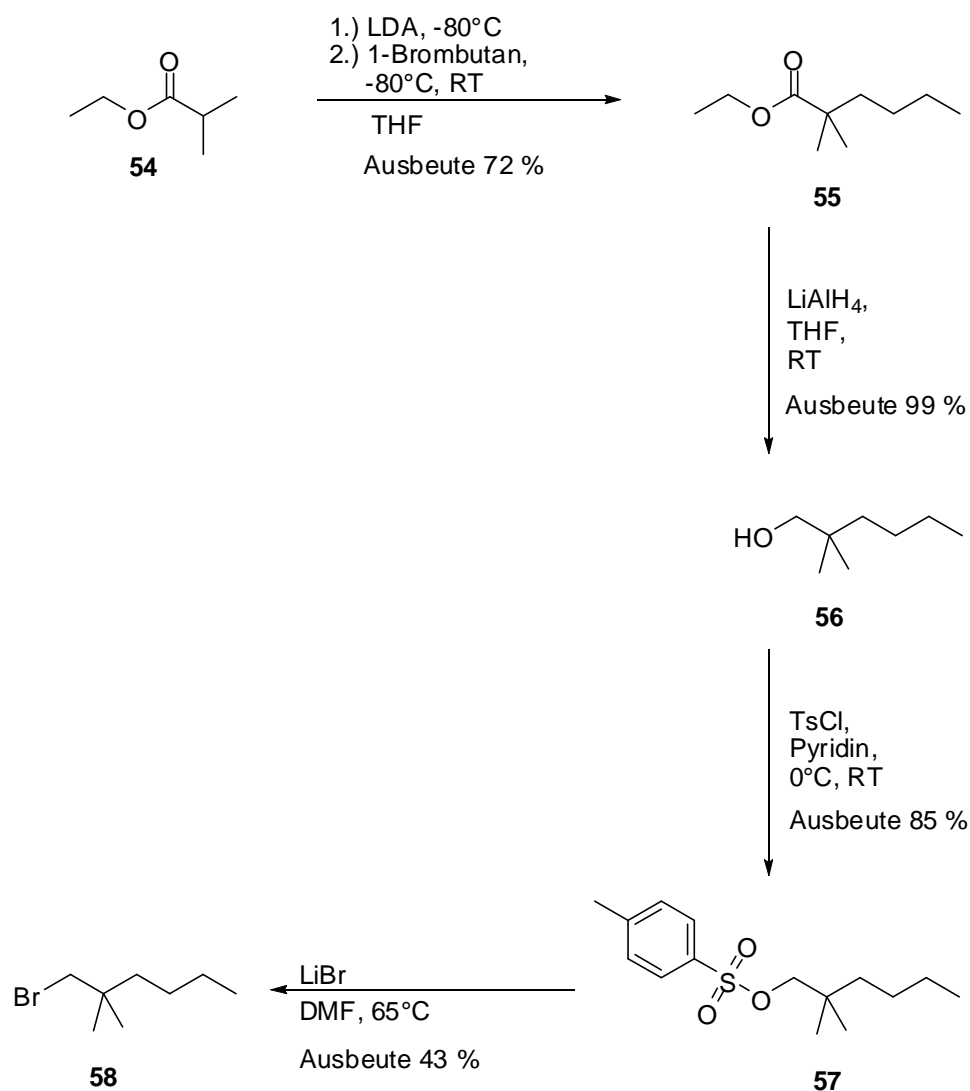
Schema 5.7 Synthese von 1,4-Bis(brom(phenyl)methyl)benzol (**38**).

Die Monomere **40**, **42** und **44** werden über zwei Stufen, ausgehend von 1,4-Dichlorbenzol (**16**) hergestellt (Schema 5.8). Der erste Syntheseschritt ist eine Übergangsmetallkatalysierte Kumada-Kupplung in Diethylether.^{116,117} Zu dem Gemisch aus 1,4-Dichlorbenzol (**16**) und 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propannickel(II)chlorid in Diethylether wird für die Herstellung des 1,4-Bis(hexyl)benzols (**17**) eine Suspension aus Hexylmagnesiumbromid in Diethylether, für die Herstellung des 1,4-Bis(2'-ethylhexyl)benzols (**18**) eine Suspension aus 2-Ethylhexylmagnesiumbromid in Diethylether und für die Herstellung des 1,4-Bis(2',2'-dimethylhexyl)benzols (**53**) eine Suspension aus 2,2-Dimethylhexylmagnesiumbromid in Diethylether zugegeben. Die erhaltenen Verbindungen **17**, **18** und **53** werden in einem zweiten Syntheseschritt durch radikalische Bromierung mittels *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff unter Verwendung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) als Radikalstarter zu den gewünschten 1,4-Bis(1'-bromhexyl)benzol (**40**), 1,4-Bis(1'-brom-2'-ethylhexyl)benzol (**42**) und 1,4-Bis(1'-brom-2',2'-dimethylhexyl)benzol (**44**) umgesetzt.¹⁴⁰



Schema 5.8 Synthese von 1,4-Bis(1'-bromhexyl)benzol (**40**), 1,4-Bis(1'-brom-2'-ethylhexyl)benzol (**42**) und 1,4-Bis(1'-brom-2',2'-dimethylhexyl)benzol (**44**).

Die Synthese des 1-Brom-2,2-dimethylhexans (**58**) erfolgt über vier Stufen ausgehend von Ethylisobutylester (**54**) (Schema 5.9). Im ersten Syntheseschritt wird der Ester **54** mittels Lithiumdiisopropylamid deprotoniert. Das gebildete Enolat reagiert unter nucleophiler Substitution mit *n*-Butylbromid zum gewünschten 2,2-Dimethylhexansäureethylester (**55**) ab.¹⁴¹ Die erhaltene Verbindung **55** wird in einem zweiten Schritt mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zum 2,2-Dimethylhexan-1-ol (**56**) reduziert.¹⁴¹ Eine Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin liefert die entsprechende 2,2-Dimethylhexyl-4-methylbenzylsulfonsäure (**57**).¹⁴¹ Der vierte Syntheseschritt besteht in einer weiteren nucleophilen Substitution, bei der das Tosylat **57** mit Lithiumbromid in *N,N*-Dimethylformamid zum gewünschten 1-Brom-2,2-dimethylhexan (**58**) reagiert.¹⁴²



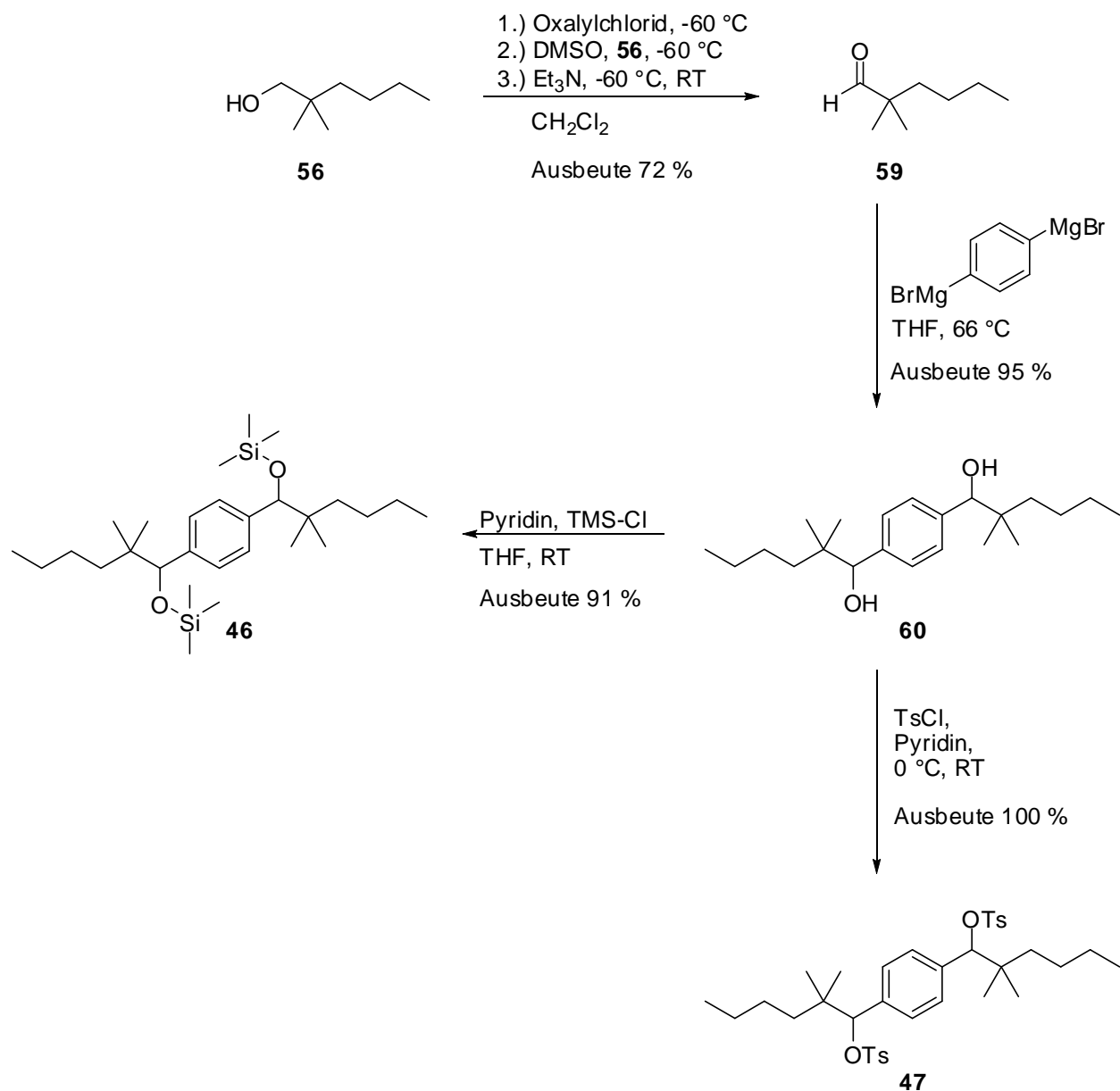
Schema 5.9 Synthese von 1-Brom-2,2-dimethylhexan (**58**).

Die Synthese des 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(trimethylsilyloxy)hexyl)benzols (**46**) und des 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(4'-methylbenzylsulfonsäure)hexyl)benzols (**47**) erfolgte über drei Stufen, ausgehend von 2,2-Dimethylhexan-1-ol (**56**) (Schema 5.10).

Im ersten Syntheseschritt wird der Alkohol **56** mittels Swern-Oxidation durch Zugabe von Oxalylchlorid, Dimethylsulfoxid und Triethylamin zum 2,2-Dimethylhexanal (**59**) umgesetzt.¹⁴³

Im nächsten Reaktionsschritt wird das 1,4-Bis(2',2'-dimethylhexan-1'-ol)benzol (**60**) mittels einer Grignard-Reaktion durch Zugabe des Aldehyds **59** zu einer Suspension aus 1,4-Benzylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran erhalten.¹⁴⁰ Durch Zugabe von Trimethylsilylchlorid und Pyridin zum Alkohol **60** in Tetrahydrofuran wird weiterhin das 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(trimethylsilyloxy)hexyl)benzol (**46**) erhalten.¹⁴⁰

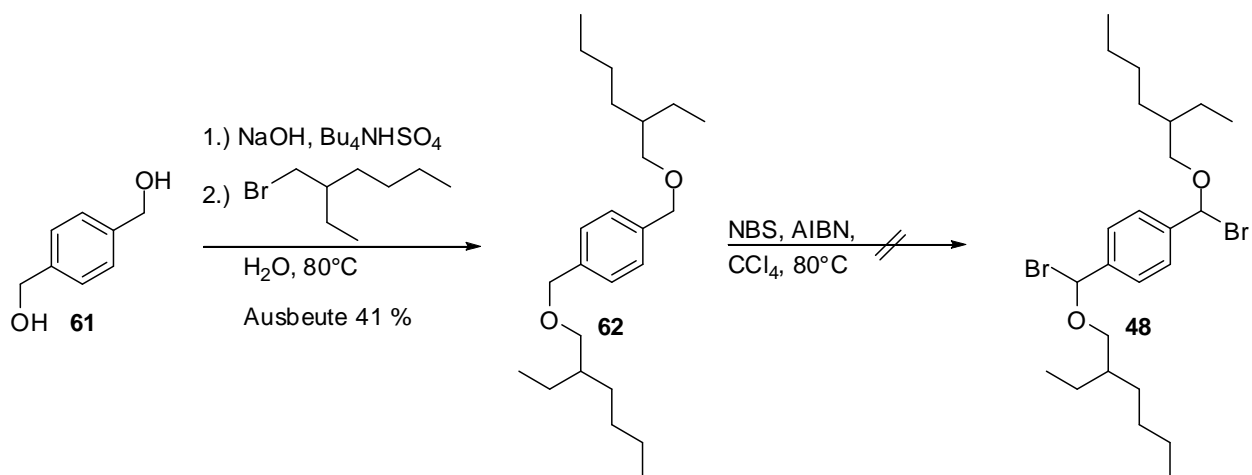
Eine Umsetzung des Alkohols **60** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und Pyridin in Tetrahydrofuran liefert das entsprechende 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(4'-methylbenzylsulfonsäure)hexyl)benzol (**47**).¹⁴⁰



Schema 5.10 Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(trimethylsilyloxy)hexyl)benzol (**46**) und 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(4'-methylbenzylsulfonsäure)hexyl)benzol (**47**).

Die Synthese des 1,4-Bis(brom(2'-ethylhexyloxy)methyl)benzols (**48**) sollte über zwei Stufen erfolgen (Schema 5.11). Der Erste Syntheseschritt bestand in einer Willimason'schen Ethersynthese in Wasser.¹⁴⁴ Unter Einwirkung von Natriumhydroxid als Base und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat als Phasentransferreagenz wurde der Benzylalkohol **61** deprotoniert, bevor er durch Zugabe von 2-Ethylhexylbromid das gewünschte

1,4-Bis((2'-ethylhexyloxy)methyl)benzol (**62**) lieferte. In einem zweiten Syntheseschritt sollte Verbindung **62** durch radikalische Bromierung mittels *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff unter der Verwendung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) als Radikalstarter zum gewünschten 1,4-Bis(brom(2'-ethylhexyloxy)methyl)benzol (**48**) umgesetzt werden. Während dieses Reaktionsschrittes kam es zur Spaltung des Ethers in der Seitenkette. Verbindung **48** konnte somit nicht isoliert werden. Da auch über andere Syntheserouten, aufgrund des abschließenden Bromierungs-Schrittes, mit einer Etherspaltung in der Seitenkette zu rechnen war, wurde kein weiterer Versuch unternommen das Monomer **48** herzustellen.



Schema 5.11 Synthese von 1,4-Bis(brom(2'-ethylhexyloxy)methyl)benzol (**48**).

5.3.3 Polymersynthese

Um die an der Vinylbindung substituierten PPVs hinsichtlich ihrer Emissionsfarbe und Eignung für Langzeituntersuchungen in OLEDs testen zu können, wurden die Monomere **38**, **40**, **42**, **44**, **46** und **47** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ polymerisiert.

Bei der Umsetzung von Monomer **38** trat innerhalb weniger Minuten eine intensive Gelbfärbung der Reaktionsmischung auf, welche sich jedoch nicht weiter intensivierte. Durch Zugabe des fünffachen Volumens an Methanol sollte anschließend das resultierende Polymer ausgefällt werden. Hierbei konnte, entgegen bisheriger Erwartungen, keinerlei Niederschlagsbildung beobachtet werden, weshalb die Aufarbeitung und Aufreinigung der Mischung mittels Extraktion erfolgte. Die Ausbeute für das vermeintliche Vinyl-Ph-PPV **39a**, welches als gelbes Öl erhalten wurde, betrug 77 %.

An dieser Stelle wurde angenommen, dass die Polymerisation aufgrund sterischer Hinderung, hervorgerufen durch den räumlichen Anspruch der Phenyl-Substituenten, sehr langsam abläuft. Bevor es zur Bildung langer Polymerketten kommen kann, finden Abbruchreaktionen statt. Die Umsetzung von Monomer **38** würde somit lediglich oligomeres Material liefern, welches durch sein geringes Molekulargewicht nach Zugabe von Methanol nicht ausgefällt werden kann. Bestätigt sich diese Vermutung, so sollte es möglich sein durch Zufuhr zusätzlicher Energie die Reaktion zu beschleunigen und somit einen höheren Polymerisationsgrad zu erzielen.

Nachfolgend wurde die Polymerisation daher unter Rückfluss, analog einer Vorschrift⁷⁹ zur Herstellung von an der Vinyl-Bindung Fluor-substituierter PPVs, durchgeführt. Im Kontext der vorliegenden Arbeit wird dieses Verfahren mit „modifizierte Reaktionsbedingungen“ bezeichnet. Dabei wird das entsprechende Monomer in absolutem entgastem Tetrahydrofuran (133 mmol/L) vorgelegt und auf etwa 50 °C erhitzt. Durch tropfenweise Zugabe von 6 Äquivalenten Kalium-*tert.*-butanolat in absolutem entgastem Tetrahydrofuran (0.25 mol/L) wird die Polymerisation initiiert.

Die Umsetzung von Monomer **38** unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ führte innerhalb weniger Minuten zu einer gelb-grün Färbung des Reaktionsgemischs, welche nach beendeter Zugabe der Base in einer intensiven Gelbfärbung mündete. Diesmal konnte das Vinyl-Ph-PPV **39b** durch Zugabe von Methanol ausgefällt werden. Die Ausbeute betrug jedoch lediglich 9 %. Bei dem Rest handelte es sich um oligomeres Material.

Abschließend wurde noch der Versuch unternommen Monomer **38** unter den von Hörhold und Raabe publizierten Reaktionsbedingungen umzusetzen.¹³⁶ Es sollte überprüft werden, ob trotz des unterschiedlichen Substitutionsmusters für die Halogene, die Synthese eines hochmolekularen PPVs **39** auf diesem Wege möglich sei. Für die Umsetzung wurde das Monomer **38** in 1,2-Dichlorbenzol (1 mol/L) vorgelegt und auf 175 °C erhitzt. Da laut Literatur¹³⁶ das Reaktionsgemisch innerhalb von 12 Minuten von Raumtemperatur auf 175 °C erhitzt werden sollte, die bereitstehende Laborausrüstung jedoch für das Erhitzen der Reaktionsmischung auf 175 °C knappe 35 Minuten benötigte, wurde das Gemisch auf etwa 70 °C vortemperiert, bevor die Zugabe von Pyridin als Base erfolgte. Innerhalb weniger Minuten wurde das Reaktionsgemisch gelb-orange und es bildete sich ein orangefarbener Feststoff. Nach 15 Minuten bei 175 °C wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt. Für die Aufarbeitung wurden literaturanalog die Pyridiniumsalze abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Die erhaltene gelb-orange Lösung wurde zum Ausfällen des entstandenen Polymers in Ethanol getropft. Laut Literaturvorschrift¹³⁶ hätte an dieser Stelle das Polymer **39** ausfallen müssen. Da es jedoch zu keinerlei Niederschlagsbildung kam, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Ausbeute des auf diesem Wege erhaltenen Materials betrug weniger als 5 %. Es war davon auszugehen, dass es sich bei dem zuvor abfiltrierten Feststoff nicht ausschließlich um das während der Reaktion

entstehende Pyridin-Hydrobromid handelte. Der Versuch den Feststoff in Wasser zu lösen – Pyridinium-Hydrobromid ist hervorragend wasserlöslich – zeigte, dass lediglich ein Teil des Materials in Lösung ging. Dies legte die Vermutung nahe, dass neben dem Pyridiniumsalz auch noch ein sehr hochmolekulares PPV entstanden sein musste, was als vollkommen unlöslicher Feststoff ausfiel.

Als nächstes wurde nun das 1,4-Bis(1'-bromhexyl)benzol (**40**) unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ umgesetzt. Das resultierende Vinyl-P-PPV **41** sollte aufgrund der Alkyl-Substituenten an der Vinyl-Bindung eine bessere Löslichkeit besitzen als das bisher beschriebene Vinyl-Ph-PPV **39** und somit im Idealfall einen höheren Polymerisationsgrad aufweisen. Nach Zugabe der Base wurde, an Stelle der erwarteten Farbänderung des Reaktionsgemischs, lediglich eine Trübung beobachtet, welche auf die Bildung von Kaliumbromid zurückgeführt wurde. Auch die sonst übliche Erhöhung der Viskosität konnte nicht beobachtet werden. Es war davon auszugehen, dass die Polymerisation nicht erfolgreich verlaufen war. Die Aufarbeitung durch Zugabe von Methanol lieferte keinerlei filtrierbaren Feststoff und erfolgte daher mittels Extraktion. Es wurde eine bräunlich gelbe Flüssigkeit erhalten. Nachfolgend wurde auch das 1,4-Bis(1'-brom-2'-ethylhexyl)benzol (**42**) unter „Standard-Reaktionsbedingungen,, umgesetzt. Nach Zugabe der Base kam es auch in diesem Fall lediglich zu einer Trübung des Reaktionsgemischs ohne Farbänderung oder Erhöhung der Viskosität. Die Aufarbeitung und Aufreinigung mittels Extraktion lieferte eine gelbliche Flüssigkeit. Es wurde angenommen, dass während der Umsetzung von Monomer **40** und **42** nicht die gewünschte 1,6-Eliminierung stattfand, sondern eine 1,2-Eliminierung in der Seitenkette. Dabei entsteht ein Derivat des Divinylbenzols.

Im Anschluss wurde das 1,4-Bis(1'-brom-2',2'-dimethylhexyl)benzol (**44**) unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ umgesetzt. Nach Zugabe der Base konnte weder eine Trübung, noch eine Farbänderung oder Viskositäts-erhöhung der Reaktionsmischung festgestellt werden. Die Aufarbeitung und Aufreinigung mittels Extraktion lieferte einen farblos kristallinen Feststoff. Es wurde vermutet, dass aufgrund der Verzweigung – Neopentyl-Effekt – die Reaktivität des Monomers **44** derart gering war, dass keinerlei Umsetzung erfolgte. Um die Reaktivität zu erhöhen, wurde die Umsetzung nachfolgend unter den bereits beschriebenen „modifizierten Reaktionsbedingungen“ durchgeführt. Auch in diesem Fall konnte nach Zugabe der Base keinerlei Veränderung am Reaktionsgemisch beobachtet werden. Die Aufarbeitung lieferte erneut einen farblos kristallinen Feststoff.

Da die Reaktivität von Monomer **44** und das Austrittsvermögen der Halogenen-Fluchtgruppen zu gering zu sein schien, wurde nachfolgend die Umsetzung von Monomer **46**, welches sich durch Trimethylsilylether als Abgangsgruppen auszeichnet, durchgeführt. Die Umsetzung von Monomer **46** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ führte nach Zugabe der Base zu einer Gelbfärbung des Reaktionsgemischs, welche mit Fortschreiten der Reaktionsdauer in einer Braunfärbung mündete. Nach Zugabe des fünffachen Volumens an Methanol konnte keinerlei Niederschlagsbildung beobachtet werden, die Aufarbeitung erfolgte daher durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Dabei entstand ein beigefarbener kristalliner Feststoff. Neben Kalium-*tert.*-butanolat wurde die Umsetzung von Monomer **46** zusätzlich unter Zugabe von Lithium bis(trimethylsilyl)amid (LHMDS) als Base durchgeführt. Die Gründe, welche zu dem Wechsel der Base führten werden im Laufe der Charakterisierung der erhaltenen Materialien erläutert. Nach Zugabe der Base wurde eine intensive Gelbfärbung des Reaktionsgemischs beobachtet. Auch in diesem Fall konnte nach Zugabe des fünffachen Volumens an Methanol keinerlei Niederschlagsbildung beobachtet werden. Die Aufarbeitung erfolgte erneut durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und lieferte einen gelben Feststoff.

Auch Monomer **47** wurde nachfolgend unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ umgesetzt. Hierbei konnte nach Zugabe der Base eine grün-braun Färbung des Reaktionsgemischs beobachtet werden, welche mit Fortschreiten der Reaktionsdauer zu einem hellbeigefarbenen trüben Gemisch führte. Auch in diesem Fall wurde Monomer **47** erneut unter Zugabe von LHMDS als Base umgesetzt. Dies führte zu einem rot-braunen Gemisch, welches mit fortschreitender Reaktionsdauer gelblich trüb wurde. In beiden Fällen war nach Zugabe von Methanol keinerlei Niederschlagsbildung zu beobachten, weshalb das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt wurde. In beiden Fällen wurde ein gelber Feststoff erhalten. Nachfolgend wurden alle hergestellten Materialien mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

5.3.4 Charakterisierung der Materialien

In Abbildung 5.37 ist das ¹H-NMR-Spektrum (THF-d₈ (*)) des unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hergestellten Vinyl-Ph-PPVs **39a** (oberes Spektrum) und des unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ hergestellten Vinyl-Ph-PPVs **39b** (untere Kurve) mit Signalzuordnung dargestellt.

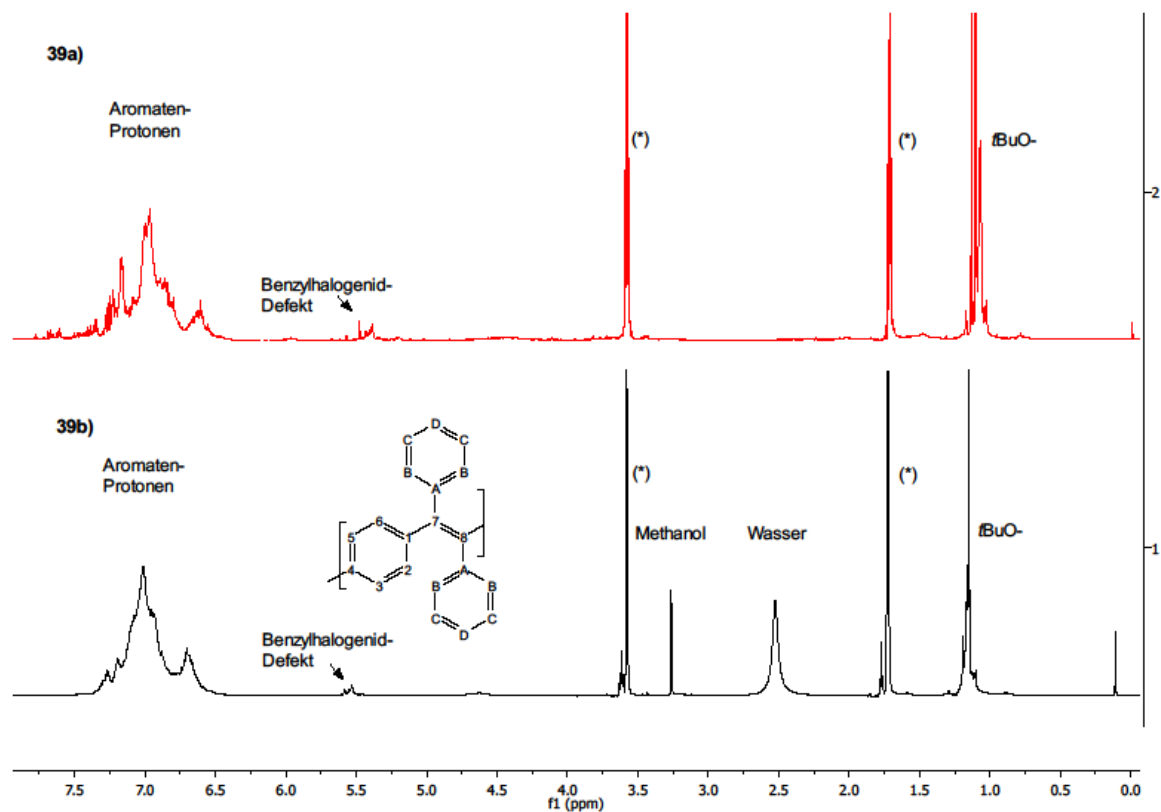
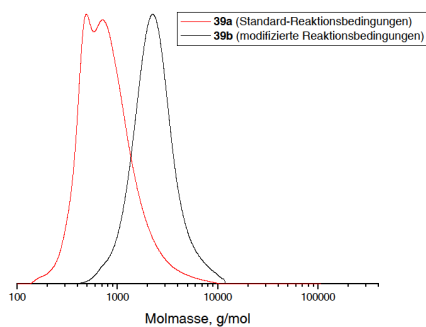


Abbildung 5.37 ¹H-NMR-Spektrum des Vinyl-Ph-PPVs **39a** (oberes Spektrum, THF-d₈ (*)) und **39b** (unteres Spektrum, THF-d₈ (*)) mit Signalzuordnung.

Neben den regulären Protonensignalen des Vinyl-Ph-PPVs **39** lassen sich in beiden Spektren noch einige weitere Signale erkennen, welche auf Defekte und Verunreinigungen hindeuten. So ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 5.53$ ppm in beiden Spektren der Benzylhalogenid-Defekt erkennbar. Das Signal bei $\delta \approx 3.26$ ppm im Spektrum des Vinyl-Ph-PPVs **39b** entspricht einer Verunreinigung durch Reste von Methanol, welche im Vakuum nicht vollständig entfernt wurden. Weiterhin lässt sich erkennen, dass das NMR-Lösungsmittel für PPV **39b** geringe Mengen an Wasser ($\delta \approx 2.53$ ppm) enthält. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 1.15$ ppm, welches in beiden Spektren zu finden ist, kann *tert.*-Butyloxy-Gruppen zugeordnet werden. Eine Analyse der Polymere mittels MALDI-ToF bestätigt, dass es sich dabei um die entsprechenden Endgruppen der beiden Polymere handelt (Abbildung 9.3, Anhang). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Kettenwachstum an dieser Stelle kinetisch derart gehemmt ist, dass bevorzugt eine nucleophile Substitution mit der Base stattfindet.

Aufgrund der unterschiedlich starken Verbreiterung der Protonensignale im NMR-Spektrum ist weiterhin damit zu rechnen, dass PPV **39b** einen höheren Polymerisationsgrad aufweist als PPV **39a**. Dies konnte mit Hilfe von GPC-Messungen bestätigt werden (Abbildung 5.38).



Polymer	M_n (in g/mol)	M_w (in g/mol)	PDI
39a	$6.45 \cdot 10^2$	$1.14 \cdot 10^3$	1.8
39b	$1.83 \cdot 10^3$	$2.36 \cdot 10^3$	1.3

Abbildung 5.38 GPC-Chromatogramm des Vinyl-Ph-PPVs **39a** (rote Kurve) und **39b** (schwarze Kurve).

Für das Vinyl-Ph-PPV **39a** lässt sich ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 1.14 \cdot 10^3$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 1.8 beobachten. Das Vinyl-Ph-PPV **39b** zeigt demgegenüber ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 2360$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 1.3. Durch eine höhere Reaktionstemperatur gelang es somit den Polymerisationsgrad für das PPV **39** von 4 auf 9 Wiederholungseinheiten zu erhöhen. Basierend auf diesen Beobachtungen liegt die Vermutung nahe, dass durch eine weitere schrittweise Erhöhung der Reaktionstemperatur der Polymerisationsgrad bis kurz unterhalb der Grenze zur Unlöslichkeit gesteigert werden könnte. Da THF jedoch für diese Untersuchung einen zu geringen Siedepunkt aufweist, müsste ein Wechsel des Lösungsmittels vorgenommen werden. Ein geeignetes Ersatz-Lösungsmittel wäre hier beispielsweise 1,4-Dioxan mit einem Siedepunkt von ungefähr 100 °C.

Da die Materialien **39a** und **39b** aufgrund ihres geringen Molekulargewichts keine homogenen Filme ausbildeten, wurde auf eine weitere Charakterisierung der Materialien im Bauteil verzichtet. Als nächstes folgt nun die Untersuchung des Materials, welches bei der Umsetzung von Monomer **40** erhalten wurde.

Abbildung 5.39 gibt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) des während der Umsetzung von Monomer **40** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ entstandenen Materials mit Signalzuordnung wieder.

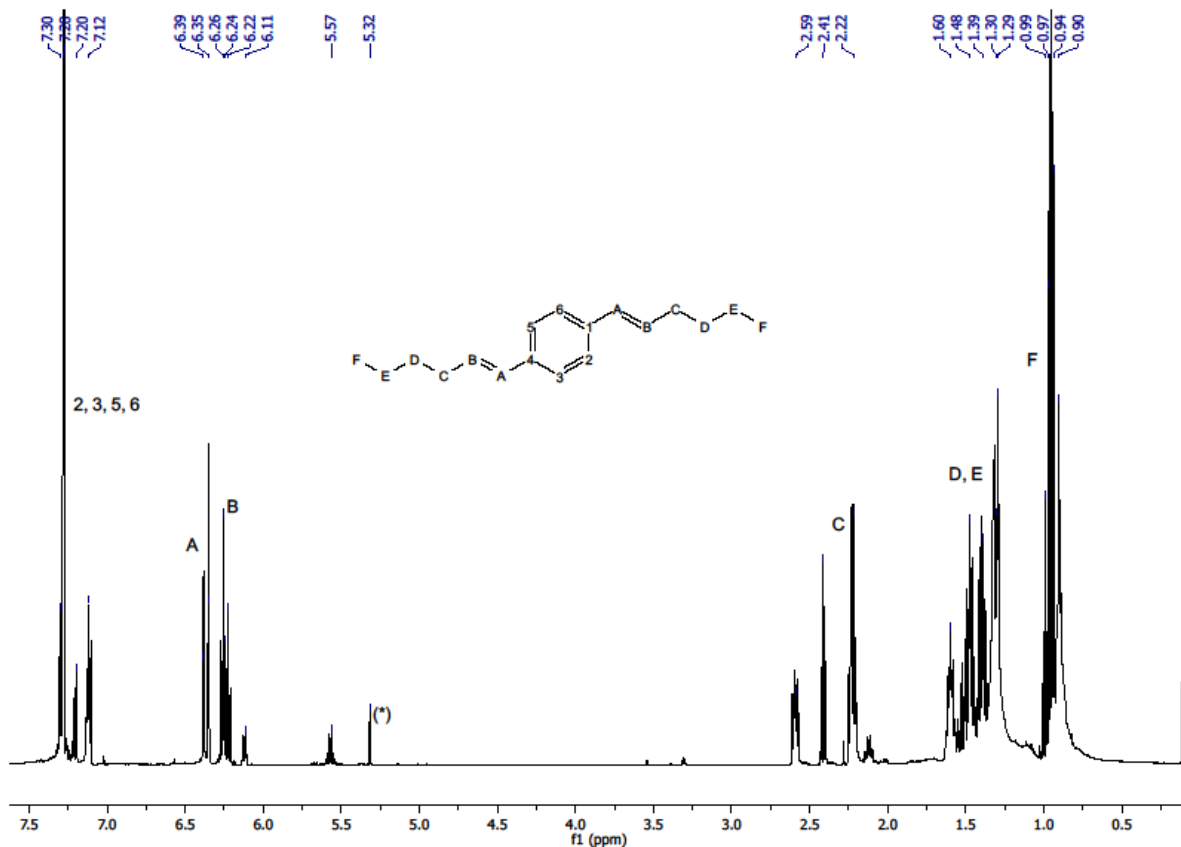


Abbildung 5.39 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 (*)) des während der Umsetzung von Monomer **40** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ entstandenen Materials mit Signalzuordnung.

Anhand des NMR-Spektrums zeigt sich, dass die Umsetzung von Monomer **40** wie erwartet nicht zum Viny-P-PPV **41**, sondern durch eine 1,2-Eliminierung in der Seitenkette hauptsächlich zum 1,4-Di(hex-1-enyl)benzol geführt hat. Auch die Umsetzung von Monomer **42** führte an dieser Stelle lediglich zum Eliminierungsprodukt in der Seitenkette (Abbildung 5.40).

In der Regel geht die konzertierte 1,6-Eliminierung zum Chinodimethan einher mit einem Energiegewinn für das Molekül. Im Fall der in diesem Kapitel verwendeten Alkyl-substituierten Monomeren scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein. Offensichtlich ist die 1,6-Eliminierung bei diesen Monomeren aufgrund des Verlustes der Aromatizität energetisch stark benachteiligt, weshalb es bevorzugt zu einer 1,2-Eliminierung in der Seitenkette kommt.

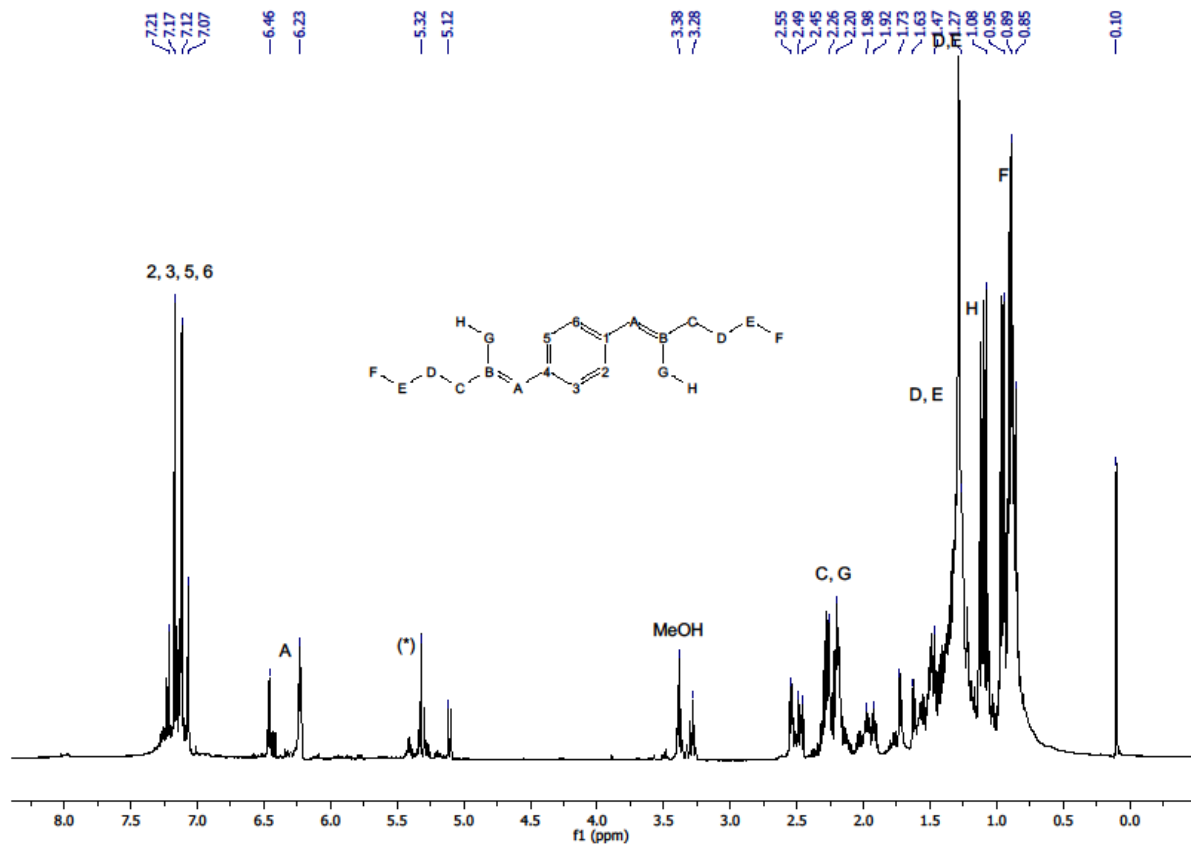


Abbildung 5.40 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer **42** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ mit Signalzuordnung.

Um einer 1,2-Eliminierung in der Seitenkette entgegenzuwirken wurden im weiteren Verlauf der Untersuchung Monomere umgesetzt, welche aufgrund ihres Substitutionsmusters eine 1,2-Eliminierung in der Seitenkette nicht zuließen. Sofern die Vermutung stimmt und die konzertierte 1,6-Eliminierung bei den hier verwendeten Monomeren zu keinerlei Energiegewinn führt, wäre damit zu rechnen, dass das Monomer **44** in keinsten Weise abregieren wird. Erschwerend kommt hier noch hinzu, dass die Reaktivität des Monomers aufgrund der Verzweigung bereits herabgesetzt ist.

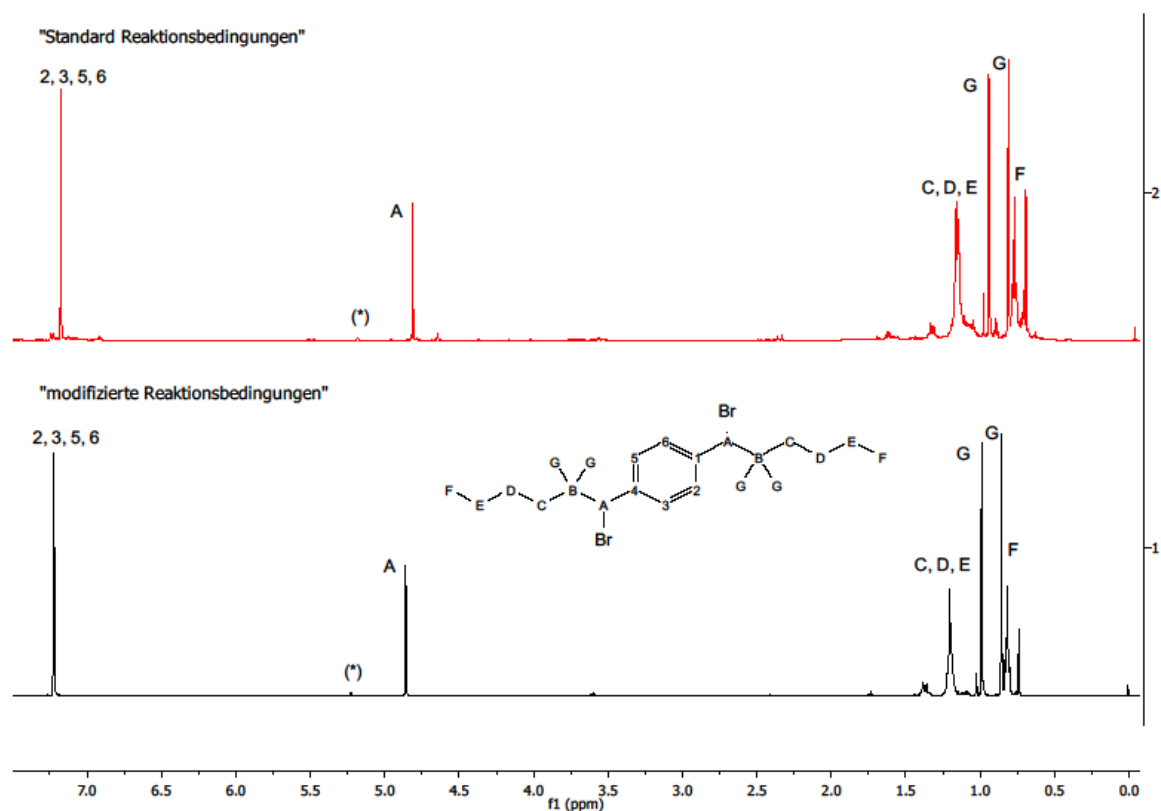


Abbildung 5.41 ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer **44** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ (oberes Spektrum) und unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ (unteres Spektrum) mit Signalzuordnung.

Wie bereits zuvor vermutet konnte bei der Umsetzung von Monomer **44** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ und unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ lediglich das Edukt zurückgewonnen werden. Dies bestätigte sich anhand der in Abbildung 5.41 gezeigten NMR-Spektren. Da die Reaktivität des Monomers **44** zu gering zu sein schien, war nun die Überlegung in einem Folgeschritt ein Monomer zu verwenden, welches eine bessere Abgangsgruppe besitzt. Dabei kamen unter anderem Silylether und Tosylate in Frage, da diese ein höheres Austrittsvermögen aufweisen als Bromide.

Anschließend wurde die Umsetzung von Monomer **46** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ durchgeführt. Das Ergebnis dieser Umsetzung war ein Produktgemisch bestehend aus dem Alkohol **60** und einer weiteren Verbindung die als das Substitutionsprodukt aus Monomer und Base identifiziert werden konnte (Abbildung 5.42).

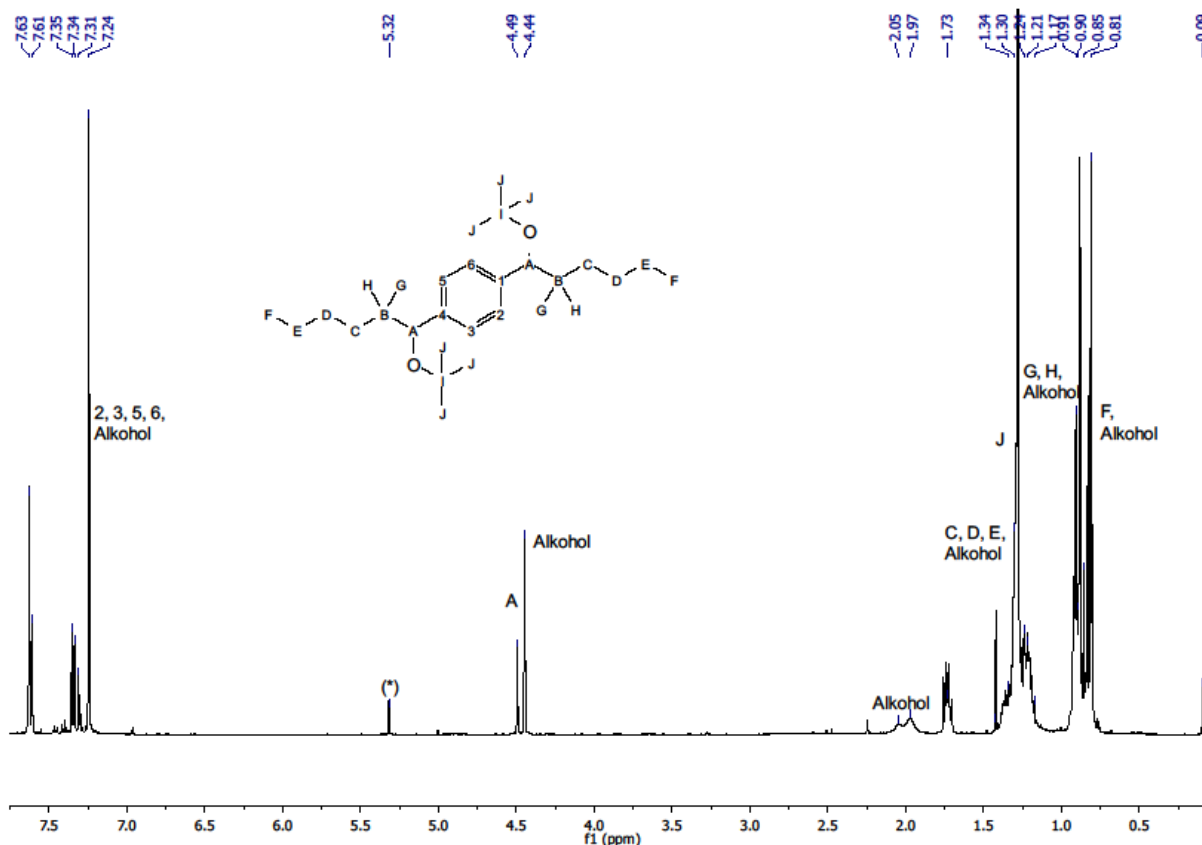


Abbildung 5.42 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer **46** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ mit Signalzuordnung.

Die Entstehung des Alkohols **60** ist an dieser Stelle auf nicht umgesetztes Monomer **46** zurückzuführen, das durch die Zugabe von nicht trockenem Methanol während der Aufarbeitung Trimethylsilanol abspaltet und durch eine OH-Gruppe ersetzt. Da die Umsetzung mit Kalium-*tert.*-butanolat im Weiteren zu einem Substitutionsprodukt geführt hatte, wurde nachfolgend die Umsetzung mit einer anderen nicht nucleophilen Base durchgeführt. Da die Base neben der Aufnahme eines Protons auch in der Lage sein sollte die bei der konzertierten 1,6-Eliminierung freiwerdende Abgangsgruppe zu stabilisieren, wurde nachfolgend LHMDS als Base ausgewählt. Abbildung 5.43 gibt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) des während der Umsetzung von Monomer **46** mit LHMDS entstandenen Materials mit Signalzuordnung wieder. Neben dem Alkohol **60** lassen sich lediglich noch Reste der Base im NMR-Spektrum erkennen. Eine Umsetzung scheint an dieser Stelle aufgrund bereits genannter Gründe nicht stattgefunden zu haben.

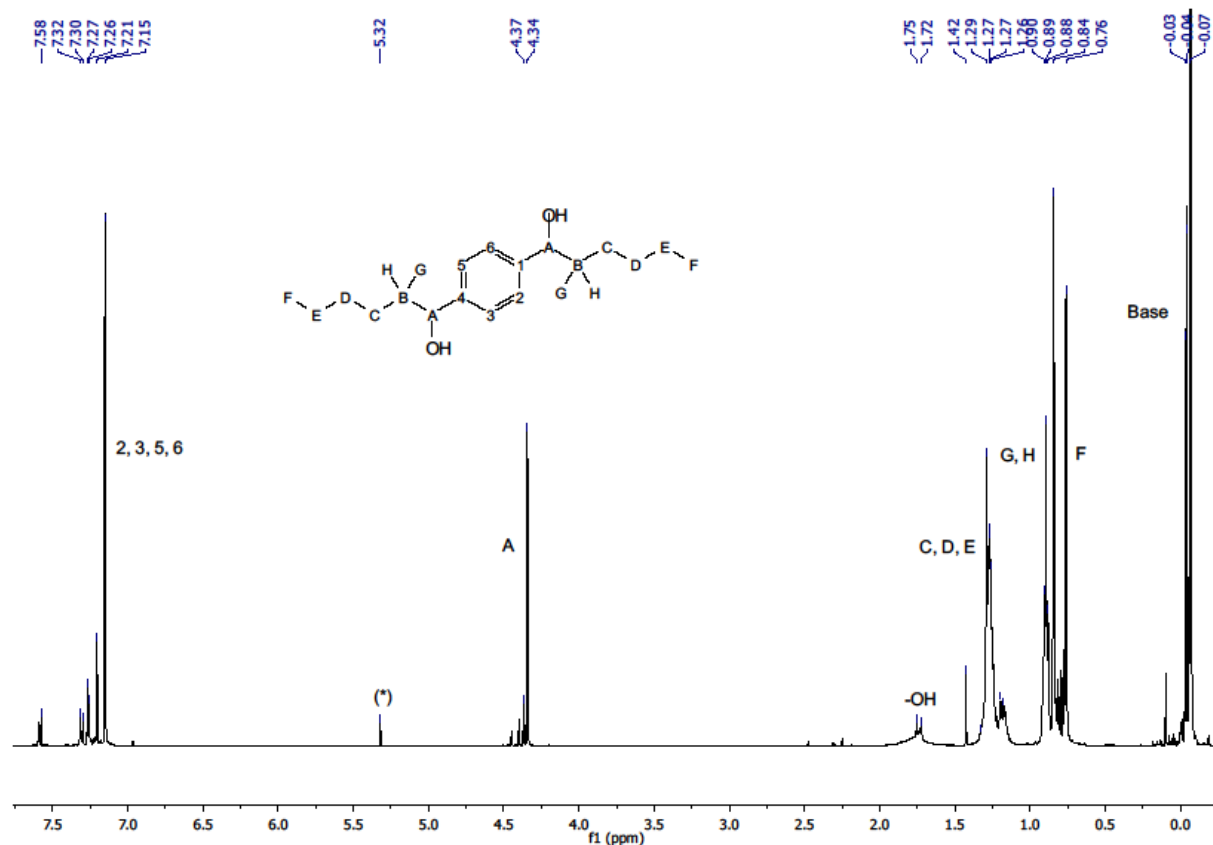


Abbildung 5.43 ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂ (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer **46** mit LHMDS als Base einschließlich Signelzuordnung.

Abschließend wurde noch der Versuch unternommen das Monomer **47**, welches sich durch Tosylat-Fluchtgruppen auszeichnet, umzusetzen. Auch in diesem Fall wurde die Umsetzung aus bereits genannten Gründen unter Verwendung beider Basen durchgeführt. Abbildung 5.44 gibt hier das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes der Umsetzung von Monomer **47** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ (oberes Spektrum) und mit LHMDS als Base (unteres Spektrum) wieder. Anhand der Spektren ist erkennbar, dass in beiden Fällen die gleichen Verbindungen entstanden sind. Neben Resten des Edukts lassen sich einige weitere Signale im Bereich zwischen 2 ppm und 4 ppm erkennen, welche auf die Bildung eines Paracyclophan-Derivats hindeuten. Anhand zusätzlich aufgenommener 2D-NMR-Spektren ist anzunehmen, dass es sich bei einer der entstandenen Verbindungen um das 1,9-Di(1-(4'-methylbenzylsulfonsäure)-1-(2',2'-dimethylpentyl))- [2,2]paracyclophan handelt. Das Proton am Paracyclophan erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 3.14$ ppm. Das NMR-Spektrum gibt somit Anlass zu der Vermutung, dass es durch weitere Variation der Reaktionsbedingungen wie beispielsweise Base, Reaktionstemperatur und/ oder Reaktionszeit möglich sein könnte das gewünschte PPV **45** doch noch herzustellen.

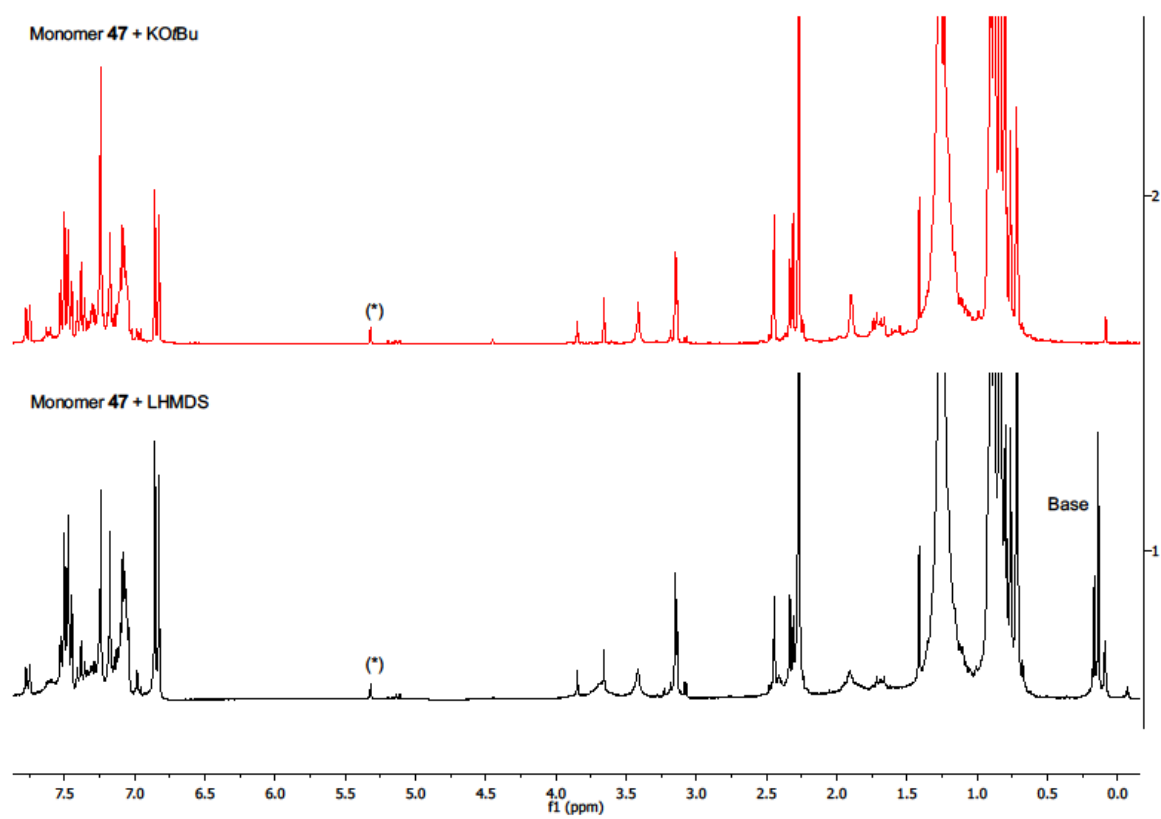


Abbildung 5.44 ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂ (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer **47** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ (oberes Spektrum) und mit LHMDS als Base (unteres Spektrum).

5.3.5 Fazit

Im Rahmen der Untersuchung zur Verkürzung der Emissionswellenlänge durch Substitution der Vinylbindung des PPVs gelang die Synthese unterschiedlicher Monomere, deren Umsetzung unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen wurde.

Die Umsetzung von Monomer **38** lieferte sowohl unter „Standard-“, als auch unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ das Vinyl-Ph-PPV **39**. Dieses Material war mit einem Polymerisationsgrad von lediglich vier und neun Wiederholungseinheiten für OLED-Anwendungen unzureichend. Eine Analyse der Endgruppen ergab, dass es sich hierbei um *tert.*-Butyloxy-Gruppen handelt. Es wurde daher angenommen, dass die Polymerisation aufgrund der sterischen Hinderung der Substituenten derart langsam abläuft, dass eine nucleophile Substitution durch die Base bevorzugt ist. Abhilfe könnte hier eine schrittweise Erhöhung der Reaktionstemperatur schaffen. Auf diese Weise sollte der Polymerisationsgrad bis an die Grenze zur Unlöslichkeit des Materials erhöhbar werden. Der Versuch Monomer **38** bei 175 °C mit Pyridin umzusetzen scheiterte aufgrund der Unlöslichkeit des erhaltenen Materials.

Die Umsetzung von Monomer **40** und **42** zum PPV scheiterte, da an Stelle einer konzertierten 1,6-Eliminierung lediglich eine 1,2-Eliminierung in der Seitenkette stattfand. Dies führte zu Derivaten des Divinylbenzols. Es wurde angenommen, dass die 1,6-Eliminierung aufgrund des Verlustes der Aromatizität zu keinerlei Energiegewinn führt und die 1,2-Eliminierung somit bevorzugt abläuft. Abhilfe schaffen sollte eine zusätzliche Verzweigung in der Seitenkette.

Nach der Umsetzung von Monomer **44** unter „Standard-“, als auch unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ konnte dieses unverändert zurückgewonnen werden. Es wurde vermutet, dass aufgrund der Verzweigung – Neopentyl-Effekt – die Reaktivität des Monomers derart gering war, dass keinerlei Reaktion stattfand. Um die Reaktivität des Monomers zu erhöhen wurden an Stelle der Halogenen-Abgangsgruppen zwei weitere Monomere mit Silylethern und Tosylaten als Fluchtgruppen hergestellt.

Die Umsetzung von Monomer **46** führte unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hauptsächlich zu dem Alkohol **60** und einem Substitutionsprodukt aus Monomer und Base. Dies gab Grund zu der Annahme, dass die Nucleophilie der Base noch zu hoch sei. In einem Folgeschritt wurde daher LHMDs als Base eingesetzt. Diesmal erbrachte die Umsetzung lediglich den Alkohol **60**, wobei dieser während der Aufarbeitung aus dem zuvor nicht umgesetzten Monomer **46** entsteht.

Einzig die Umsetzung von Monomer **47** führte im Rahmen der Untersuchungen zu einem Gemisch, welches als Monomer **47** und ein Paracyclophan-Derivat identifiziert werden konnte. Es wird vermutet, dass durch Modifikation der Base, der Reaktionstemperatur und/ oder Reaktionszeit die Herstellung des Vinyl-MP-PPVs **45** auf diesem Weg doch noch möglich ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es zwar nicht trivial, aber auch nicht gänzlich unmöglich scheint mit Hilfe der Gilch-Methode ein an der Vinyl-Bindung substituiertes PPV herzustellen.

5.4 Verkürzung der Emissionswellenlänge durch Übertragung des Emissionszentrums auf laterale Substituenten

Bisher durchgeführte Untersuchungen beschäftigten sich mit der Verkürzung der Emissionswellenlänge durch substituentenbedingte Änderung der HOMO-/ LUMO-Lagen und durch die Verkürzung der effektiven Konjugationslänge mittels sterisch anspruchsvoller Substituenten in 2,3-Position des Aromaten oder Substituenten an der Vinyl-Bindung des PPVs. Zentrum nachfolgender Untersuchungen ist die Übertragung des Emissionszentrums auf einen lateral angebondenen Substituenten. Um als Emissionszentrum dienen zu können, muss die einzuführende Seitenkette ein konjugiertes π -Elektronensystem aufweisen.¹¹ Zum Einsatz kamen daher aus Aromaten bestehende dendritische Substituenten.⁸⁸ Aufgrund ihres räumlichen Anspruchs kommt es zu einer Verdrillung entlang der Polymerhauptkette. Die daraus resultierende verminderte Überlappung im π -Elektronensystem führt zu einer Verkürzung der effektiven Konjugationslänge.^{14,80,88} Im Extremfall können hierbei einzelne Monomereinheiten analog den „kleinen Molekülen“ als Emitter aufgefasst werden. Auf diese Weise sollte es möglich sein Grün- oder im Idealfall Blau-Emitter zu generieren.

Nachfolgend werden die Synthese und Charakterisierung solcher Materialien näher beleuchtet.

5.4.1 Polymerstrukturen

Gegenstand der Untersuchungen zur Verkürzung der Emissionswellenlänge von PPVs durch Übertragung des Emissionszentrums auf lateral angebondene Substituenten waren das literaturbekannte Poly[2-(1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-phenyl)-1,4-phenylen vinylen] (**64**) (Abbildung 5.45)⁸⁸ und das Poly[2-(1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-phenoxy)-1,4-phenylen vinylen] (**66**) (Abbildung 5.46). Im Verlauf der vorliegenden Arbeit werden diese Materialien als C48-PPV **64** und OC48-PPV **66** bezeichnet.

Nach Literaturangaben stellt das erstmals 2003 veröffentlichte C48-PPV **64** einen Blau-Emitter (476 nm) dar.⁸⁸ Es besteht aus einem verzweigten vier Aromaten-System, welches über eine C-C-Bindung an das Polymerrückgrad angebunden ist. Obwohl die Enden des dendritischen Systems löslichkeitsvermittelnde Substituenten tragen, soll das Material in Tetrahydrofuran, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan und 1,2-Dichlorbenzol nur mäßig löslich sein.⁸⁸

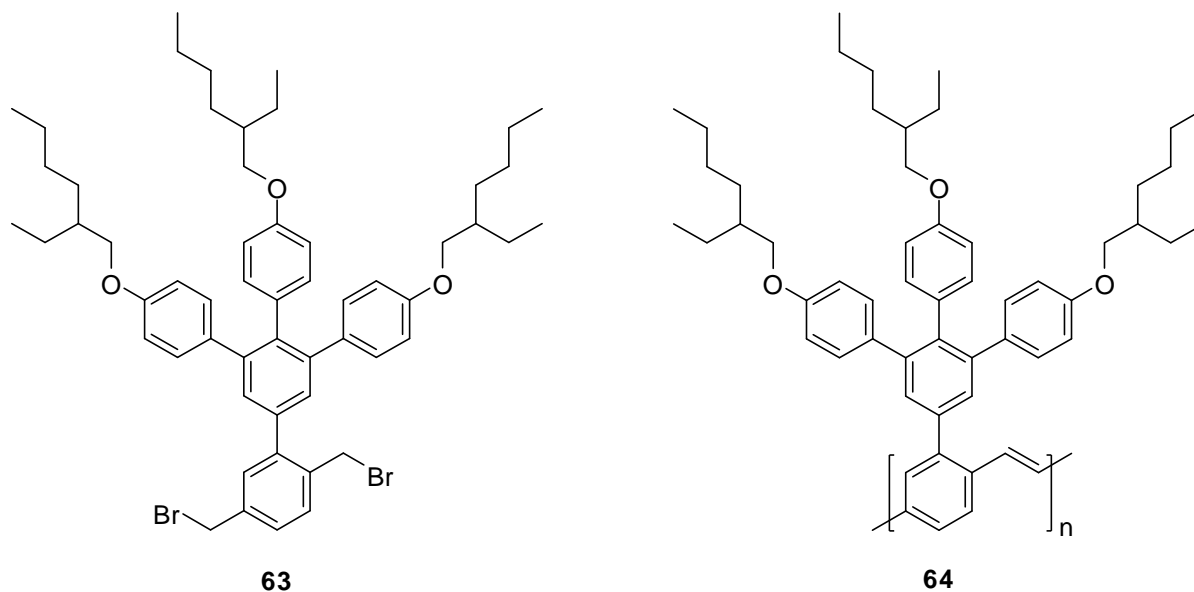


Abbildung 5.45 Struktur des Poly[2-(1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-phenyl)-1,4-phenylen vinylen]s (C48-PPV) (**64**) und des entsprechenden Monomers **63**.

Die in der Literatur angegebene Ausbeute für das C48-PPV **64** beträgt 48 % bei einem Molekulargewicht von $2.4 \cdot 10^4$ g/mol.⁸⁸

Die durchgeführten Untersuchungen in Kapitel 5.1 haben bestätigt, dass die direkte C-C-Anbindung lateraler Substituenten an das Polymerrückgrad zu einer Instabilität des Monomers führen kann. Verminderte Ausbeuten und niedrige Molekulargewichte waren die Folge.

Um den räumlichen Anspruch des lateralen Substituenten im C48-PPVs **64** durch etwas mehr Beweglichkeit zu minimieren, wurde für das OC48-PPV **66** eine Ether-Brücke zwischen Substituent und Polymerrückgrad eingeführt. Auf diese Weise sollte Monomer **65** stabilisiert werden und so bessere Ausbeuten und höhere Molekulargewichte liefern.

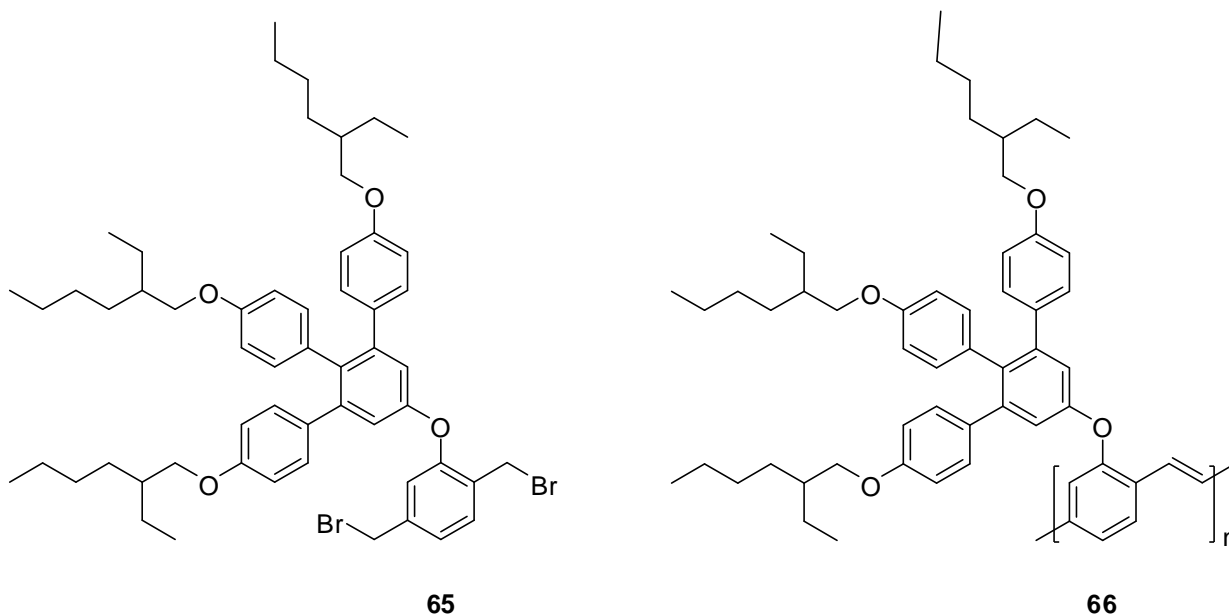


Abbildung 5.46 Struktur des Poly[2-(1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-phenoxy)-1,4-phenylene vinylen]s (OC48-PPV) (**66**) und des entsprechenden Monomers **65**.

Die in der Literatur vorgestellte Synthese von Monomer **63** war mit fünf Syntheseschritten und einer Gesamtausbeute über alle Reaktionsschritte von 1.7 % wenig erstrebenswert.⁸⁸ Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein anderer Syntheseweg beschrieben. Nachfolgend werden die Details der Monomersynthesen näher erläutert.

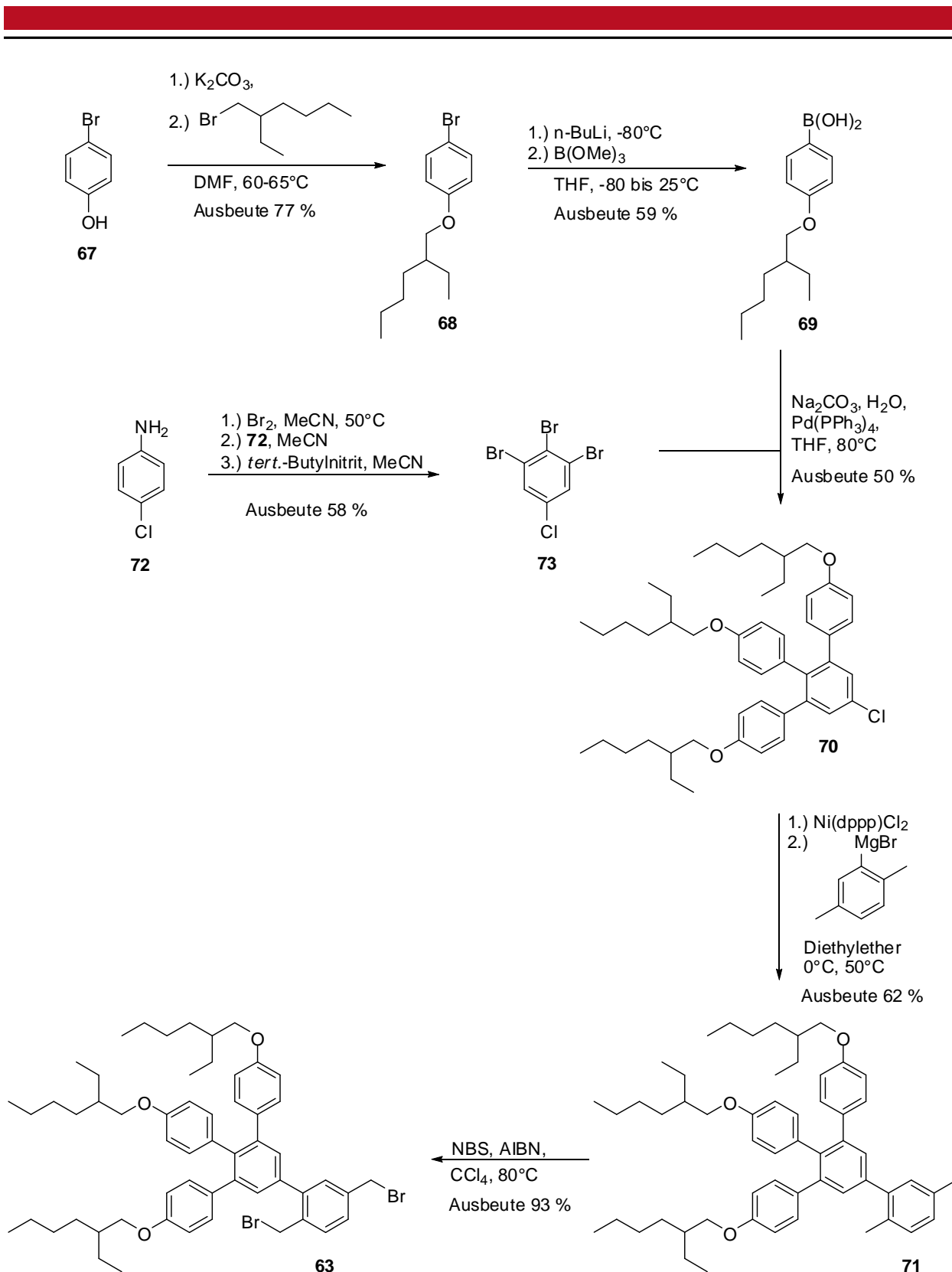
5.4.2 Synthese der Monomere 55 und 57

Monomer **63** wurde in der vorliegenden Arbeit über eine fünfstufige Synthese, ausgehend von 4-Bromphenol (**67**), hergestellt. Die erzielte Gesamtausbeute über alle Reaktionsschritte betrug in dieser Arbeit 13 % und lag gegenüber der literaturbekannten Syntheseroute bei gleicher Anzahl von Schritten um etwa 11 % höher (Schema 5.12).

Der erste Syntheseschritt bestand aus einer Williamson'schen Ethersynthese in *N,N*-Dimethylformamid.¹⁴⁵ Unter Einwirkung von Kaliumcarbonat als Base wurde das 4-Bromphenol (**67**) deprotoniert, bevor es durch Zugabe von 2-Ethylhexylbromid das gewünschte 1-Brom-4-(2'-ethylhexyloxy)benzol (**68**) lieferte. In einem zweiten Schritt wurde durch die Zugabe von *n*-Butyllithium über einen Halogenmetall-Austausch eine Lithiumorganyl erzeugt, das mit Trimethylborat die gewünschte 4-(2'-Ethylhexyloxy)-phenylboronsäure (**69**) lieferte.¹⁴⁵ Dann wurden die Boronsäure **69** und das 1,2,3-Tribrom-5-chlorbenzol (**73**), unter Verwendung eines Palladium-Katalysators, mittels Suzuki-Kupplung, zum gewünschten 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-chlorbenzol (**70**) verknüpft.¹⁴⁵

Das 1,2,3-Tribrom-5-chlorbenzol (**73**) wurde zuvor aus 4-Chloranilin (**72**) durch Bromierung, unter der Einwirkung von *tert.*-Butylnitrit, erhalten.¹⁴⁶

Im vierten Syntheseschritt wurde das Chlorid **70** mit 2,5-Dimethylphenylmagnesiumbromid, unter Verwendung eines Nickel-Katalysators, mittels Kumada-Kupplung, zum 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)-phenyl)-5-(2',5'-dimethylphenyl)benzol (**71**) verknüpft.¹¹⁶ Abschließend lieferte eine radikalische Bromierung der Verbindung **71** mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff, unter Verwendung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) als Radikalstarter, das gewünschte 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-bis(brommethyl)phenyl)benzol (**63**).⁸⁸

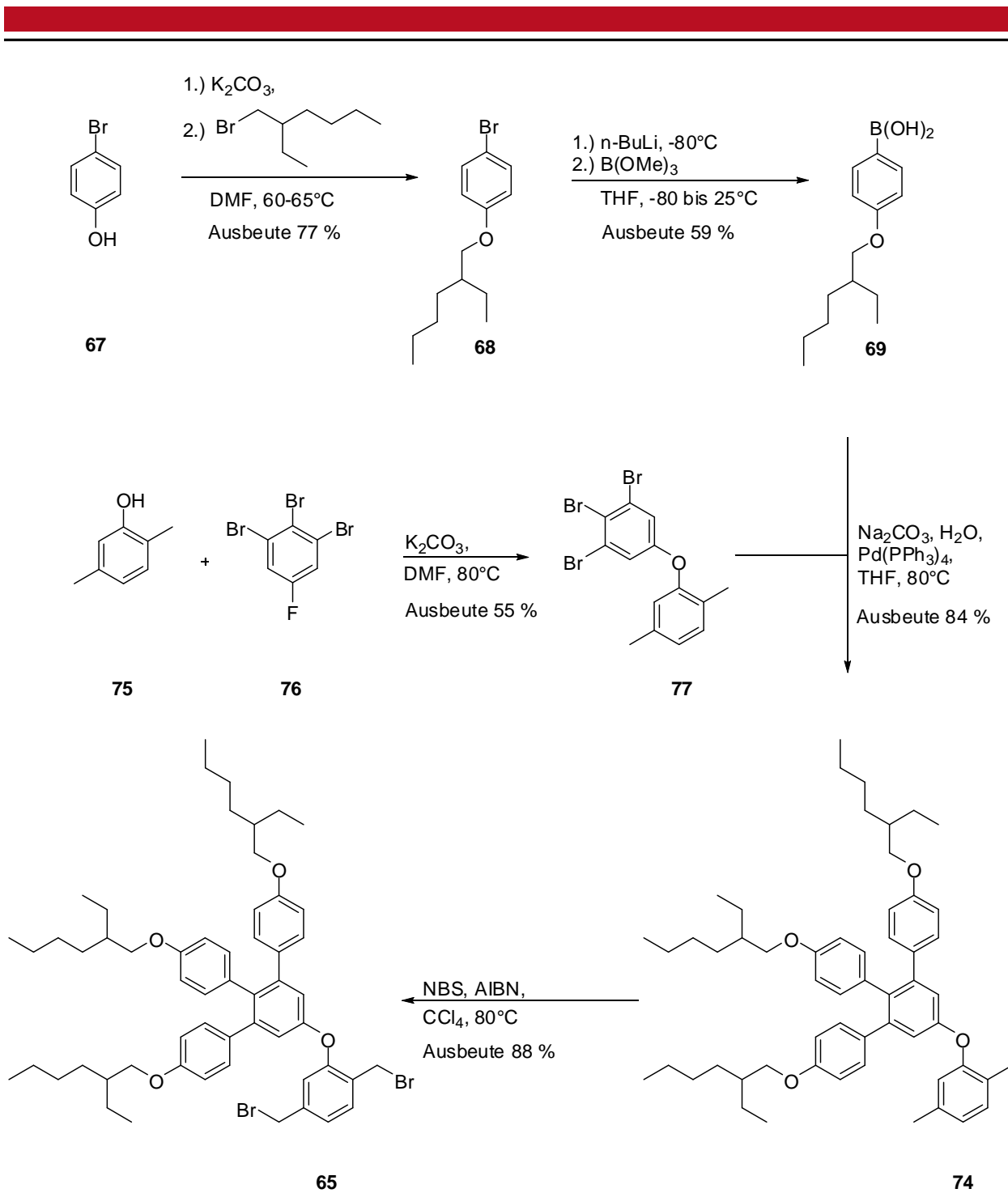


Schema 5.12 Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-bis(bromomethyl)phenyl)benzole (**63**).

Monomer **65** wurde über eine vierstufige Synthese ausgehend von 4-Bromphenol (**67**) hergestellt (Schema 5.13). Der erste Syntheseschritt bestand erneut aus einer Williamson'schen Ethersynthese in *N,N*-Dimethylformamid.¹⁴⁵ Unter Einwirkung von Kaliumcarbonat als Base wurde das 4-Bromphenol (**67**) deprotoniert, bevor es durch Zugabe von 2-Ethylhexylbromid das gewünschte 1-Brom-4-(2'-ethylhexyloxy)benzol (**68**) lieferte. In einem zweiten Schritt wurde durch die Zugabe von *n*-Butyllithium über einen Halogenmetall-Austausch eine Lithiumorganyl erzeugt, welche mit Trimethylborat die gewünschte 4-(2'-Ethylhexyloxy)-phenylboronsäure (**69**) lieferte.¹⁴⁵ Als nächstes wurden die Boronsäure **69** und das 1,2,3-Tribrom-5-(2',5'-dimethylphenoxy)benzol (**77**), unter Verwendung eines Palladium-Katalysators, mittels Suzuki-Kupplung zum gewünschten 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-dimethylphenoxy)benzol (**74**) verknüpft.¹⁴⁵

Das 1,2,3-Tribrom-5-(2',5'-dimethylphenoxy)benzol (**77**) wurde zuvor über eine weitere Williamson'sche Ethersynthese aus 1,2,3-Tribrom-5-fluorbenzol (**76**) und 2,5-Dimethylphenol (**75**) hergestellt.⁸⁸

Abschließend lieferte eine radikalische Bromierung der Verbindung **74** mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff, unter Verwendung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) als Radikalstarter, das gewünschte 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-bis(brommethyl)phenoxy)benzol (**65**).⁸⁸



Schema 5.13 Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-bis(bromomethyl)phenoxy)benzol (**65**).

5.4.3 Polymersynthese

Um die mit dendritischen Substituenten versehenen PPVs **64** und **66** hinsichtlich ihrer Emissionsfarbe und Eignung für Langzeituntersuchungen in OLEDs testen zu können, wurden die beiden Monomere **63** und **65** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ polymerisiert.

Während der Basenzugabe trat bei der Umsetzung des literaturbekannten Monomers **63** eine Rotfärbung auf, welche innerhalb weniger Sekunden zu einer grün-braun Färbung des Reaktionsgemischs führte. Die Ausbeute für das C48-PPV **64** betrug 13 %. Der Versuch das erhaltene Polymerpulver nach der Aufarbeitung zu lösen scheiterte. Eine Analyse der nach der Fällung des C48-PPVs **64** überstehenden methanolischen Lösung mittels NMR-Spektroskopie ergab, dass es sich hierbei um oligomeres Material handelt. Es wurde angenommen, dass das erhaltene C48-PPV **64** ein höheres Molekulargewichts als das in der Literatur beschriebene aufwies und daher nach der Aufarbeitung unlöslich war.⁸⁸ Auf eine eingehende Charakterisierung des Materials musste aus genannten Gründen verzichtet werden.

Bei der Umsetzung von Monomer **65** trat innerhalb weniger Sekunden eine Verfärbung der Reaktionsmischung ein, welche innerhalb von Minuten in eine intensiv türkis-grüne Färbung mündete (Abbildung 5.47). Das Reaktionsgemisch war homogen und das nach der Aufarbeitung erhaltene gelbe Polymerpulver in den für die Charakterisierung benötigten Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die Ausbeute für das OC48-PPV **66** betrug 37 %. Es ist anzunehmen, dass die geringe Ausbeute auf die sterische Hinderung durch den dendritischen Substituenten zurückzuführen ist.



Abbildung 5.47 Fotografie einer Lösung aus OC48-PPV **66** in THF ($c = 1 \text{ mg/mL}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Charakterisierung des OC48-PPV **66** näher erläutert.

5.4.4 Charakterisierung der Polymere

Die Untersuchung des unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ hergestellten OC48-PPVs **66** hinsichtlich Defektstrukturen und Verunreinigungen erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. In Abbildung 5.48 ist das ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) des erhaltenen Homopolymers **66** mit Signalzuordnung dargestellt. Indizien für Defektstrukturen lassen sich auch unter Zuhilfenahme der ^{13}C -NMR- und HSQC-Spektren nicht erkennen.

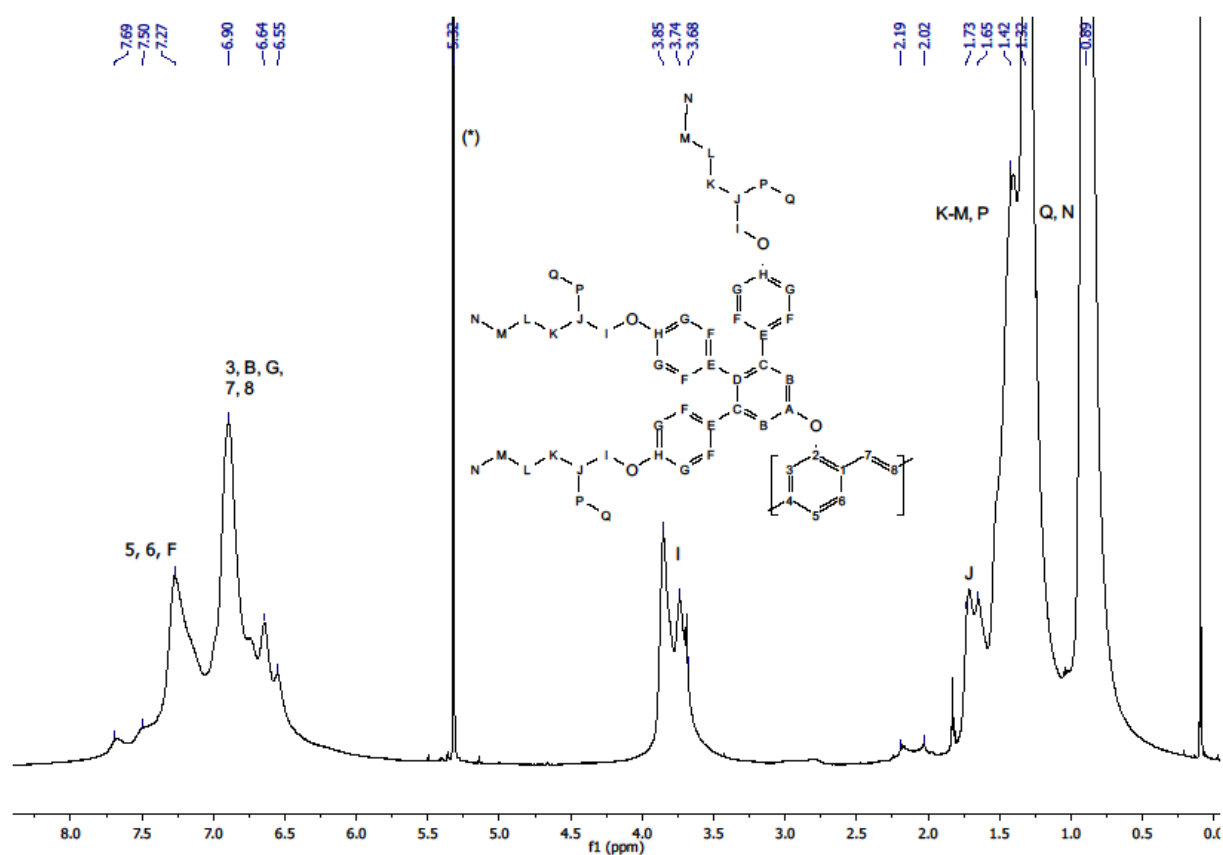
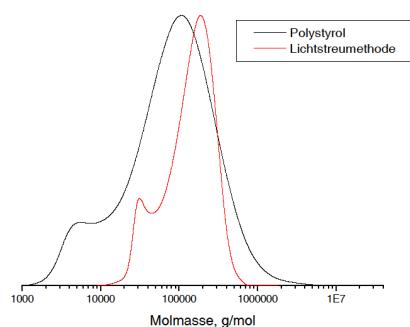


Abbildung 5.48 ^1H -NMR-Spektrum des OC48-Homopolymers **66** mit Signalzuordnung, aufgenommen in CD_2Cl_2 (*).

Die starke Verbreiterung der Protonensignale ließ vermuten, dass es sich bei dem OC48-PPV **66** um eine hochmolekulare Verbindung handelt. Dies konnte mittels GPC-Messungen bestätigt werden (Abbildung 5.49). Die Kalibrierung erfolgte einmal konventionell gegen Polystyrol-Standards (PS) und einmal wurde mit Hilfe der Lichtstreuungsmethode (LS) detektiert.

Das mittlere Molekulargewicht des Homopolymers **66** liegt bei $M_{w, \text{PS}} = 1.61 \cdot 10^5$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 5.7. Mittels der Lichtstreuungsmethode ergab sich ein mittleres Molekulargewicht von $M_{w, \text{LS}} = 1.33 \cdot 10^5$ g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 1.8.

Das unterschiedliche Ergebnis für die beiden Messungen ist, insbesondere im Hinblick auf die Polydispersität, auf die stäbchenartige Gestalt des OC48-PPVs **66** zurückzuführen. Bei einer gegebenen chromatographischen Peakbreite überstreicht ein stäbchenförmiges Material einen geringeren Molekulargewichtsbereich als ein knäueförmiges. Aus diesem Grund ist die mittels der Lichtstreuung bestimmte Polydispersität im Fall des OC48-PPVs **66** wesentlich geringer als die konventionell gegen Polystyrol gemessene.



Kalibrierung	M_n (in g/mol)	M_w (in g/mol)	PDI
Polystyrol (PS)	$2.85 \cdot 10^4$	$1.61 \cdot 10^5$	5.7
Lichtstreuung (LS)	$7.40 \cdot 10^4$	$1.33 \cdot 10^5$	1.8

Abbildung 5.49 GPC-Chromatogramm des OC48-Homopolymers **58**.

Mittels Cyclovoltammetrie folgte nun die Untersuchung des Redox-Verhaltens und die Abschätzung der HOMO/LUMO-Lagen. Das in Abbildung 5.50 gezeigte Cyclovoltammogramm des Homopolymers **66** weist auf einen quasi-reversiblen Verlauf der Reduktionsprozesse und einen irreversiblen Verlauf der Oxidationsprozesse hin. Dabei lässt sich weder in oxidativer noch in reduktiver Richtung ein elektrochromer Farbverlauf beobachten.

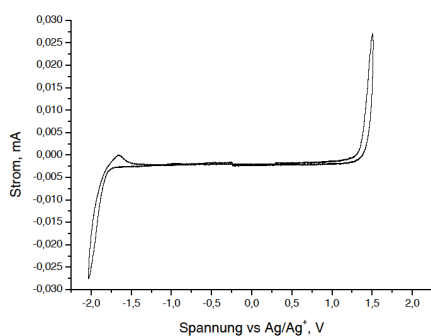


Abbildung 5.50 Cyclovoltammogramm eines OC48-Homopolymerfilms **66** auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu_4NBF_4 in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.

Die Auswertung der Onset-Potentiale ergibt für die Oxidation einen Wert von 1.36 V und für die Reduktion einen Wert von -2.07 V. Das HOMO-Niveau liegt somit bei etwa -5.8 eV, das LUMO-Niveau bei ungefähr -2.3 eV. Die daraus resultierende Bandlücke beträgt etwa 3.5 eV (354 nm). Dieser Wert erscheint im Hinblick auf die Halbleitereigenschaften des Materials als sehr groß, da

Materialien ab einer Bandlücke von etwa 4 eV als Isolatoren gelten. Für das OC48-PPV **66** bedeutet dies, dass es in einer OLED sehr hoher Betriebsspannungen bedarf, um zum einen die Ladungsträger in das Material zu injizieren und zum anderen die Ladungsträger durch das Material hindurchzubewegen.

Abbildung 5.51 zeigt nun das Elektrolumineszenzspektrum des Homopolymers **66**. Das Material lässt eine breite Emissionsbande erkennen, deren Maximum bei 547 nm liegt. Dies entspricht nicht wie erwartet blauer, sondern grüner Emission. An dieser Stelle ist anzunehmen, dass das Emissionszentrum im OC48-PPV **66** nicht auf den Substituenten übertragen wurde, sondern immer noch auf der Polymerhauptkette liegt. Der einzige Unterschied zwischen dem in der Literatur⁸⁸ beschriebenen C48-PPV **64**, welches in einer OLED angeblich blau emittieren soll und dem hier untersuchten OC48-PPV **66**, ist die Anbindung des Substituenten über eine Etherbrücke. Dies lässt den Schluss zu, dass für eine Übertragung des Emissionszentrums die Konjugation des π -Systems von der Polymerhauptkette zum Substituenten nicht unterbrochen werden darf.

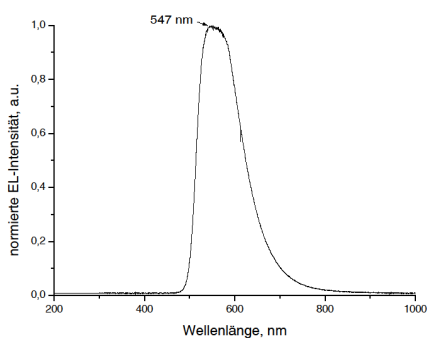


Abbildung 5.51 Elektrolumineszenzspektrum des OC48-Homopolymers **66**.

Basierend auf der Reinheit und dem hohen Molekulargewicht ist anzunehmen, dass das OC48-PPV **66** in einer OLED Lebensdauern von mehreren Stunden aufweist. Aufgrund der großen Bandlücke ist jedoch mit sehr hohen Betriebsspannungen zu rechnen.

Mit einer Lebensdauer von 22 Sekunden kann das Material diese Erwartung nicht erfüllen (Abbildung 5.52), hinsichtlich der Betriebsspannung wurden die Vermutungen jedoch bestätigt. Die Einschaltspannung für das OC48-PPV **66** beträgt im vorliegenden Fall über 25 Volt. Bisher wurden derart hohe Betriebsspannungen lediglich kurz vor dem Versagen PPV-basierter OLEDs gemessen.

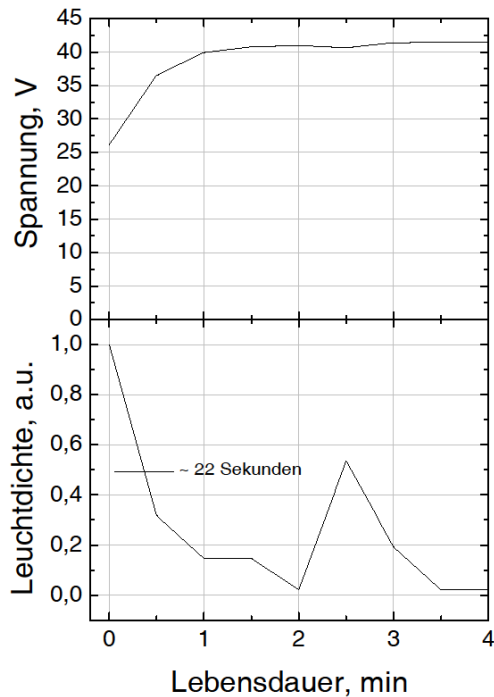


Abbildung 5.52 Lebensdauerermessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/OC48-Homopolymer **66**/Ca bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm^2 .

Diese Beobachtungen können zu einen auf die bereits zuvor genannten Gründe hinsichtlich der Leitungseigenschaften des Polymers und zum anderen auf sehr hohe Injektionsbarrieren zwischen Elektrodenmaterial und Polymer zurückgeführt werden. Die mittels Cyclovoltammetrie bestimmten HOMO-/ LUMO-Niveaus des OC48-PPVs **66** (Abbildung 5.50) lagen bei -5.8 eV und -2.3 eV . Die Austrittsarbeit von Kalzium beträgt -2.9 eV , dies entspricht einer Energiebarriere zwischen PPV und Elektrodenmaterial von etwa 0.6 eV .⁸⁷ Die Austrittsarbeit von ITO beträgt nach Literaturangaben⁸⁷ etwa -4.8 eV , die von PEDOT:PSS etwa 5.2 eV .¹⁴⁷ Die Energiebarriere beträgt hier ebenfalls 0.6 eV .

Um die für eine OLED aus dem OC48-PPV **66** benötigten Betriebsspannung zu senken ist es wichtig, die Leitungseigenschaften des Polymers entlang der Polymerhauptkette zu verbessern. Im vorliegenden Fall ist die wahrscheinlichste Ursache für die schlechten Leitungseigenschaften die starke Verdrillung entlang der Polymerhauptkette. Diese wird durch den räumlichen Anspruch des dendritischen Substituenten verursacht. Ein möglicher Lösungsansatz wäre an dieser Stelle das Anbringen eines Spacers, beispielsweise eines Biphenyls, zwischen Substituent und Polymerrückgrad. Auf diese Weise bliebe die Konjugation erhalten, der Substituent wäre allerdings nicht direkt an die Polymerkette angebunden. Weiterhin wäre es sinnvoll, aufgrund der hohen Injektionsbarrieren zusätzliche Zwischenschichten in die OLED einzubringen.

Ob die genannten Maßnahmen jedoch zu blauer Emission und längeren Lebensdauern in der OLED führend würden, bleibt zu testen.

5.4.5 Fazit

Im Rahmen der Untersuchungen zur Verkürzung der Emissionswellenlänge von PPVs durch Übertragung des Emissionszentrums auf lateral angebundene Substituenten gelang die Synthese zweier Polymere.

Die Umsetzung des literaturbekannten Monomers **63** unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ führte zu einem Material das hingegen Literaturangaben⁸⁸ vollkommen unlöslich war. Es wurde angenommen, dass das in dieser Arbeit hergestellte Material einen höheren Polymerisationsgrad aufwies, was zu seiner Unlöslichkeit beitrug.

Die Umsetzung von Monomer **65** führte unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ zu einem defektfreien, hochmolekularen Material (Abbildung 5.49) bei einer Ausbeute von 37 %. Die geringe Ausbeute wurde an dieser Stelle auf die sterische Hinderung durch den dendritischen Substituenten zurückgeführt. In der OLED zeigt das Material, hingegen der Erwartungen, lediglich grüne Emission (547 nm) (Abbildung 5.51) und eine Lebensdauer von 22 Sekunden (Abbildung 5.52). Eine Betrachtung der Bandlücke ließ vermuten, dass die Betriebsspannung für eine OLED aus PPV **66** sehr hoch sein würde, dies bestätigte sich im Bauteil. Um die benötigten Betriebsspannungen zu senken wäre es zum einen sinnvoll die Leitungseigenschaften des PPVs **66** zu verbessern. Sofern die geringe Leitfähigkeit auf die starke Verdrillung entlang der Polymerhauptkette, hervorgerufen durch den räumlich anspruchsvollen Substituenten, zurückzuführen ist, könnte diese mittels eines Spacers zwischen Polymerrückgrad und lateralem Substituenten minimiert werden. Zum anderen wäre es sinnvoll die Injektionsbarrieren im Bauteil durch das Einbringen von Zwischenschichten zu minimieren. Durch die genannten Maßnahmen sollte eine Optimierung der Bauteileigenschaften möglich sein.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das Konzept der Übertragung des Emissionszentrums auf den lateralen Substituenten einige unvorhergesehene Schwierigkeiten birgt, diese jedoch durch die genannten Maßnahmen lösbar sein sollten.

6 Alterung von Gilch-PPVs in organischen LEDs

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die Herstellung polymerbasierter organischer LEDs aus Lösung kostengünstiger als die Herstellung von SMOLEDs mit Hilfe von Aufdampfverfahren.¹¹ POLEDs weisen jedoch schlechtere Bauteileigenschaften, wie beispielsweise geringere Farbstabilität, Effizienz und Lebensdauer auf.¹¹ Um POLEDs für den kommerziellen Einsatz interessanter zu machen, müssen Verlust und Ermüdungsphänomene innerhalb des Bauteils genauer erforscht und beseitigt werden. Nur auf diesem Wege ist es möglich, die Stabilität und Lebensdauer polymerbasierter OLEDs systematisch zu verbessern.

So wurde in dieser Arbeit der zeitabhängige Verlauf der Elektrolumineszenz einer OLED bestehend aus ITO/PEDOT:PSS/OC3C8-PPV 7/Ca verfolgt. In Abbildung 6.1 befindet sich auf der linken Seite das Elektrolumineszenzspektrum einer OLED im frischen Zustand und nach einer Betriebsdauer von 46 Stunden. Es ist klar erkennbar, dass die absolute Intensität der Elektrolumineszenz durch den Betrieb des Bauteils abnimmt. Während die EL-Intensität zu Beginn bei etwa 1.9 Einheiten lag, nimmt sie innerhalb von 46 Stunden auf etwa 1.4 Einheiten ab. Dies entspricht einer Intensitätsabnahme von etwa 26 %.

Auf der rechten Seite von Abbildung 6.1 sind die gleichen Elektrolumineszenzspektren zu sehen, ihre Intensität ist hier allerdings in beiden Fällen auf Eins normiert worden. Dabei zeigt sich, dass die Emissionsbande, welche ein Maximum bei 590 nm besitzt, mit fortschreitender Betriebsdauer an Intensität verliert. Je stärker die Intensität dieser Emissionsbande während des Betriebs abnimmt, umso rötlicher erscheint das ausgesendete Licht der OLED im Farben-Gesamteindruck.

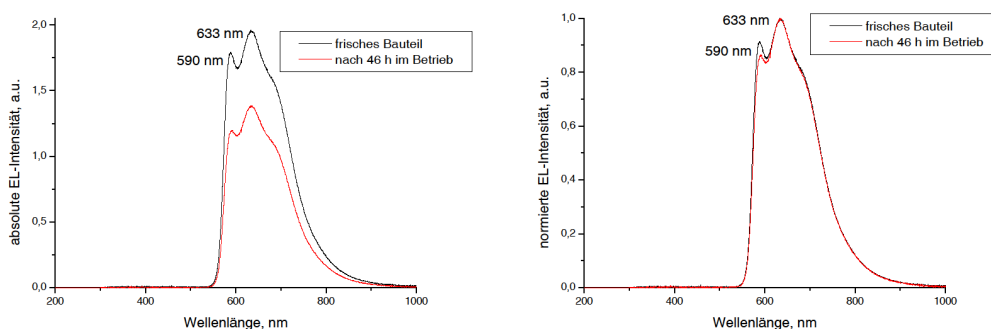


Abbildung 6.1 Elektrolumineszenzspektrum des OC3C8-PPVs 7 zu unterschiedliche Zeiten des Bauteilbetriebs bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm^2 . Links: Auftragung der absoluten EL-Intensität gegen die Wellenlänge; Rechts: Auftragung der normierten EL-Intensität gegen die Wellenlänge.

Um der Aufklärung des Phänomens, welches sich hinter der beobachteten Alterung in der OLED verbirgt, ein Stück näher zu kommen, wurden nachfolgend unter anderem Differentialkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) Messungen an zwei unterschiedlichen OC3C8-PPVs **7** durchgeführt. Es bestand Grund zu der Annahme, dass auf diese Weise geklärt werden könnte, was zu dem Intensitätsverlust für bestimmte Chromophore im Elektrolumineszenzspektrum des OC3C8-PPVs **7** führt.

Es existierte die Vorstellung, dass es durch den Betrieb des Bauteils und die dabei freiwerdende Wärme zu einem Erweichen des Polymerfilms käme, welche die Neuordnung der Polymerketten ermöglicht und so zur Bildung energetisch günstiger Strukturen beiträgt. Durch die Neuordnung der Polymerketten und ihrer lateralen Substituenten käme es so zu einer Abnahme der Anzahl energetisch höher liegender Chromophore, was wiederum zum Intensitätsverlust ebendieser im EL-Spektrum der OLED führt.⁹⁴

Für die Untersuchung des OC3C8-PPVs **7** mittels Differentialkalorimetrie wurde das folgende Temperaturprogramm verwendet. Die Polymerprobe wurde von 25 °C auf 180 °C mit einer Heizrate von 10 °C/ Minute erhitzt und für 2 Minuten isotherm bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Probe von 180 °C auf 25 °C mit einer Kühlrate von 10 °C/ Minute abgekühlt und erneut für 2 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Um die thermische Vorgeschichte der Polymerprobe zu löschen, wurde ein zweiter Zyklus angeschlossen, der den Bedingungen des ersten Zyklus entsprach. Die für den zweiten Heizzyklus beobachteten Übergänge zweier OC3C8-PPVs **7**, die sich lediglich in ihrem Molekulargewicht unterschieden, sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

Auf der linken Seite der Abbildung wurde ein OC3C8-PPV **7** mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_w = 5.1 \cdot 10^5$ g/mol und einem Polydispersitätsindex von 3.5 untersucht. Dabei konnte ein Phasenübergang mit einer spezifischen Wärmekapazität von 0.05 J/gK bei einer Temperatur von 96.12 °C beobachtet werden. Im Weiteren wurden für das Material keinerlei Schmelz- oder Kristallisationssignal beobachtet. Auf der rechten Seite der Abbildung 6.2 wurde ein OC3C8-PPV **7** mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_w = 1.2 \cdot 10^6$ g/mol und einer Polydispersität von 3.6 untersucht. Diesmal lag der beobachtete Übergang bei einer Temperatur von 108.52 °C und besaß eine spezifische Wärmekapazität von 0.04 J/gK. Auch an dieser Stelle konnten keinerlei Schmelz- oder Kristallisationssignale beobachtet werden.

Da die beiden beobachteten Phasenübergänge mit einer spezifischen Wärmekapazität von 0.05 J/gK und 0.04 J/gK sehr schwach waren, stellte sich an dieser Stelle die Frage, ob es sich bei den beobachteten Übergängen tatsächlich um einen Glasübergang im Material handelt.

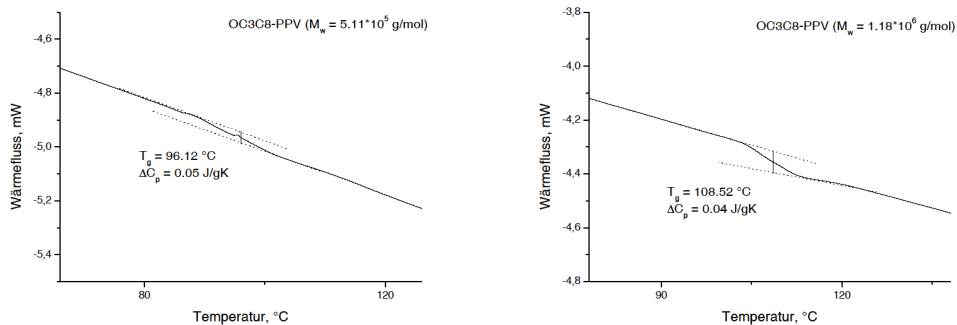


Abbildung 6.2 Ausschnitt aus einer DSC-Kurve des OC3C8-PPVs **7**. Links: Phasenübergang im OC3C8-PPV **7** ($M_w = 5.11 \cdot 10^5$ g/mol; PDI = 3.5); Rechts: Phasenübergang im OC3C8-PPV **7** ($M_w = 1.18 \cdot 10^6$ g/mol; PDI = 3.6).

Auch in der Literatur finden sich an dieser Stelle widersprüchliche Angaben bezüglich beobachteter Übergänge, welche allgemein als Glasübergang interpretiert werden.^{91,148-154} So liegen die für das OC1C10-PPV literaturbeobachteten Glasübergangstemperaturen im Bereich zwischen 12 °C und 80 °C.¹⁴⁸⁻¹⁵² Auch für das MEH-PPV lassen sich Glasübergangstemperaturen von 57 °C bis 216 °C finden.^{91,153,154}

Sofern es sich bei den für die OC3C8-PPVs **7** beobachteten Phasenübergängen tatsächlich um Glasübergänge handelt, müsste das Material, wenn es auf die entsprechende Temperatur erwärmt wird weich werden und sich dehnen lassen. Der Versuch die beiden Polymere auf die entsprechende Temperatur zu bringen und dann vorsichtig zu dehnen scheiterte. Die Polymerfilme rissen schon bei leichter Anspannung.

An dieser Stelle war es nicht möglich sich der Aufklärung des Phänomens, welches sich hinter der beobachteten Alterung in der OLED verbirgt, weiter zu nähern. Es bleibt daher offen, welche Einflüsse tatsächlich einen relevanten Beitrag zur Ermüdung polymerbasierten Leuchtdioden leisten.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliederte sich in zwei Abschnitte.

So behandelte der erste Abschnitt die chemische Optimierung rot-orange emittierender PPVs, die unter Verwendung der Gilch-Methode hergestellt wurden. Ziel war es, die Materialien hinsichtlich Effizienz und Lebensdauer in organischen Leuchtdioden zu verbessern. Dabei galt es vor allem herauszufinden welche Reaktionsbedingungen möglichst defektfreie PPVs liefern. Um der Beantwortung dieser Frage nachgehen zu können, wurden zunächst ^{13}C -markierte Monomere mittels eines Standardverfahrens für die Gilch-Reaktion umgesetzt. Das resultierende PPV wurde anschließend mit Hilfe von NMR-Spektroskopie hinsichtlich seiner Defekte und Verunreinigungen untersucht. Eine wichtige Rolle bei der chemischen Optimierung von Gilch-PPVs spielten Halogen-Defekte. Um ein möglichst halogenfreies Polymer zu erhalten, wurde die optimale Reaktionszeit auf 72 Stunden bei einer Temperatur von 45 °C festgelegt. Unter diesen Bedingungen hergestellte PPVs zeigten in einer OLED höhere Effizienzen und Lebensdauern gegenüber OLEDs aus bisher im Arbeitskreis hergestellten und kommerziell erworbenen PPVs.

Der zweite Abschnitt beschäftigte sich mit der Herstellung von Gilch-PPVs, deren Emissionswellenlänge in den deutlich kürzerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben war. Mit Hilfe dieser Materialien sollten Langzeituntersuchungen zu Ermüdungsphänomenen in organischen Leuchtdioden möglich gemacht werden. Das Idealziel der Untersuchungen war die Herstellung eines PPVs, welches sich durch eine möglichst stark in Richtung blauer Farbe verschobene Emission und eine lange Lebensdauer in organischen Leuchtdioden auszeichnete. Um die Frage zu beantworten, mit welchen Mitteln die Emissionswellenlänge am effizientesten und am zuverlässigsten in den kürzerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben werden kann und welche Auswirkungen dies auf die Beschaffenheit des resultierenden PPVs in der Leuchtdiode hat, wurden mehrere unterschiedliche Konzepte verfolgt.

Als erstes wurde der Einfluss einer substituentenbedingten Veränderung der HOMO-/ LUMO-Lagen auf die PPVs und ihre Beschaffenheit in der OLED getestet. Dabei zeigte sich, dass mit Hilfe dieses Konzepts zuverlässig langlebige PPVs hergestellt werden können, deren Emission bis in den grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums reicht. Je nach Art des verwendeten Substituenten kann es während der Polymerisation zu Schwierigkeiten kommen, die jedoch durch Anpassung der Reaktionsbedingungen leicht zu beheben sind.

Im weiteren Verlauf wurde der Einfluss sterisch anspruchsvoller *ortho*-Substitution auf die PPVs und deren Beschaffenheit in der OLED getestet. Dabei führt die durch das Substitutionsmuster hervorgerufene Verdrillung im Polymerrückgrad zu dieser hypsochromen Verschiebung der Emission. Die auf diesem Wege hergestellten PPVs waren alle Grün-Emitter, wiesen jedoch mit maximal 7 Stunden relativ kurze Lebensdauern auf. Im Rahmen der Untersuchungen wurde dies auf eine morphologiebedingte Anfälligkeit der Polymere gegenüber Photooxidation während des Bauteilbetriebs zurückgeführt. Ob mit Hilfe dieser Materialien Langzeituntersuchungen zu Ermüdungsphänomenen in organischen Leuchtdioden aufgrund der geringen Lebensdauer durchgeführt werden können, bleibt zu klären.

Als nächstes sollte der Einfluss von Substituenten, welche an der Vinylbindung angebracht wurden, auf die PPVs und ihre Beschaffenheit in der OLED getestet werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen ergaben sich beinahe unüberwindbare Schwierigkeiten hinsichtlich der Polymersynthese. Die Umsetzung von Monomeren, welche ein Gilch-typisches Substitutionsmuster der Halogene aufwiesen, führte im besten Fall zu oligomeren Material, meist jedoch zu unerwünschten Eliminierungsprodukten. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Monomere mit anderen Abgangsgruppen hergestellt. Vielversprechend ist an dieser Stelle die Verwendung von Monomeren mit Tosylat-Fluchtgruppen.

Abschließend wurde der Einfluss der Übertragung des Emissionszentrums auf einen lateralen Substituenten auf die PPVs und ihre Beschaffenheit in der OLED getestet. Im Rahmen dieser Untersuchung war es möglich, ein grün emittierendes PPV herzustellen. Aufgrund des räumlichen Anspruchs der verwendeten Substituenten ergaben sich jedoch mehrere Schwierigkeiten. Hinsichtlich der Polymersynthese ist für diese Materialien mit geringen Ausbeuten zu rechnen. Bezüglich der Bauteile muss mit großen Injektionsbarrieren, hohen Betriebsspannungen und kurzen Lebensdauern gerechnet werden. Daher sind diese Materialien unter den derzeitigen Bedingungen für Langzeituntersuchungen zu Ermüdungsphänomenen in organischen Leuchtdioden nicht geeignet.

Abschließend ist zu sagen, dass das Ziel die Lebensdauer einer OLED durch chemische Optimierung der Materialien zu erhöhen, zum Erfolg geführt hat. Die in dieser Arbeit herausgearbeiteten Synthesebedingungen liefern sehr reine und defektarme PPVs.

Das Idealziel der Herstellung eines langlebigen blau emittierenden PPVs mit Hilfe der Gilch-Methode wurde nicht erreicht. Unter Anwendung unterschiedlicher Konzepte zur Verkürzung der Emissionswellenlänge konnten lediglich PPV hergestellt werden, deren Emission im grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums anzusiedeln war. Dennoch bieten einige der hergestellten Materialien die Möglichkeit für erste morphologische Langzeituntersuchungen.

8 Experimenteller Teil

Lösungsmittel und Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden über die Anbieter *Acros Organics*, *Fisher-Scientific*, *Sigma-Aldrich* und *Merck KGaA* bezogen und sofern nicht anders erwähnt ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die absoluten Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Toluol und Diethylether wurden über Natrium unter Stickstoffatmosphäre mit Benzophenon als Indikator getrocknet. Alle weiteren verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden als wasserfreie, über Molekularsieb gelagerte Lösungsmittel, über *Acros Organics* bezogen. Isotopen-markierte Chemikalien wurden über die Firma *Medical Isotopes Inc.* bezogen. Die deuterierten Lösungsmittel – CDCl_3 , CD_2Cl_2 , THF-d_8 – wurden über die NMR-Abteilung der TU-Darmstadt bezogen.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Sämtliche Spektren wurden auf den Geräten DRX 300 und DRX 500 der Firma *Bruker BioSpin GmbH* aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit Hilfe der Software *MestReNova* der Firma *Mestrelab Research*. Das Lösungsmittel und die Messfrequenz sind für die jeweiligen spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die Messungen wurden, soweit nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm für ^1H -Spektren tieffeldverschoben zu Tetramethylsilan (TMS) und für ^{13}C -Spektren tieffeldverschoben zu dem jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmittel, als internen Standard. Die ^{13}C -Messungen der Polymere wurden bei Raumtemperatur und 125 MHz mit einer Scanzahl von 12 000 durchgeführt. Entsprechende Polymerlösungen enthielten 10 mg Polymer pro 0.6 mL deuteriertem Dichlormethan.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Sämtliche Messungen wurden mit einer Polymerkonzentration von 1.0 mg/mL durchgeführt. Als Eluent diente Tetrahydrofuran, mit Toluol als internem Standard. Die Kalibration für alle Messungen erfolgte mit Polystyrolstandards niedriger Polydispersität der Firma *PSS*. Der Fluss wurde konstant bei 1 mL/min gehalten. Die Messungen erfolgten an einem Säulensatz der Firma *PSS* (SDV 1.000.000, SDV 100.000 und SDV 1.000). Die Detektion erfolgte mit einem Waters UV 486, im späteren Verlauf mit einem Waters Lambda Max 461 UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm und einem Agilent 1260 RID. Messungen mit Hilfe der Lichtstreuung erfolgten an einem PSS SLD 700.

Cyclovoltammetrie (CV)

Sämtliche Messungen wurden mit dem Multi-Potentiostaten VMP2 der Firma *Princeton Applied Research* durchgeführt. Die Aufzeichnung der Messkurven erfolgte über einen Personal Computer mit der Software EC-lab v6.81. Die erhaltenen Ergebnisse wurden zur Auswertung in das Programm Origin 8 Pro exportiert. Die verwendete Messzelle bestand aus einem 50 mL Fünfhalskolben mit Normschliffen (14.5) und einem Drei-Elektroden-System. Als polarisierbare Arbeitselektrode (AE) wurde eine Glaskohlenstoffelektrode (Durchmesser 5 mm), als Gegenelektrode (GE) ein Platindraht und als nicht polarisierbare Referenzelektrode (RE) eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Alle Messungen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in trockenem, entgastem Acetonitril unter Verwendung von Tetrabutylammonium tetrafluoroborat (TBABF₄) als Leitsalz ($c = 0.1 \text{ mol/L}$) durchgeführt. Die zu vermessenden Polymerfilme wurden aus Lösung (3.3 mg/mL THF), mit Hilfe einer Mikroliterspritze, auf die Arbeitselektrode aufgebracht. Alle Messungen wurden auf Ferrocen als Standard kalibriert. Die Berechnung der HOMO- und LUMO-Niveaus erfolgte über die Gleichung für das Ionisationspotential I_p (Oxidation) und die Gleichung für die Ionenaftinität E_a (Reduktion).¹²¹

$$I_p = HOMO = (E_{onset,ox} + 4,4) eV$$

$$E_a = LUMO = (E_{onset,red} + 4,4) eV$$

Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation mit Flugzeitanalysator (MALDI-TOF)

Die Spektren wurden mit dem MALDI-ToF-Massenspektrometer Axima ToF² MALDI der Firma *Shimadzu Biotech* aufgenommen. Als Matrix diente Dithranol in Dioxan (10 mg/mL) und als Kalibrierstandard Polyethylenglycol. Für die Messung wurden 4 mg der Probe mit 1 mL der Matrixlösung vermischt. Die Aufnahme und Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software MALDI-MS der Firma *Shimadzu Biotech*.

Differentialkalorimetrie (DSC)

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgte mit Hilfe der DSC1 der Firma *Mettler-Toledo*. Die Erstellung des Temperaturprogramms sowie die Aufnahme und Auswertung der Messdaten erfolgte mit Hilfe der Software STARe 10.0 der Firma *Mettler-Toledo*.

Elektrolumineszenz-Spektroskopie (EL)

Sämtliche Elektrolumineszenz-Spektren wurden unter inerter Atmosphäre an dem faseroptischen Miniaturspektrometer USB4000 der Firma *Ocean Optics* aufgenommen. Mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel wurden absolute Intensitäten bestimmt.

Herstellung organischen Leuchtdioden

Pro verwendetem Glassubstrat, der Fläche 18 mm x 25 mm, wurden vier Bauteile mit einer aktiven Fläche von 10 mm² hergestellt. Hierfür wurden die von der Firma *VisionTek Systems Ltd.* bezogenen ITO-Floatglas-Substrate photolithografisch strukturiert, bevor sie mittels eines fünfstufigen Verfahrens gereinigt wurden.

Schritt 1: Abspülen des Substrates mit deionisiertem Wasser.

Schritt 2: 15-minütige Reinigung des Substrates mit einer 5 %igen Deconex-Lösung in deionisiertem Wasser bei 60 °C im Ultraschallbad.

Schritt 3: Abspülen des Substrates mit deionisiertem Wasser und Trocknen unter Stickstoffstrom.

Schritt 4: Reinigung des Substrates im Ultraschallbad mit hochreinem Aceton bei Raumtemperatur.

Schritt 5: Trocknen des Substrates im Stickstoffstrom.

Schritt 6: 15-minütige Ozonisierung des Substrates in einem UV-Ozon-Photoreaktor der Firma *Ultra-Violet Products Ltd.*

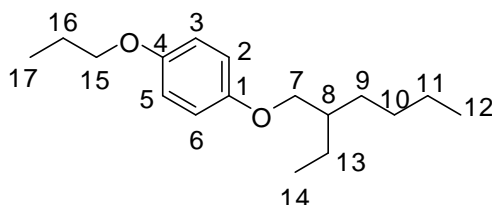
Nach der Reinigung wurde mittels Aufschleudern eine etwa 30 nm dicke Schicht PEDOT:PSS aus wässriger Dispersion (Baytron P VP AI 4083 Dispersion der Firma *H. C. Starck GmbH*) auf das ITO-Floatglas-Substrat aufgebracht. Diese Schicht wurde anschließend für fünf Minuten bei 110 °C getrocknet, bevor das Substrat zur weiteren Beschichtung in eine Glove-box eingebracht wurde. In der Glove-box wurde mittels Aufschleudern eine etwa 130 nm dicke Schicht des entsprechenden PPVs aus Toluol (~ 8 mg/mL) aufgebracht und für fünf Minuten bei 130 °C getrocknet. Nach dem Aufbringen der Polymerschicht wurde mittels physikalischer Gasphasenabscheidung bei einem Druck von 10⁻⁶ mbar die Kalzium-Kathode in einer Vakuum-Beschichtungsanlage der Firma *Oerlikon Leybold Vacuum* aufgedampft. Die gewünschte Form der Elektrode wurde mit Hilfe einer Schattenmaske erzielt. Um die etwa 20 nm dicke Kalzium-Elektrode vor Luft und Feuchtigkeit zu schützen, wurde in derselben Apparatur eine etwa 100 nm dicke Aluminium-Schicht aufgedampft. Die Kontaktierung des fertigen Bauteils erfolgte über die Elektrodenmaterialien mittels Messspitzen aus Gold.

Lebensdauermessungen

Die elektrische Ermüdung der Beuteile fand bei konstanter Stromdichte und Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre in einer Glove-box statt. Der verwendete Messplatz bietet Raum für sechs Glassubstrate mit insgesamt 24 Dioden, die gleichzeitig ermüdet und im Dauerbetrieb getestet werden können. Mittels 24 getrennt steuerbarer Stromquellen wurde an jede Diode eine konstante Stromdichte von 50 mA/cm^2 angelegt. Der Verlauf der angelegten Spannung kann zeitabhängig aufgezeichnet werden. Der Photostrom als Maß der zeitabhängigen Leuchtdichte wurde mit Hilfe von Silizium-Photodioden, unterhalb der Leuchtdiode angebracht, vermessen. Eine Aufzeichnung von Photostrom und Spannung erfolgte innerhalb der ersten beiden Stunden der Aktivität der Diode alle 30 Sekunden und nach zwei Stunden alle 120 Sekunden. Um die erhaltenen Lebensdauerkurven besser vergleichen zu können, wurden in den Diagrammen die Lichtemissionen auf den Anfangswert normiert.

8.1 Monomersynthesen

8.1.1 Synthese von 1-(2'-Ethylhexyloxy)-4-propoxybenol (11)

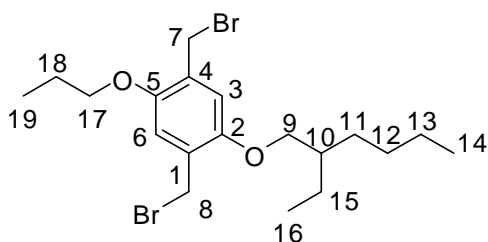


Für die Synthese von **11** werden in einem 250 mL Dreihalskolben 20.0 g (131 mmol, 1 Äq.) 4-Propoxyphenol **10**, 8.0 g (143 mmol, 1.1 Äq.) Kaliumhydroxid und 2.0 g (13 mmol, 0.1 Äq.) Natriumiodid unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend wird über einen Tropftrichter 50 mL sorgfältig entgastes Ethanol zugegeben und für 1 Stunde bei 60 °C gerührt. Danach werden 26.5 g (138 mmol, 1.05 Äq.) 2-Ethylhexylbromid langsam zugetropft und der Ansatz über Nacht bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit Natronlauge (150 mL, 10 %) versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wird mit n-Hexan (3 x 150 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Natriumsulfat im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp: 156 °C bei 0.3 mbar). Es werden 22.4 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 65 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 6.74 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 3.79 (d, 2H, H-15), 3.71 (d, 2H, H-7), 1.73-1.66 (m, 2H, H-16), 1.65-1.58 (m, 1H, H-8), 1.47-1.22 (m, 8H, H-9, -10, -11, -13), 0.94 (t, 3H, H-17), 0.83 (t, 6H, H-12, -14).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 153.53 (C-4), 153.14 (C-1), 115.39 (C-2, -3, -5, -6), 71.21 (C-7), 70.19 (C-15), 39.48 (C-8), 30.54 (C-9), 29.10 (C-10), 23.87 (C-13), 23.06 (C-11), 22.70 (C-16), 14.07 (C-12), 11.09 (C-14), 10.51 (C-17).

8.1.2 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzol (**6**)

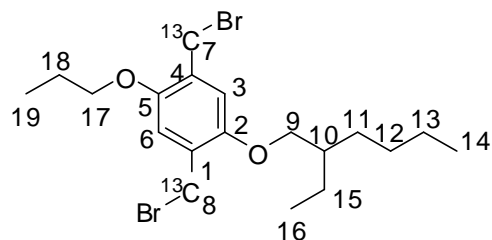


Für die Synthese von **6** werden in einem 250 mL Zweihalskolben 12.0 g (399 mmol, 4.7 Äq.) Paraformaldehyd mit 22.4 g (85 mmol, 1Äq.) 1-(2'-Ethylhexyloxy)-4-propoxybenzol (**11**), 40 mL Eisessig und 40 mL Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (~ 5.7 M) versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt und mit Chloroform (200 mL) versetzt. Die organische Phase wird nun mit Wasser (2 x 150 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 150 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus n-Hexan umkristallisiert. Es werden 27.6 g eines farblosen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 72 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 6.77 (s, 2H, H-3, -6), 4.45 (d, 4H, H-7, -8), 3.88 (t, 2H, H-17), 3.80 (d, 2H, H-9), 1.81-1.71 (m, 2H, H-18), 1.71-1.61 (m, 1H, H-10), 1.53-1.34 (m, 4H, H-11, -15), 1.29-1.23 (m, 4H, H-12, -13), 1.00 (t, 3H, H-19), 0.85 (t, 6H, H-14, -16).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 150.81 (C-2), 150.55 (C-5), 127.52 (C-1), 127.42 (C-4), 114.73 (C-3), 114.21 (C-6), 70.94 (C-9), 70.56 (C-17), 39.61 (C-10), 30.64 (C-11), 29.11 (C-12), 28.75 (C-8), 28.65 (C-7), 24.03 (C-15), 23.04 (C-18), 22.72 (C-13), 14.08 (C-14), 11.24 (C-16), 10.67 (C-19).

8.1.3 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzol -¹³C-markiert (6b)

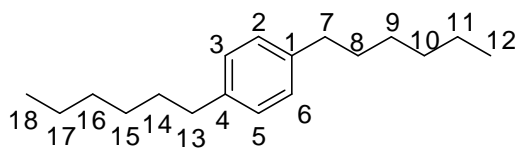


Für die Synthese von **6b** werden in einem 50 mL Zweihalskolben 1.0 g (33 mmol, 4.7 Äq.) Paraformaldehyd mit 1.8 g (7 mmol, 1Äq.) 1-(2'-Ethylhexyloxy)-4-propoxybenzol (**11**), 3 mL Eisessig und 3 mL Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (~ 5.7 M) versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt und mit Chloroform (40 mL) versetzt. Die organische Phase wird nun mit Wasser (2 x 40 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 40 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus n-Hexan umkristallisiert. Es werden 1.6 g eines farblosen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 50 % entspricht.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 6.78 (s, 2H, H-3, -6), 4.45 (d, 4H, H-7, -8), 3.88 (t, 2H, H-17), 3.81 (d, 2H, H-9), 1.81-1.71 (m, 2H, H-18), 1.71-1.61 (m, 1H, H-10), 1.52-1.34 (m, 4H, H-11, -15), 1.29-1.23 (m, 4H, H-12, -13), 1.00 (t, 3H, H-19), 0.86 (t, 6H, H-14, -16).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 150.81 (C-2), 150.55 (C-5), 127.52 (C-1), 127.42 (C-4), 114.73 (C-3), 114.21 (C-6), 70.94 (C-9), 70.56 (C-17), 39.62 (C-10), 30.64 (C-11), 29.11 (C-12), 28.75 (C-8), 28.63 (C-7), 24.03 (C-15), 23.04 (C-18), 22.72 (C-13), 14.08 (C-14), 11.25 (C-16), 10.67 (C-19).

8.1.4 Synthese von 1,4-Dihexylbenzol (17)



Für die Synthese von **17** wird in einem ersten Schritt in einem 250 mL Dreihalskolben Hexylmagnesiumbromid hergestellt. Unter Stickstoffatmosphäre werden 9.5 g (389 mmol,

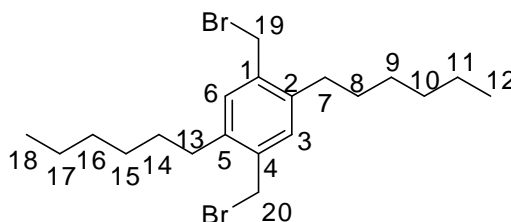
2.7 Äq.) Magnesiumspäne in 70 mL entgastem, absoluten Diethylether vorgelegt. Anschließend werden 58.5 g (354 mmol, 2.5 Äq.) 1-Bromhexan in 35 mL absolutem Diethylether so zugetropft, dass der Ether konstant leicht siedet (Notfalls im Wasserbad kühlen). Nach beendeter Zugabe wird die Alkylmagnesiumbromid Suspension für 1 Stunde zum Sieden erhitzt.

In einem zweiten Schritt werden in einem 500 mL Dreihalskolben 20.8 g (142 mmol, 1 Äq.) 1,4-Dichlorbenzol (**16**) und 0.08 g (0.14 mmol, 0.001 Äq.) 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propandickel(II)chlorid in 140 mL entgastem, absoluten Diethylether unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad heruntergekühlt, bevor die im ersten Schritt hergestellte, abgekühlte Alkylmagnesiumbromid Suspension über eine Kanüle langsam zugetropft wird. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt. Beim Erwärmen des Gemischs auf Raumtemperatur beginnt der Ether selbständig zu siedern, bevor über Nacht bei 50 °C gerührt wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C heruntergekühlt und vorsichtig mit 7.2 mL Wasser gefolgt von 71 mL Salzsäure (2M) gequenchet. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 40 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (40 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp: 130 °C bei 0.1 mbar). Es werden 35.0 g einer klaren Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 100 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 6.99$ (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 2.47 (t, 4H, H-7, -13), 1.56-1.45 (m, 4H, H-8, -14), 1.30-1.17 (m, 12H, H-9, -10, -11, -15, -16, -17), 0.79 (t, 6H, H-12, -18).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 140.06$ (C-1, -4), 128.21 (C-2, -3, -5, -6), 35.58 (C-7, -13), 31.77 (C-10, -16), 31.58 (C-8, -14), 29.07 (C-9, -15), 22.63 (C-11, -17), 14.10 (C-12, -18).

8.1.5 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dihexylbenzol (**12**)



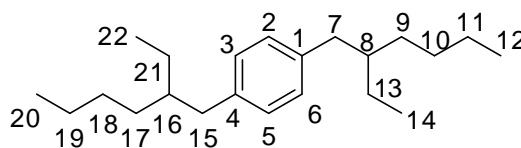
Für die Synthese von **12** werden in einem 50 mL Zweihalskolben 2.9 g (98 mmol, 5 Äq.) Paraformaldehyd mit 5.0 g (20 mmol, 1 Äq.) 1,4-Dihexylbenzol (**17**), 9.8 mL Eisessig und 9.8 mL Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (~ 5.7 M) versetzt. Das Gemisch wird für 6 Tage bei 70 °C

gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt und mit Chloroform (100 mL) versetzt. Die organische Phase wird nun mit Wasser (2 x 100 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan) gereinigt. Es werden 1.6 g eines farblosen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 23 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.07$ (s, 2H, H-3, -6), 4.42 (s, 4H, H-19, -20), 2.59 (t, 4H, H-7, -13), 1.61-1.52 (m, 4H, H-8, -14), 1.36-1.23 (m, 12H, H-9, -10, -11, -15, -16, -17), 0.83 (t, 6H, H-12, -18).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 139.68$ (C-1, -4), 135.90 (C-2, -5), 131.76 (C-3, -6), 31.82 (C-7, -13), 31.69 (C-10, -16), 30.80 (C-8, -14), 29.38 (C-9, -15), 22.60 (C-11, -17), 14.06 (C-12, -18).

8.1.6 Synthese von 1,4-Bis(2'-ethylhexyl)benzol (**18**)



Für die Synthese von **18** wird in einem ersten Schritt in einem 250 mL Dreihalskolben 2-Ethylhexylmagnesiumbromid hergestellt. Unter Stickstoffatmosphäre werden 4.41 g (182 mmol, 2.7 Äq.) Magnesiumspäne in 34 mL entgastem, absoluten Diethylether vorgelegt. Anschließend werden 31.8 g (165 mmol, 2.5 Äq.) 2-Ethylhexylbromid in 20 mL absolutem Diethylether so zugegeben, dass der Ether konstant leicht siedet (Notfalls im Wasserbad kühlen). Nach beendeter Zugabe wird die Alkylmagnesiumbromid Suspension für 1 Stunde zum Sieden erhitzt.

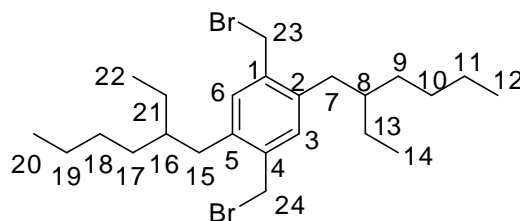
In einem zweiten Schritt werden in einem 500 mL Dreihalskolben 9.7 g (66 mmol, 1 Äq.) 1,4-Dichlorbenzol (**16**) und 0.04 g (0.07 mmol, 0.001 Äq.) 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propandickel(II)chlorid in 66 mL entgastem, absolutem Diethylether unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad heruntergekühlt, bevor die im ersten Schritt hergestellte, abgekühlte Alkylmagnesiumbromid Suspension über eine Kanüle langsam zugegeben wird. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt. Beim Erwärmen des Gemischs auf Raumtemperatur beginnt der Ether selbständig zu siedern, bevor über Nacht bei 50 °C gerührt wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C heruntergekühlt und vorsichtig mit 3.3 mL Wasser gefolgt von 33 mL Salzsäure (2M) gequenchet. Nach dem Abtrennen

der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 36 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (36 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp: 140 °C bei 0.1 mbar). Es werden 19.0 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 95 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.07$ (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 2.52 (d, 4H, H-7, -15), 1.61-1.54 (m, 2H, H-8, -16), 1.37-1.23 (m, 16H, H-9, -10, -11, -13, -17, -18, -19, -21), 0.90 (t, 12H, H-12, -14, -20, -22).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 138.86$ (C-1, -4), 128.86 (C-2, -3, -5, -6), 41.08 (C-8, -16), 39.74 (C-7, -15), 32.35 (C-9, -17), 28.87 (C-10, -18), 25.45 (C-13, -21), 23.04 (C-11, -19), 14.12 (C-12, -20), 10.79 (C-14, -22).

8.1.7 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-di(2'-ethylhexyl)benzol (**14**)

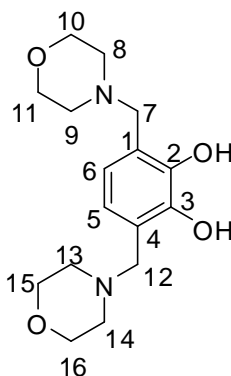


Für die Synthese von **14** werden in einem 50 mL Zweihalskolben 3.0 g (99 mmol, 3 Äq.) Paraformaldehyd mit 10.0 g (33 mmol, 1 Äq.) 1,4-Bis(2-ethylhexyl)benzol (**18**), 70 mL Eisessig und 17.5 mL Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (~ 5.7 M) versetzt. Das Gemisch wird für 6 Tage bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser (250 mL) versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3x 150 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 200 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan) gereinigt. Es werden 1.35 g eines farblosen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 8 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.04$ (s, 2H, H-3, -6), 4.42 (s, 4H, H-23, -24), 2.52 (d, 4H, H-7, -15), 1.55-1.48 (m, 2H, H-8, -16), 1.29-1.12 (m, 16H, H-9, -10, -11, -13, -17, -18, -19, -21), 0.86 (m, 12H, H-12, -14, -20, -22).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 138.58$ (C-1, -4), 136.07 (C-2, -5), 133.06 (C-3, -6), 39.29 (C-8, -16), 36.46 (C-7, -15), 32.96 (C-23, -24), 30.03 (C-9, -17), 29.06 (C-10, -18), 25.98 (C-13, -21), 23.17 (C-11, -19), 14.16 (C-12, -20), 10.92 (C-14, -22).

8.1.8 Synthese von 3,6-Bis-(morpholinmethyl)benzol-1,2-diol (**27**)

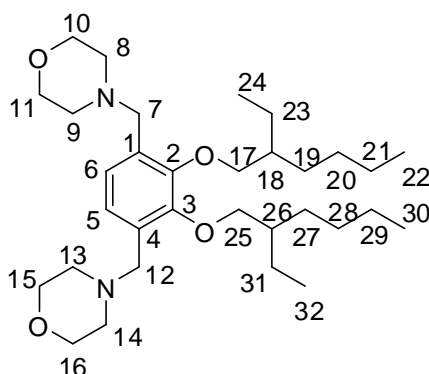


Für die Synthese von **27** werden in einem 500 mL Dreihalskolben 6.0 g (200 mmol, 2 Äq.) Paraformaldehyd und 17.4 g (200 mmol, 2 Äq.) Morpholin unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden 70 mL Isopropanol zugegeben und das Gemisch auf 90 °C erhitzt, bis das Reaktionsgemisch klar wird. Danach werden 11.0 g (100 mmol, 1 Äq.) Catechol (**26**) in 50 mL Isopropanol gelöst, langsam über einen Tropftrichter zugetropft und der Ansatz über Nacht bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird ein kristalliner Feststoff abfiltriert und mit wenig kaltem Isopropanol nachgespült. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 16.3 g leicht rosafarbene Kristalle erhalten, was einer Ausbeute von 53 % entspricht.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 6.38$ (s, 2H, H-5, -6), 3.68 (t, 8H, H-10, -11, -15, -16), 3.61 (s, 4H, H-7, -12), 2.50 (t, 8H, H-8, -9, -13, -14).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 145.37$ (C-2, -3), 120.71 (C-1, -4), 118.81 (C-5, -6), 66.70 (C-10, -11, -15, -16), 61.50 (C-7, -12), 52.83 (C-8, -9, -13, -14).

8.1.9 Synthese von 4,4'-(2,3-Bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)-bis(methylen)morpholin (**28**)

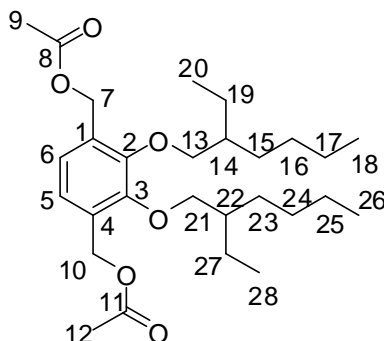


Für die Synthese von **28** werden in einem 250 mL Dreihalskolben 16.0 g (52 mmol, 1 Äq.) 3,6-Bis-(morpholinmethyl)benzol-1,2-diol (**27**) und 28.7 g (208 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden 250 mL absolutes Ethanol zugegeben und das Gemisch für 1 Stunde bei 85 °C gerührt. Danach werden 19.9 g (104 mmol, 2 Äq.) 2-Ethylhexylbromid langsam zugetropft und der Ansatz für 3 Nächte bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter dekantiert und der Rückstand mit 200 mL Dichlormethan nachgespült. Die organische Phase wird nun mit Wasser (3 x 200 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Natriumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan/Essigsäureethylester = 3:1) gereinigt. Es werden 7.3 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 28 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 6.97 (s, 2H, H-5, -6), 3.75 (d, 4H, H-17, -25), 3.63 (t, 8H, H-10, -11, -15, -16), 3.45 (s, 4H, H-7, -12), 2.40 (t, 8H, H-8, -9, -13, -14), 1.71-1.65 (m, 2H, H-18, -26), 1.54-1.16 (m, 16H, H-19, -20, -21, -23, -27, -28, -29, -31), 0.84 (t, 12H, H-22, -24, -30, -32).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 151.54 (C-2, -3), 130.74 (C-1, -4), 125.10 (C-5, -6), 76.63 (C-17, -25), 67.07 (C-10, -11, -15, -16), 57.01 (C-7, -12), 53.58 (C-8, -9, -13, -14), 40.50 (C-18, -26), 30.38 (C-19, -27), 29.18 (C-20, -28), 23.66 (C-23, -31), 23.15 (C-21, -29), 14.11 (C-22, -30), 11.18 (C-24, -32).

8.1.10 Synthese von (2,3-Bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)-bis(methylen)diacetate (29)

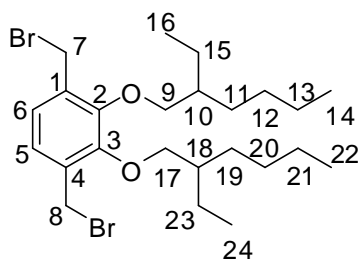


Für die Synthese von **29** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 7.3 g (14 mmol, 1 Äq.) 4,4'-(2,3-Bis-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)-bis-(methylen)dimorpholin (**28**) unter Stickstoffatmosphäre in 40 mL Acetanhydrid vorgelegt und für 3 Tage bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung vorsichtig mit 250 mL kaltem Wasser versetzt, in einen Scheidetrichter überführt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan/Essigsäureethylester = 100:1) gereinigt. Es werden 3.5 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 53 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.00 (s, 2H, H-5, -6), 5.07 (s, 4H, H-7, -10), 3.80 (dt, 4H, H-13, -21), 2.02 (s, 6H, H-9, -12), 1.72-1.64 (m, 2H, H-14, -22), 1.52-1.20 (m, 16H, H-15, -16, 17, -19, -23, -24, -25, -27), 0.87 (t, 12H, H-18, -20, -26, -28).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 170.69 (C-8, -11), 151.02 (C-2, -3), 130.68 (C-1, -4), 124.55 (C-5, -6), 76.83 (C-13, -21), 61.45 (C-7, -10), 40.42 (C-14, -22), 30.25 (C-15, -23), 29.09 (C-16, -24), 23.56 (C-19, -27), 23.06 (C-17, -25), 20.98 (C-9, -12), 14.04 (C-18, -26), 11.04 (C-20, -28).

8.1.11 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol (**20**)

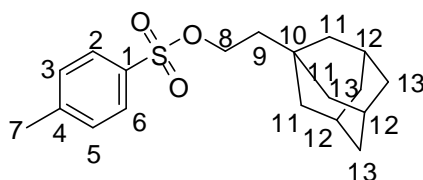


Für die Synthese von **20** werden in einem 100 mL Zweihalskolben 1.5 g (3 mmol, 1 Äq.) (2,3-Bis-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)-bis-(methylen)diacetate (**29**) mit 6 mL Eisessig und 6 mL Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (~ 5.7 M) versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in einen Scheidetrichter überführt und mit Wasser (10 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 20 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (1 x 20 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 1.6 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 96 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.00 (s, 2H, H-5, -6), 4.43 (s, 4H, H-7, -8), 3.86 (d, 4H, H-9, -17), 1.79-1.70 (m, 2H, H-10, -18), 1.54-1.20 (m, 16H, H-11, -12, -13, -15, -19, -20, -21, -23), 0.85 (dt, 12H, H-14, -16, -22, -24).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 151.00 (C-2, -3), 133.07 (C-1, -4), 125.88 (C-5, -6), 76.50 (C-9, -17), 40.48 (C-10, -18), 30.27 (C-11, -19), 29.11 (C-7, -8), 27.76 (C-12, -20), 23.63 (C-15, -23), 23.13 (C-13, -21), 14.10 (C-14, -22), 11.17 (C-16, -24).

8.1.12 Synthese von (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (**36**)



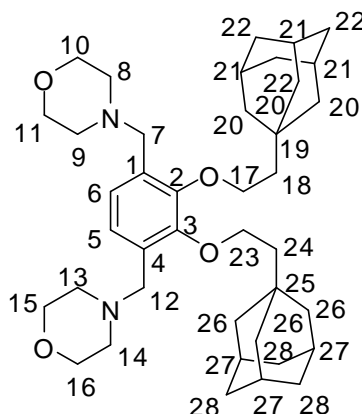
Für die Synthese von **36** werden in einem 250 mL Schlenkkolben 5.0 g (28 mmol, 1.0 Äq.) 1-Adamantanethanol (**35**) in 30 mL absolutem Pyridin unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C heruntergekühlt, bevor über etwa 30 Minuten löffelweise 7.9 g

(42 mmol, 1.5 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 30 mL Wasser und 30 mL Salzsäure (10 %) gequenchet und mit Diethylether (4 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 30 mL Salzsäure (10 %) und 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 8.1 g eines farblosen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 87 % entspricht.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.71 (d, 2H, H-2, -6), 7.27 (d, 2H, H-3, -5), 4.02 (t, 2H, H-8), 2.37 (s, 3H, H-7), 1.83 (s, 3H, H-12), 1.62-1.34 (m, 14H, H-9, -11, -13).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 144.53 (C-1), 133.26 (C-4), 129.72 (C-3, -5), 127.81 (C-2, -6), 67.27 (C-8), 42.42 (C-9), 42.26 (C-11), 36.77 (C-13), 31.69 (C-10), 28.38 (C-12), 21.56 (C-7).

8.1.13 Synthese von 4,4'-(2,3-Bis(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)-bis(methylen)dimorpholin (**30**)



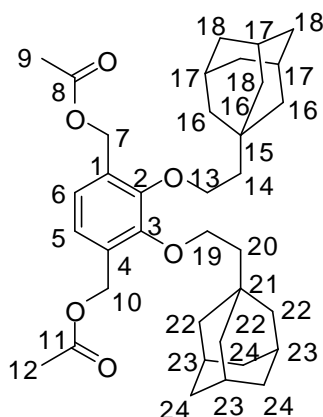
Für die Synthese von **30** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 1.8 g (6 mmol, 1 Äq.) 3,6-Bis-(morpholinmethyl)benzol-1,2-diol (**27**) und 3.3 g (24 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden 30 mL absolutes Ethanol zugegeben und das Gemisch für 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Danach werden 4.0 g (12 mmol, 2 Äq.) (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (**36**), in 10 mL Ethanol gelöst, langsam zugetropft und der Ansatz für 4 Nächte bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter dekantiert und der Rückstand mit 100 mL Dichlormethan nachgespült. Die organische Phase wird nun mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Natriumsulfat im Vakuum entfernt.

Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Essigsäureethylester) gereinigt. Es wird 1.0 g eines beigebraunen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 27 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 6.94$ (s, 2H, H-5, -6), 3.98 (t, 4H, H-17, -23), 3.64 (t, 8H, H-10, -11, -15, -16), 3.44 (s, 4H, H-7, -12), 2.41 (t, 8H, H-8, -9, -13, -14), 1.90 (s, 6H, H-21, -27), 1.68-1.51 (m, 28H, H-18, -20, -22, -24, -26, -28).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 151.72$ (C-2, -3), 131.02 (C-1, -4), 125.11 (C-5, -6), 69.72 (C-17, -23), 67.17 (C-10, -11, -15, -16), 57.44 (C-7, -12), 53.70 (C-8, -9, -13, -14), 44.49 (C-18, -24), 42.91 (C-20), 37.15 (C-22), 31.84 (C-19), 28.70 (C-21).

8.1.14 Synthese von (2,3-Bis(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)-bis(methylen)diacetate (**31**)

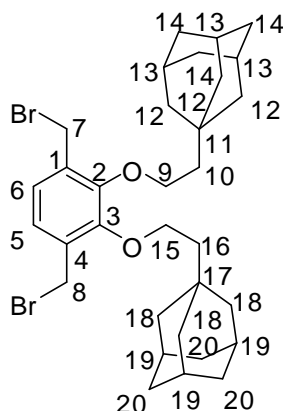


Für die Synthese von **31** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 1.0 g (1 mmol, 1 Äq.) 4,4'-(2,3-Bis(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)dimorpholin (**30**) unter Stickstoffatmosphäre in 5 mL Acetanhydrid vorgelegt und für 3 Tage bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung vorsichtig mit 20 mL kaltem Wasser versetzt, in einen Scheidetrichter überführt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 30 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan/Essigsäureethylester = 10:1) gereinigt. Es werden 0.25 g eines farblosen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 26 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.00$ (s, 2H, H-5, -6), 5.06 (s, 4H, H-7, -10), 4.00 (t, 4H, H-13, -19), 2.02 (s, 6H, H-9, -12), 1.89 (s, 2H, H-17, -23), 1.67-1.49 (m, 28H, H-14, -16, -18, -20, -22, -24).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 170.75$ (C-8, -11), 151.03 (C-2, -3), 130.81 (C-1, -4), 124.58 (C-5, -6), 69.96 (C-13, -19), 61.65 (C-7, -10), 44.18 (C-14, -20), 42.74 (C-16, -22), 37.05 (C-18, -24), 31.73 (C-15, -21), 28.62 (C-17, -23), 21.06 (C-9, -12).

8.1.15 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(ethoxy-1'-adamantan)benzol (**22**)

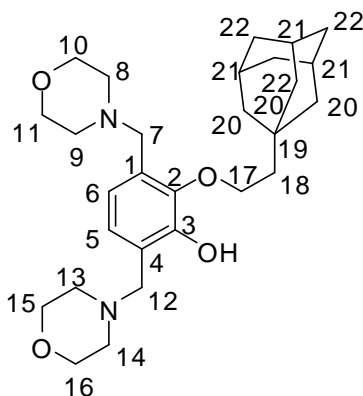


Für die Synthese von **22** werden in einem 10 mL Kolben 0.2 g (0.3 mmol, 1 Äq.) (2,3-Bis(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)diacetate (**31**) mit 0.7 mL Eisessig und 0.7 mL Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (~ 5.7 M) versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in einen Scheidetrichter überführt und mit Wasser (10 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 20 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (1 x 20 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 0.21 g eines farblosen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 100 % entspricht.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.01$ (s, 2H, H-5, -6), 4.46 (s, 4H, H-7, -8), 4.09 (t, 4H, H-9, -15), 1.91 (s, 6H, H-13, -19), 1.68-1.50 (m, 28H, H-10, -12, -14, -16, -18, -20).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 151.05$ (C-2, -3), 133.17 (C-1, -4), 125.66 (C-5, -6), 69.58 (C-9, -15), 44.25 (C-10, -16), 42.77 (C-12, -18), 37.08 (C-14, -20), 31.81 (C-11, -17), 28.66 (C-13, -19), 27.97 (C-7, -8).

8.1.16 Synthese von 2-(Ethyloxy-1'-adamantan)-3,6-bis(morpholinmethyl)phenol (**32**)

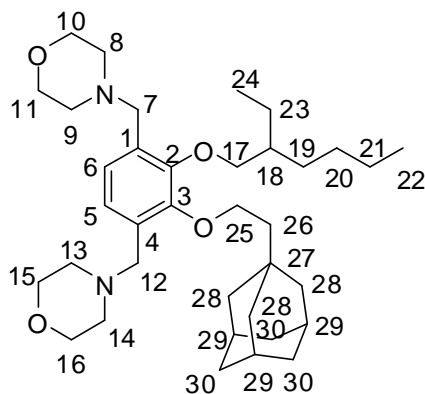


Für die Synthese von **32** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 1.8 g (6 mmol, 1 Äq.) 3,6-Bis(morpholinmethyl)benzol-1,2-diol (**27**) und 3.3 g (24 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden 30 mL absolutes Ethanol zugegeben und das Gemisch für 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Danach werden 4.0 g (12 mmol, 2 Äq.) (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (**36**), in 10 mL Ethanol gelöst, langsam zugetropft und der Ansatz für 4 Nächte bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter dekantiert und der Rückstand mit 100 mL Dichlormethan nachgespült. Die organische Phase wird nun mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Natriumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Essigsäureethylester) gereinigt. Es wird 1.6 g eines beigebraunen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 57 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 6.66 (dd, 2H, H-5, -6), 4.02 (t, 2H, H-17), 3.70 (t, 4H, H-15, -16), 3.65-3.62 (m, 6H, H-10, -11, -12), 3.50 (s, 2H, H-7), 2.49 (t, 4H, H-13, -14), 2.42 (t, 4H, H-8, -9), 1.88 (s, 3H, H-21), 1.67-1.51 (m, 14H, H-18, -20, -22).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 150.62 (C-2), 146.01 (C-3), 130.94 (C-1, -4), 123.00 (C-6), 120.65 (C-5), 69.34 (C-17), 67.04 (C-10, -11), 66.67 (C-15, -16), 61.68 (C-7), 57.23 (C-12), 53.59 (C-8, -9), 52.85 (C-13, -14), 44.07 (C-18), 42.72 (C-20), 37.08 (C-22), 31.71 (C-19), 28.63 (C-21).

8.1.17 Synthese von 4,4'-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)dimorpholin (**33**)

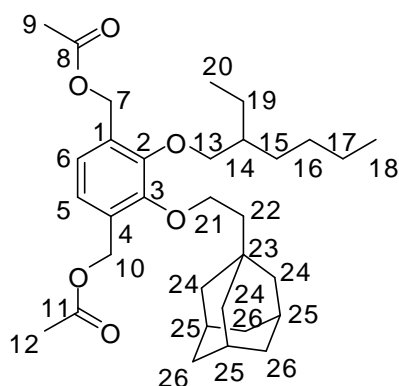


Für die Synthese von **33** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 1.4 g (3 mmol, 1 Äq.) 2-(Ethyloxy-1'-adamantan)-3,6-bis(morpholinmethyl)phenol (**32**) und 1.0 g (7 mmol, 2.5 Äq.) Kaliumcarbonat unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden 15 mL absolutes Ethanol zugegeben und das Gemisch für 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Danach werden 0.6 g (3 mmol, 1.1 Äq.) 2-Ethylhexylbromid langsam zugetropft und der Ansatz für 3 Nächte bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter dekantiert und der Rückstand mit 100 mL Dichlormethan nachgespült. Die organische Phase wird nun mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Natriumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Essigsäureethylester) gereinigt. Es wird 1.1 g eines farblosen Öls erhalten, was einer Ausbeute von 65 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 6.96 (d, 2H, H-5, -6), 3.95 (t, 2H, H-25), 3.78 (d, 2H, H-17), 3.63 (t, 8H, H-10, -11, -15, -16), 3.44 (d, 4H, H-7, -12), 2.41 (t, 8H, H-8, -9, -13, -14), 1.88 (s, 3H, H-29), 1.68-1.25 (m, 23H, H-18, -19, -20, -21, -23, -26, -28, -30), 0.92-0.83 (m, 6H, H-22, -24).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 151.60 (C-2, -3), 130.94 (C-1), 130.83 (C-4), 125.12 (C-5, -6), 76.28 (C-17), 69.88 (C-25), 67.06 (C-10, -11, -15, -16), 57.37 (C-7), 57.00 (C-12), 53.60 (C-8, -9, -13, -14), 44.23 (C-26), 42.82 (C-28), 40.68 (C-18), 37.07 (C-30), 31.71 (C-27), 30.52 (C-19), 29.31 (C-20), 28.62 (C-29), 23.78 (C-23), 23.13 (C-21), 14.13 (C-22), 11.33 (C-24).

8.1.18 Synthese von 4,4'-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)diacetat (**34**)

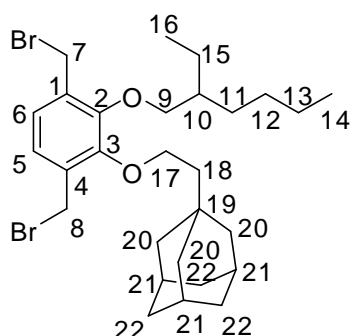


Für die Synthese von **34** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 1.0 g (1 mmol, 1 Äq.) 4,4'-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)dimorpholin (**33**) unter Stickstoffatmosphäre in 3 mL Acetanhydrid vorgelegt und für 3 Tage bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung vorsichtig mit 20 mL kaltem Wasser versetzt, in einen Scheidetrichter überführt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 30 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan/Essigsäureethylester = 10:1) gereinigt. Es werden 0.17 g eines farblosen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 17 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.00 (s, 2H, H-5, -6), 5.06 (d, 4H, H-7, -10), 3.97 (t, 2H, H-21), 3.81 (m, 2H, H-13), 2.02 (d, 6H, H-9, -12), 1.87 (s, 3H, H-25), 1.67-1.18 (m, 23H, H-14, -15, -16, -17, -19, -22, -24, -26), 0.89-0.82 (m, 6H, H-18, -20).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 170.77 (C-8), 170.74 (C-11), 151.06 (C-2, -3), 130.83 (C-1), 130.78 (C-4), 124.62 (C-5, -6), 76.52 (C-13), 70.25 (C-21), 61.65 (C-7), 61.46 (C-10), 44.03 (C-22), 42.72 (C-24), 40.62 (C-14), 37.05 (C-26), 31.67 (C-23), 30.43 (C-15), 29.25 (C-16), 28.62 (C-25), 23.71 (C-19), 23.09 (C-17), 21.07 (C-9), 21.02 (C-12), 14.10 (C-18), 11.22 (C-20).

8.1.19 Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethoxy-1'-adamantan)-benzol (24)

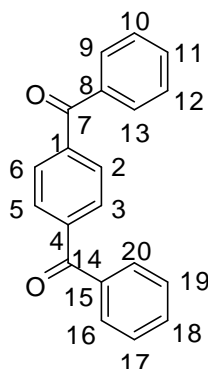


Für die Synthese von **24** werden in einem 10 mL Kolben 0.2 g (0.4 mmol, 1 Äq.) 4,4'-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethoxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen)bis(methylen)diacetat (**34**) mit 0.8 mL Eisessig und 0.8 mL Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (~ 5.7 M) versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in einen Scheidetrichter überführt und mit Wasser (10 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 20 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (1 x 20 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 0.16 g eines farblosen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 64 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.01 (s, 2H, H-5, -6), 4.45 (s, 4H, H-7, -8), 4.06 (t, 2H, H-17), 3.89 (m, 2H, H-9), 1.88 (s, 3H, H-21), 1.73 (m, 1H, H-10), 1.65-1.19 (m, 22H, H-11, -12, -13, -15, -18, -20, -22), 0.93-0.84 (m, 6H, H-14, -16).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 151.08 (C-2), 151.02 (C-3), 133.19 (C-1), 133.12 (C-4), 125.92 (C-5), 125.70 (C-6), 76.13 (C-9), 69.84 (C-17), 44.10 (C-18), 42.74 (C-20), 40.65 (C-10), 37.07 (C-22), 31.75 (C-19), 30.44 (C-11), 29.25 (C-12), 28.65 (C-21), 27.94 (C-7), 27.73 (C-8), 23.76 (C-15), 23.13 (C-13), 14.13 (C-14), 11.32 (C-16).

8.1.20 Synthese von 1,4-Dibenzoylbenzol (**51**)

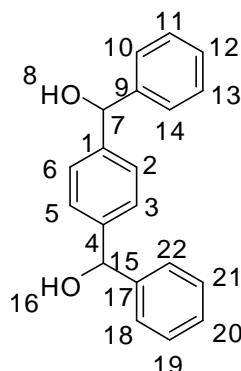


Für die Synthese von **51** werden in einem 250 mL Dreihalskolben 9.9 g (49 mmol, 1 Äq.) Terephthalsäuredichlorid (**50**) in 98 mL trockenem Benzol (1.1 mol, 22.6 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden portionsweise 13.4 g (100 mmol, 2.05 Äq.) Aluminiumtrichlorid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor es auf 500 mL Eis gegossen wird. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, in Chloroform aufgenommen und mit Wasser (2 x 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 13.1 g eines farblosen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 94 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.82\text{-}7.70$ (m, 8H, H-2, -3, -5, -6, -9, -13, -16, -20), 7.58-7.51 (m, 2H, H-11, -18), 7.45-7.39 (m, 4H, H-10, -12, -17, -19).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 195.91$ (C-7, -14), 142.73 (C-1, -4), 140.60 (C-8, -15), 136.92 (C-11, -18), 132.89 (C-9, -13, -16, -20), 130.06 (C-2, -3, -5, -6), 128.42 (C-10, -12, -17, -19).

8.1.21 Synthese von 1,4-Bis(phenylhydroxymethyl)benzol (**52**)

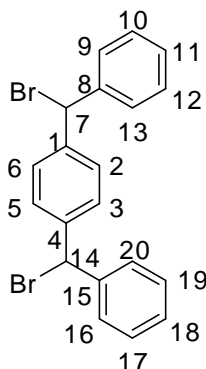


Für die Synthese von **52** werden in einem 250 mL Dreihalskolben 13.1 g (46 mmol, 1 Äq.) 1,4-Dibenzoylbenzol (**51**) in 100 mL Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden portionsweise 3.8 g (101 mmol, 2.2 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erfolgt durch vorsichtige Zugabe von 3.8 mL Wasser, 7.6 mL Natronlauge (0.1 M) und erneute 11.5 mL Wasser. Nach 1 Stunde rühren bei Raumtemperatur wird die erhaltene Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 11.7 g eines farblosen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 85 % entspricht.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ /ppm = 7.31-7.07 (m, 14H, H-2, -3, -5, -6, -10, -11, -12, -13, -14, -18, -19, -20, -21, -22), 5.72 (s, 2H, H-8, -16), 5.58 (s, 2H, H-7, -15).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO): δ /ppm = 145.63 (C-9, -17), 144.10 (C-1, -4), 127.94 (C-11, -13, -19, -21), 126.12 (C-10, -14, -18, -22), 126.07 (C-2, -3, -5, -6), 125.91 (C-12, -20), 74.07 (C-7, -15).

8.1.22 Synthese von 1,4-Bis(brom(phenyl)methyl)benzol (**38**)

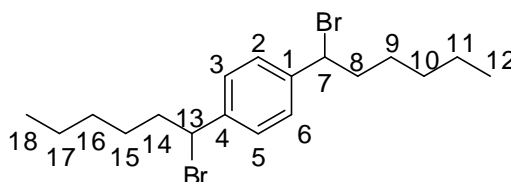


Für die Synthese von **38** werden in einem 250 mL Einhalskolben 10.5 g (36 mmol, 1 Äq.) 1,4-Bis(phenylhydroxymethyl)benzol (**52**) in 25 mL Eisessig gelöst und auf 60 °C erhitzt. Ist die Temperatur erreicht werden über den Rückflusskühler langsam 36 mL Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (~ 5.7 M) zugegeben. Das Gemisch wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der erhaltene Feststoff abfiltriert, mit wenig Essigsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus n-Hexan umkristallisiert. Es werden 11.0 g eines farblosen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 78 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.40\text{-}7.16$ (m, 14H, H-2, -3, -5, -6, -9, -10, -11, -12, -13, -16, -17, -18, -19, -20), 6.17 (s, 2H, H-7, -14).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 140.92$ (C-8, -15), 140.61 (C-1, -4), 128.60 (C-10, -12, 17, -19), 128.58 (C-2, -3, -5, -6) 128.37 (C-11, -18), 128.18 (C-9, -13, -16, -20), 54.64 (C-7, -14).

8.1.23 Synthese von 1,4-Bis(1'-bromhexyl)benzol (**40**)



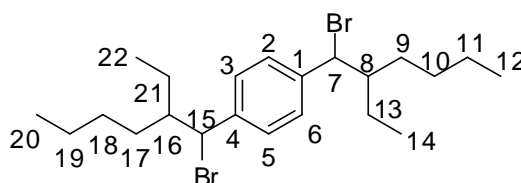
Für die Synthese von **40** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 5.0 g (20 mmol, 1 Äq.) 1,4-Dihexylbenzol (**17**) und 7.2 g (40 mmol, 2 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 20 mL Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Anschließend werden 0.03 g (0.2 mmol, 0.01 Äq.) 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 70-80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das auf dem Reaktionsgemisch schwimmende Succinimid

abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 8.1 g einer beigefarbenen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 99 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.36$ (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 4.94 (t, 2H, H-7, -13), 2.30-2.23 (m, 2H, H-8, -14), 2.15-2.07 (m, 2H, H-8, -14), 1.33-1.30 (m, 12H, H-9, -10, -11, -15, -16, -17), 0.89 (t, 3H, H-12, -18).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 142.31$ (C-1, -4), 127.54 (C-2, -3, -5, -6), 55.17 (C-7, -13), 39.85 (C-10, -16), 31.04 (C-8, -14), 27.87 (C-9, -15), 22.40 (C-11, -17), 13.94 (C-12, -18).

8.1.24 Synthese von 1,4-Bis(1-brom-2'-ethylhexyl)benzol (**42**)

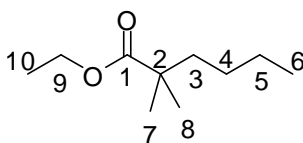


Für die Synthese von **42** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 3.6 g (12 mmol, 1 Äq.) 1,4-Bis(2-ethylhexyl)benzol (**18**) und 4.2 g (24 mmol, 2 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 20 mL Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Anschließend werden 0.02 g (0.12 mmol, 0.01 Äq.) 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 70-80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das auf dem Reaktionsgemisch schwimmende Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 5.2 g einer beigefarbenen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 96 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.24$ (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 4.88 (t, 2H, H-7, -15), 1.87-1.81 (m, 2H, H-8, -16), 1.65-1.06 (m, 16H, H-9, -10, -11, -13, -17, -18, -19, -21), 0.84-0.71 (m, 12H, H-12, -14, -20, -22).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 141.18$ (C-1, -4), 127.96 (C-2, -3, -5, -6), 60.81 (C-7, -15), 60.47 (C-8, -16), 29.99 (C-9, -17), 29.39 (C-10, -18), 23.43 (C-13, -21), 23.21 (C-11, -19), 14.18 (C-12, -20), 10.91 (C-14, -22).

8.1.25 Synthese von 2,2-Dimethylhexansäureethylester (55)

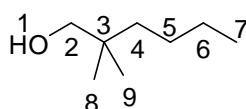


Für die Synthese von **55** werden in einem 500 mL Dreihalskolben 8.9 g (88 mmol, 1.2 Äq.) Diisopropylamin in 70 mL entgastem, absoluten Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf -80 °C heruntergekühlt, bevor über etwa 30 Minuten 46 mL (74 mmol, 1.0 Äq., 1.6M in Diethylether) Methyllithium zugetropft werden. (Starke Gasentwicklung!) Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde auf -80 °C gehalten, bevor über eine Zeit von 25 Minuten eine Mischung aus 8.5 g (73 mmol, 1.0 Äq.) Ethylisobutylester (**54**) in 20 mL Tetrahydrofuran zugetropft werden. Nach weiteren 1.5 Stunden bei -80 °C werden über 20 min 10.0 g (73 mmol, 1.0 Äq.) 1-Brombutan zugetropft. Das Gemisch wird im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur kommen gelassen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 35 mL Wasser gequencht und mit Diethylether (3 x 60 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp: 37 °C bei 0.3 mbar). Es werden 9.0 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 72 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 4.04 (dd, 2H, H-9), 1.23 (m, 2H, H-3), 1.22-1.10 (m, 7H, H-4, -5, -10), 1.08 (s, 6H, H-7, -8), 0.81 (t, 3H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 178.07 (C-1), 60.07 (C-9), 42.09 (C-2), 40.45 (C-3), 27.09 (C-4), 25.11 (C-7, -8), 23.13 (C-5), 14.20 (C-10), 13.94 (C-6).

8.1.26 Synthese von 2,2-Dimethylhexan-1-ol (56)



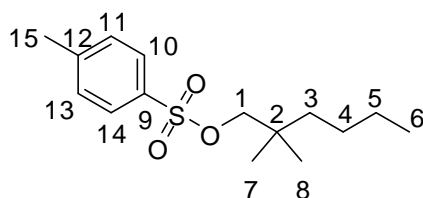
Für die Synthese von **56** werden in einem 500 mL Dreihalskolben 9.1 g (53 mmol, 1 Äq.) 2,2-Dimethylhexansäureethylester (**55**) in 120 mL Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden portionsweise 4.0 g (105 mmol, 2 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erfolgt durch vorsichtige Zugabe von 4.0 mL Wasser, 8.0 mL Natronlauge (0.1 M) und erneuten 12.0 mL Wasser. Nach 1 Stunde rühren bei Raumtemperatur wird die erhaltene Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp. 50 °C bei 0.3 mbar) Es werden 6.8 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 99 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 3.24$ (s, 2H, H-2), 1.26-1.16 (m, 6H, H-4, -5, -6), 0.84 (t, 3H, H-7), 0.80 (s, 6H, H-8, -9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 72.05$ (C-2), 38.43 (C-4), 34.97 (C-3), 26.09 (C-5), 23.82 (C-8, -9), 23.62 (C-6), 14.12 (C-7).

8.1.27 Synthese von 2,2-Dimethylhexyl-4-methylbenzylsulfonsäure (57)

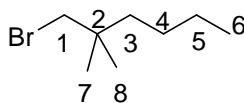


Für die Synthese von **57** werden in einem 100 mL Schlenkkolben 9.5 g (50 mmol, 2.7 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 15 mL absolutem Pyridin unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C heruntergekühlt, bevor über etwa 30 Minuten 2.4 g (18 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Dimethylhexan-1-ol (**56**) zugetropft werden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 15 mL Wasser und 15 mL Salzsäure (10 %) gequenchet und mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 50 mL Salzsäure (10 %) und 50 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 4.4 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 85 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.71$ (d, 2H, H-10, -14), 7.27 (d, 2H, H-11, -13), 3.60 (s, 2H, H-1), 2.38 (s, 3H, H-15), 1.22-0.97 (m, 6H, H-3, -4, -5), 0.78 (s, 6H, H-7, -8), 0.77 (t, 3H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 144.51$ (C-9), 133.10 (C-12), 129.71 (C-11, -13), 127.87 (C-10, -14), 78.05 (C-1), 40.43 (C-2), 38.21 (C-3), 25.70 (C-4), 23.87 (C-7, -8), 23.30 (C-5), 21.56 (C-15), 13.94 (C-6).

8.1.28 Synthese von 1-Brom-2,2-dimethylhexan (**58**)

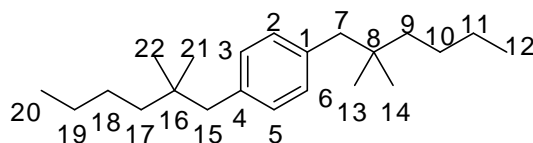


Für die Synthese von **58** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 20.0 g (70 mmol, 1 Äq.) 2,2-Dimethylhexyl-4-methylbenzylsulfonsäure (**57**) in 50 mL absolutem *N,N*-Dimethylformamid unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden portionsweise 9.8 g (113 mmol, 1.6 Äq.) Lithiumbromid hinzugegeben und für 7 Tage bei 65 °C gerührt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wird mit *n*-Hexan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 50 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp: 28 °C bei 0.2 mbar). Es werden 5.7 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 43 % entspricht.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 3.21 (s, 2H, H-1), 1.30-1.08 (m, 6H, H- 3, -4, -5), 0.92 (s, 6H, H-7, -8), 0.84 (t, 3H, H-6).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 46.87 (C-1), 39.75 (C-3), 34.47 (C-2), 26.21 (C-4), 25.75 (C-7, -8), 23.36 (C-5), 14.07 (C-6).

8.1.29 Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethylhexyl)benzol (**53**)



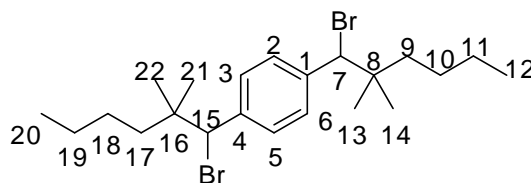
Für die Synthese von **53** wird in einem ersten Schritt in einem 100 mL Dreihalskolben 2,2-Dimethylhexylmagnesiumbromid hergestellt. Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.79 g (32 mmol, 2.7 Äq.) Magnesiumspäne in 30 mL entgastem, absoluten Diethylether vorgelegt. Anschließend werden 5.7 g (29 mmol, 2.5 Äq.) 1-Brom-2,2-dimethylhexan (**58**) so zugetropft, dass der Ether konstant leicht siedet (Notfalls im Wasserbad kühlen). Nach beendeter Zugabe wird die Alkylmagnesiumbromid Suspension für 2 Stunde zum Sieden erhitzt.

In einem zweiten Schritt werden in einem 250 mL Dreihalskolben 1.7 g (12 mmol, 1 Äq.) 1,4-Dichlorbenzol (**16**) und 0.06 g (0.12 mmol, 0.01 Äq.) 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propannickel(II)chlorid in 30 mL entgastem, absoluten Diethylether unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad heruntergekühlt, bevor die im ersten Schritt hergestellte, abgekühlte Alkylmagnesiumbromid Suspension über eine Kanüle langsam zugetropft wird. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt. Beim Erwärmen des Gemischs auf Raumtemperatur beginnt der Ether selbständig zu sieden, bevor über Nacht bei 50 °C gerührt wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C heruntergekühlt und vorsichtig mit 0.7 mL Wasser gefolgt von 7 mL Salzsäure (2M) gequencht. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (15 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan) gereinigt. Es werden 1.6 g einer klaren Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 44 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 6.93$ (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 2.39 (s, 4H, H-7, -15), 1.26-1.17 (m, 12H, H-9, -10, -11, -17, -18, -19), 0.86-0.80 (m, 6H, H-12, -20), 0.74 (s, 12H, H-13, -14, -21, -22).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 136.79$ (C-1, -4), 129.80 (C-2, -3, -5, -6), 48.00 (C-7, -15), 41.55 (C-9, -17), 34.10 (C-8, -16), 27.37 (C-13, -14, -21, -22), 26.31 (C-10, -18), 23.71 (C-11, -19), 14.22 (C-12, -20).

8.1.30 Synthese von 1,4-Bis(1'-brom-2',2'-dimethylhexyl)benzol (**44**)



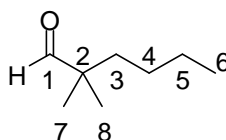
Für die Synthese von **44** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 1.57 g (5 mmol, 1 Äq.) 1,4-Bis(2',2'-dimethylhexyl)benzol (**53**) und 1.8 g (10 mmol, 2 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 15 mL Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Anschließend werden 0.009 g (0.05 mmol, 0.01 Äq.) 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 70-80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das auf dem Reaktionsgemisch schwimmende Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus n-Hexan

umkristallisiert. Es wird 0.76 g eines farblosen kristallinen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 32 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.22$ (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 4.84 (s, 2H, H-7, -15), 1.24-1.22 (m, 12H, H-9, -10, -11, -17, -18, -19), 1.01/0.87 (s, 12H, H-13, -14, -21, -22), 0.82 (t, 6H, H-12, -20).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 139.45$ (C-1, -4), 128.67 (C-2, -3, -5, -6), 67.50 (C-7, -15), 40.36 (C-9, -17), 39.30 (C-8, -16), 26.14 (C-10, -18), 24.87 (C-13, -21), 24.08 (C-14, -22), 23.38 (C-11, -19), 14.09 (C-12, -20).

8.1.31 Synthese von 2,2-Dimethylhexanal (**59**)

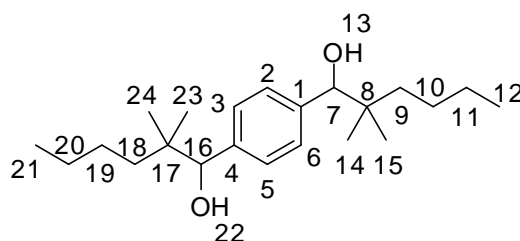


Für die Synthese von **59** werden in einem 1 L Dreihalskolben mit Tropftrichter 10.4 mL (121 mmol, 1.2 Äq.) Oxalylchlorid in 250 mL absolutem Dichlormethan vorgelegt und auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt, bevor eine Mischung aus 17.2 mL (243 mmol, 2.4 Äq.) absolutem Dimethylsulfoxid und 50 mL absolutem Dichlormethan zugetropft wird. Anschließend werden 13.2 g (101 mmol, 1 Äq.) des Alkohols **56** in 100 mL absolutem Dichlormethan zugetropft und die Temperatur weiterhin bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Nach einer Stunde werden zum Reaktionsgemisch 70.3 mL (506 mmol, 5 Äq.) Triethylamin hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Hydrolyse mit 450 mL Wasser werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 200 mL Salzsäure (0.5 M) und Wasser (2 x 200 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Anschließend wird das erhaltene Rohprodukt durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp: $33\text{ }^\circ\text{C}$ bei 0.4 mbar). Es werden 9.3 g einer klaren Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 72 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.38$ (s, 1H, H-1), 1.42-1.05 (m, 6H, H-3, -4, -5), 0.97 (s, 6H, H-7, -8), 0.82 (t, 3H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 206.56$ (C-1), 45.87 (C-2), 37.17 (C-3), 26.56 (C-4), 23.40 (C-5), 21.40 (C-7, -8), 14.02 (C-6).

8.1.32 Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethylhexan-1'-ol)benzol (60)

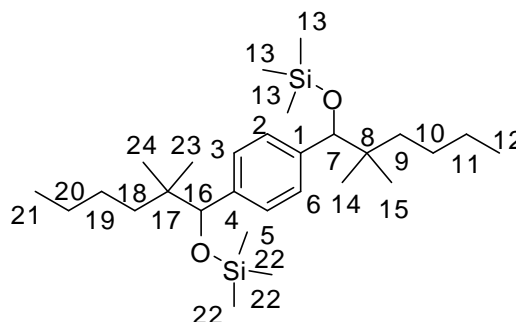


Für die Synthese von **60** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 0.6 g (23 mmol, 3 Äq.) Magnesiumspäne in 10 mL absolutem Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden 1.8 g (7.8 mmol, 1 Äq.) 1,4-Dibrombenzol in 10 mL absolutem Tetrahydrofuran so zugetropft, dass das Lösungsmittel leicht siedet (notfalls kühlen). Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch für 24 Stunden bei 66°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0°C heruntergekühlt, bevor 2 g (16 mmol, 2 Äq.) des Aldehyds **59** in absolutem Tetrahydrofuran zugetropft werden. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe erneut für 24 Stunden auf 66 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C heruntergekühlt bevor 20 mL Wasser und so viel HCl (2M) zugegeben werden, dass sich die gebildeten Salze gerade auflösen. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (1 x 50 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (1 x 50 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 2.5 g eines beigefarbenen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 95 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.16$ (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 4.36 (s, 2H, H-7, -16), 1.89 (s-breit, 2H, H-13, -22), 1.31-1.05 (m, 12H, H-9, -10, -11, -18, -19, -20), 0.83 (t, 6H, H-12, -21), 0.73 (s, 12H, H-14, -15, -23, -24).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 141.22$ (C1, -4), 127.07 (C-2, -3, -5, -6), 81.19 (C-7, -16), 38.73 (C-8, -17), 38.15 (C-9, -18), 26.28 (C-10, -19), 23.79 (C-11, -20), 23.23/22.77 (C-14, -15, -23, -24), 14.32 (C-12, -21).

8.1.33 Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(trimethylsilyloxy)hexyl)benzol (46)

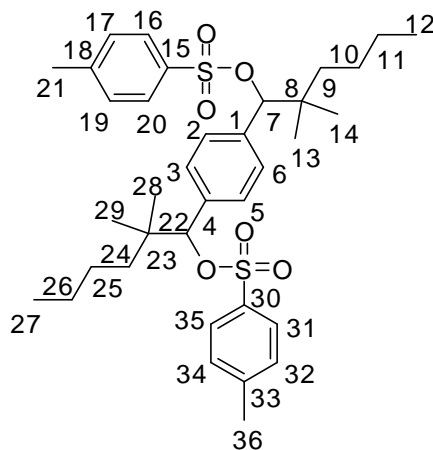


Für die Synthese von **46** werden in einem 50 mL Schlenkkolben 0.4 g (1.2 mmol, 1 Äq.) des Alkohols **60** in 2 mL absolutem Tetrahydrofuran mit 0.2 mL (2.4 mmol, 2 Äq.) Pyridin unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Nach etwa 30 Minuten werden 0.3 mL (2.5 mmol, 2.1 Äq.) Trimethylsilylchlorid zum Reaktionsgemisch zugetropft, bevor es über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird. Unter inerten Bedingungen werden anschließend die Pyridiniumsalze abfiltriert und mit 5 mL absolutem Tetrahydrofuran nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 520 mg eines gelben Öls erhalten, was einer Ausbeute von 91 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.20$ (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 4.38 (s, 2H, H-7, -16), 1.39-1.26 (m, 12H, H-9, -10, -11, -18, -19, -20), 0.97 (t, 6H, H-12, -21), 0.91 (s, 12H, H-14, -15, -23, -24), 0.00 (s, 18H, H-13, -22).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 141.30$ (C-1, -4), 127.07 (C-2, -3, -5, -6), 81.90 (C-7, -16), 40.99 (C-8, -17), 38.65 (C-9, -18), 26.38 (C-10, -19), 23.90 (C-11, -20), 23.11 (C-14, -15, -23, -24), 14.32 (C-12, -21), 0.16 (C-13, -22).

8.1.34 Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(4'-methylbenzylsulfonsäure)hexyl)benzol (47)

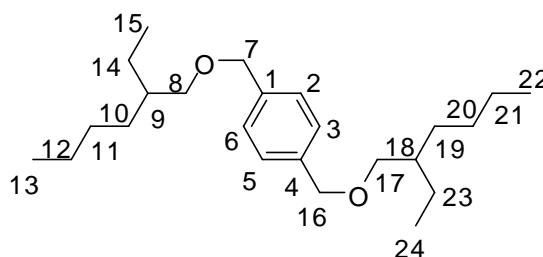


Für die Synthese von **47** werden in einem 50 mL Schlenkkolben 1.0 g (3.0 mmol, 1 Äq.) des Alkohols **60** in 5 mL absolutem Tetrahydrofuran mit 1.5 mL (18 mmol, 6 Äq.) Pyridin unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Nach etwa 30 Minuten rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C heruntergekühlt, bevor 1.7 g (9.0 mmol, 3 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 5 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst zugetropft werden. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 15 mL Salzsäure (2 M) gequentscht und mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 30 mL Wasser und 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 1.9 g eines beigefarbenen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 100 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 7.83 (d, 4H, H-16, -20, -31, -35), 7.35 (d, 4H, H-17, -19, -32, -34), 7.15 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 4.35 (s, 2H, H-7, -22), 2.39 (s, 6H, H-21, -36), 1.29-1.10 (m, 12H, H-9, -10, -11, -24, -25, -26), 0.81 (t, 6H, H-12, -27), 0.79/0.71 (s, 12H, H-13, -14, -28, -29).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 147.86 (C-15, -30), 142.15 (C-18, -33), 141.85 (C-1, -4), 130.91 (C-17, -19, -32, -34), 127.57 (C-16, -20, -31, -35), 127.49 (C-2, -3, -5, -6), 81.39 (C-7, -22), 39.24 (C-9, -24), 38.56 (C-8, -23), 26.73 (C-10, -25), 24.31 (C-11, -26), 23.47/23.11 (C-13, -14, -28, -29), 22.17 (C-21, -36), 14.54 (C-12, -27).

8.1.35 Synthese von 1,4-Bis((2'-ethylhexyloxy)methyl)benzol (62)

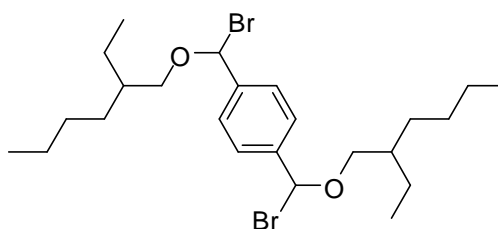


Für die Synthese von **62** werden in einem 250 mL Dreihalskolben 2.0 g (14 mmol, 1 Äq.) 4-(Hydroxymethyl)benzylalkohol **61**, 26 mL (145 mmol, 10 Äq.) 2-Ethylhexylbromid, 2.9 g (72 mmol, 5 Äq.) Natriumhydroxid und 1.0 g (3 mmol, 0.2 Äq.) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat in 18 mL Wasser gemischt und für 3 Tage auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Chloroform (2 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Chloroform) gereinigt. Es werden 2.1 g einer klaren Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 41 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.23 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 4.41 (s, 4H, H-7, -16), 3.26 (d, 4H, H-8, -17), 1.51-1.15 (m, 18H, H-9, -10, -11, -12, -14, -18, -19, -20, -21, -23), 0.83-0.77 (m, 12H, H-13, -15, -22, -24).

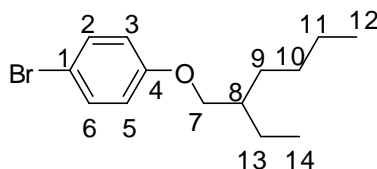
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 138.22 (C-1, -4), 127.65 (C-2, -3, -5, -6), 73.31 (C-8, -17), 72.97 (C-7, 16), 39.92 (C-9, -18), 30.76 (C-10, -19), 29.26 (C-11, -20), 24.07 (C-14, -23), 23.25 (C-12, -21), 14.25 (C-13, -22), 11.24 (C-15, -24).

8.1.36 Synthese von 1,4-Bis(brom(2-ethylhexyloxy)methyl)benzol (48)



Für die Synthese von **48** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 2.1 g (6 mmol, 1 Äq.) der Verbindung **(62)** und 2.1 g (12 mmol, 2 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 20 mL Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Anschließend werden 10 mg (0.06 mmol, 0.01 Äq.) 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 70-80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das auf dem Reaktionsgemisch schwimmende Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

8.1.37 Synthese von 1-Brom-4-(2'-ethylhexyloxy)benzol (68)

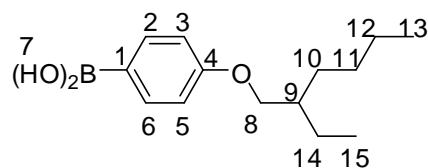


Für die Synthese von **68** werden in einem 500 mL Dreihalskolben 40.0 g (231 mmol, 1 Äq.) 4-Bromphenol **(67)** und 91.0 g (659 mmol, 2.9 Äq.) Kaliumcarbonat unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden über einen Tropftrichter 100 mL absolutes *N,N*-Dimethylformamid hinzugegeben. Nach 1 Stunde bei 60-65 °C werden 42 mL (231 mmol, 1 Äq.) 2-Ethylhexylbromid sehr langsam über den Tropftrichter zum Reaktionsgemisch zutropft. Das Gemisch wird über Nacht bei 60-65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 125 mL Salzsäure (2M) versetzt und mit *n*-Hexan (2 x 200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Salzsäure (3 x 100 mL, 2M), Natronlauge (1 x 100 mL, 2M) und Wasser (2 x 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Natriumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 50.6 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 77 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.27 (d, 2H, H-2, -6), 6.70 (d, 2H, H-3, -5), 3.72 (d, 2H, H-7), 1.67-1.59 (m, 1H, H-8), 1.48-1.20 (m, 8H, H-9, -10, -11, -13), 0.84 (t, 6H, H-12, -14).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 158.90 (C-4), 132.12 (C-2, -6), 116.32 (C-3, -5), 112.45 (C-1), 70.77 (C-7), 39.32 (C-8), 30.49 (C-9), 29.06 (C-10), 23.83 (C-13), 23.02 (C-11), 14.06 (C-12), 11.07 (C-14).

8.1.38 Synthese von 4-(2'-Ethylhexyloxy)phenylboronsäure (**69**)

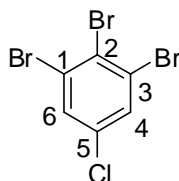


Für die Synthese von **69** werden in einem 250 mL Schlenkkolben 10.0 g (35 mmol, 1 Äq.) 1-Brom-4-(2'-ethylhexyloxy)benzol (**68**) in 116 mL absolutem, entgastem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Anschließend werden 21 mL (53 mmol, 1.5 Äq., 2.5M in Hexan) n-Butyllithium langsam zugegeben. Nach 1 Stunde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ werden dem Reaktionsgemisch 14 mL (123 mmol, 3.5 Äq.) Trimethylborat zugespritzt. Das Gemisch wird im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur kommen gelassen. Nach Zugabe von 150 mL Salzsäure (2M) wird das Gemisch mit Chloroform (2 x 150 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 150 mL) gewaschen und mit gesättigter Kochsalzlösung (1 x 100 mL) vorgetrocknet. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan/ Essigsäurethylester 2:1) gereinigt. Es werden 5.1 g einer blassgelben Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 59 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.07 (d, 2H, H-2, -6), 6.93 (d, 2H, H-3, -5), 3.86 (d, 2H, H-8), 1.71-1.66 (m, 1H, H-9), 1.48-1.17 (m, 8H, H-10, -11, -12, -14), 0.89-0.80 (m, 6H, H-13, -15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 163.04 (C-4), 137.43 (C-2, -6), 114.06 (C-3, -5), 97.87 (C-1), 70.39 (C-8), 39.39 (C-9), 30.56 (C-10), 29.12 (C-11), 23.89 (C-14), 23.06 (C-12), 14.08 (C-13), 11.13 (C-15).

8.1.39 Synthese von 1,2,3-Tribrom-5-chlorbenzol (**73**)

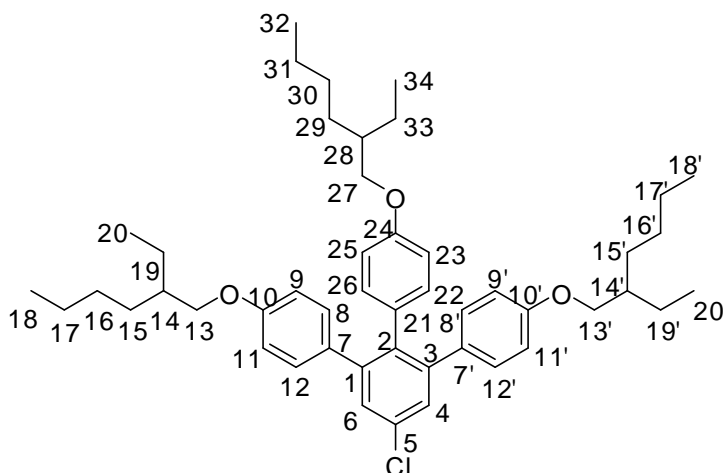


Für die Synthese von **73** werden in einem 500 mL Dreihalskolben 45 mL Acetonitril auf 50 °C erhitzt. Anschließend werden 15 mL (298 mmol, 3.8 Äq.) elementares Brom zugetropft, gefolgt von 10 g (78 mmol, 1 Äq.) 4-Chloranilin (**72**) in 12 mL Acetonitril. Nach 30 Minuten bei 50 °C werden dem Reaktionsgemisch 11 mL (94 mmol, 1.2 Äq.) *tert*-Butylnitrit suspendiert in 150 mL Acetonitril zugesetzt und so lange gerührt, bis die Gasentwicklung abgeschlossen ist. Nach dem Abkühlen werden dem Reaktionsgemisch 100 mL einer gesättigten Natriumsulfit-Lösung zugesetzt bis eine Entfärbung der Lösung stattfindet. Anschließend werden dem Gemisch 400 mL Salzsäure (3M) zugesetzt und mit Diethylether (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Salzsäure (2 x 200 mL, 2M) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Es werden 15.7 g orangefarbene Nadeln erhalten, was einer Ausbeute von 58 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.52$ (s, 2H, H-4, -6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 134.03$ (C-5), 132.21 (C-4, -6), 126.26 (C-1, -3), 126.12 (C-2).

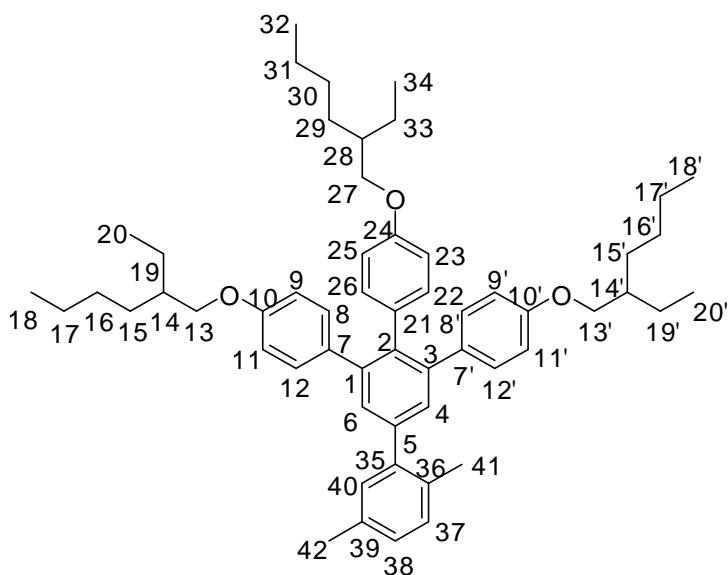
8.1.40 Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-chlorbenzol (**70**)



Für die Synthese von **70** werden in einem 500 mL Dreihalskolben 20 mL (40 mmol, 6 Äq., 2M) entgaste, wässrige Natriumcarbonat-Lösung, 40 mL absolutes, entgastes Ethanol, 2.3 g (7 mmol, 1 Äq.) 1,2,3-Tribrom-5-chlorbenzol (**73**) und 5.0 g (20 mmol, 3 Äq.) 4-(2'-Ethylhexyloxy)phenylboronsäure (**69**) in 80 mL absolutem, entgasten Toluol unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden dem Reaktionsgemisch 0.07 g (0.07 mmol, 0.01 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugesetzt und für 18 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 80 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan) gereinigt. Es werden 2.4 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 50 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.52$ (s, 2H, H-4, -6), 7.19-7.16 (m, 6H, H-8, -8', -12, -12', -22, -26), 6.87 (d, 6H, H-9, -9', -11, -11', -23, -25), 3.81 (d, 6H, H-13, -13', -27), 1.70-1.64 (m, 3H, H-14, -14', -28), 1.49-1.19 (m, 24H, Alkyl- CH_2), 0.89-0.80 (m, 18H, H-18, -18', -20, -20', -32, -34).

8.1.41 Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-dimethylphenyl)benzol (**71**)

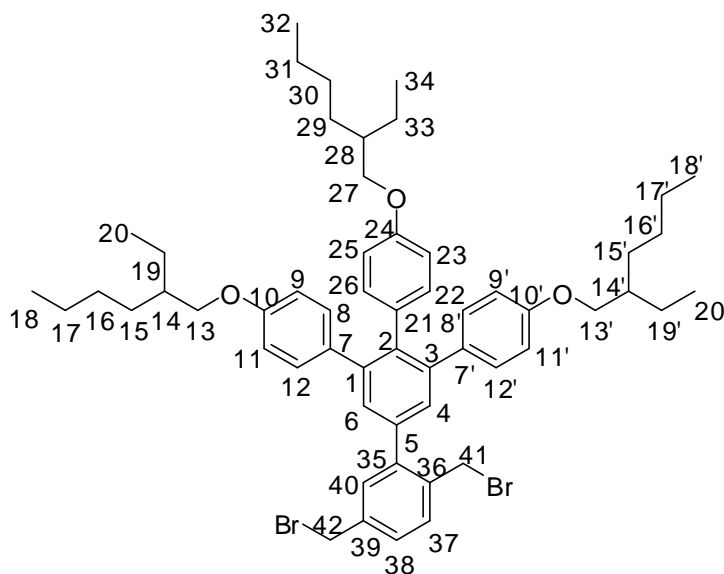


Für die Synthese von **71** wird in einem ersten Schritt in einem 50 mL Zweihalskolben 2,5-Dimethylbenzylmagnesiumbromid hergestellt. Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.14 g (6 mmol, 1.7 Äq.) Magnesiumspäne in 10 mL entgastem, absoluten Diethylether vorgelegt. Anschließend werden 0.88 g (5 mmol, 1.4 Äq.) 2-Brom-1,4-dimethylbenzol so zugetropft, dass der Ether konstant leicht siedet (Notfalls im Wasserbad kühlen). Nach beendeter Zugabe wird die Arylmagnesiumbromid Suspension für 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

In einem zweiten Schritt werden in einem 250 mL Dreihalskolben 2.42 g (3 mmol, 1 Äq.) 1,2,3-Tris-(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-chlorbenzol (**70**) und 0.02 g (0.03 mmol, 0.01 Äq.) 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propannickel(II)chlorid in 20 mL entgastem, absoluten Diethylether unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad heruntergekühlt, bevor die im ersten Schritt hergestellte, abgekühlte Arylmagnesiumbromid Suspension über eine Kanüle langsam zugetropft wird. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt, das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend über Nacht bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C heruntergekühlt und vorsichtig mit 1.0 mL Wasser gefolgt von 5.0 mL Salzsäure (2M) gequencht. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 20 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (n-Hexan) gereinigt. Es werden 1.6 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 62 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.53-6.81 (m, 17H, H-4, -6, -8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -22, -23, -25, -26, -37, -38, -40), 3.79 (d, 6H, H-13, -13', -27), 2.24 (d, 6H, H-41, -42) 1.72-1.62 (m, 3H, H-14, -14', -28), 1.53-1.19 (m, 24H, Alkyl- CH_2), 0.90-0.79 (m, 18H, H-18, -18', -20, -20', -32, -34).

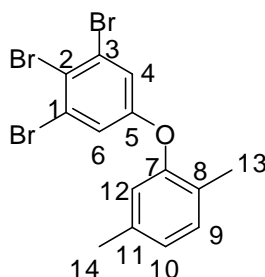
8.1.42 Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-bis(bromomethyl)phenyl)benzol (**63**)



Für die Synthese von **63** werden in einem 100 mL Dreihalskolben 3.3 g (4 mmol, 1 Äq.) 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-dimethylphenyl)benzol (**71**) und 1.5 g (8 mmol, 2 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 20 mL Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Anschließend werden 0.007 g (0.04 mmol, 0.01 Äq.) 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 70-80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das auf dem Reaktionsgemisch schwimmende Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 3.9 g einer braunen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 93 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.35-6.70 (m, 17H, H-5, -6, -8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -22, -23, -25, -26, -37, -38, -40), 4.53-4.71 (m, 4H, H-41, -42), 3.80-3.65 (m, 6H, H-13, -13', -27), 1.67-1.65 (m, 3H, H-14, -14', -28), 1.47-1.19 (m, 24H, H-15, -15', -16, -16', 17, -17', -19, -19', -29, -30, -31, -33), 0.87-0.79 (m, 18H, H-18, -18', 20, -20', -32, -34).

8.1.43 Synthese von 1,2,3-Tribrom-5-(2',5'-dimethylphenoxy)benzol (77)

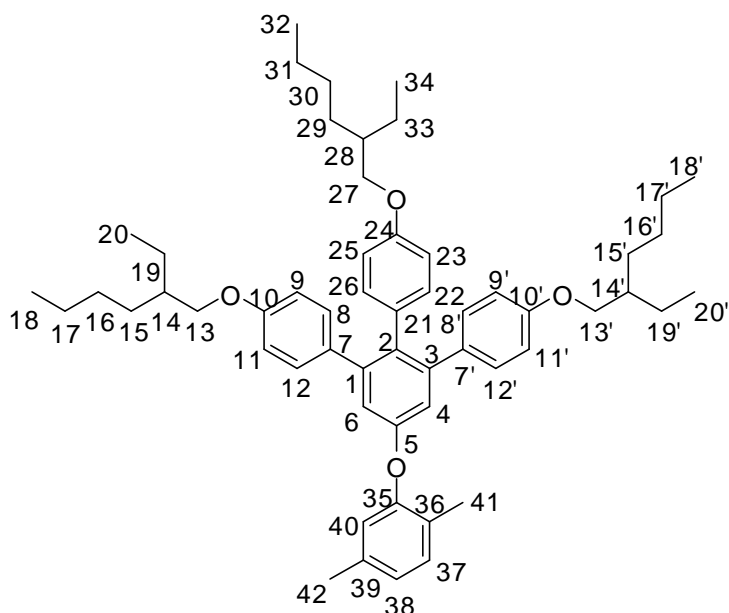


Für die Synthese von **77** werden in einem 250 mL Zweihalskolben 10.0 g (30 mmol, 1 Äq.) 1,2,3-Tribrom-5-fluorbenzol (**76**), 3.7 g (30 mmol, 1 Äq.) 2,5-Dimethylphenol (**75**) und 9.0 g (60 mmol, 2 Äq.) Kaliumcarbonat in 40 mL absolutes *N,N*-Dimethylformamid unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und für 48 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter dekantiert und der verbleibende Rückstand mit 200 mL *n*-Hexan gewaschen. Die organische Phase wird mit Wasser (4 x 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan) gereinigt. Es werden 7.2 g eines farblosen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 55 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.07$ (d, 1H, H-9), 7.03 (s, 2H, H-4, -6), 6.89 (d, 1H, H-10), 6.67 (s, 1H, H-12), 2.24 (s, 3H, H-14), 2.05 (s, 3H, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 157.72$ (C-5), 152.42 (C-7), 137.73 (C-11), 131.58 (C-9), 126.90 (C-8), 126.34 (C-10), 126.07 (C-1, -3), 121.10 (C-12), 120.82 (C-4, -6), 119.64 (C-2), 20.95 (C-14), 15.60 (C-13).

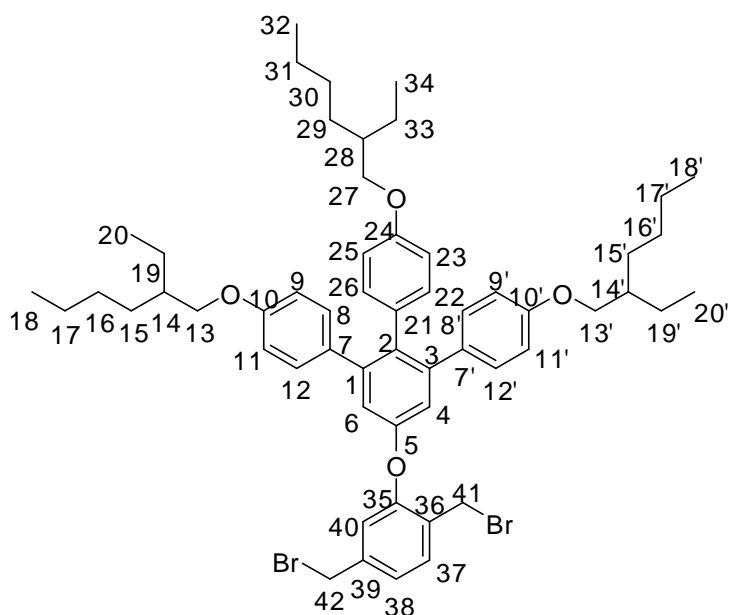
8.1.44 Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-dimethylphenoxy)benzol (**74**)



Für die Synthese von **74** werden in einem 250 mL Dreihalskolben 30 mL (60 mmol, 6 Äq., 2M) entgaste, wässrige Natriumcarbonat-Lösung, 4.4 g (10 mmol, 1 Äq.) 1,2,3-Tribrom-5-(2,5-dimethylphenoxy)benzol (**77**) und 8.9 g (35 mmol, 3.5 Äq.) 4-(2'-Ethylhexyloxy)phenylboronsäure (**69**) in 50 mL absolutem, entgasten Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden dem Reaktionsgemisch 0.35 g (0.3 mmol, 0.03 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugesetzt und für 48 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel weitgehend im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in n-Hexan (150 mL) aufgenommen und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Chloroform) gereinigt. Es werden 6.8 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 84 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.33-6.70 (m, 17H, H-4, -6, -8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -22, -23, -25, -26, -37, -38, -40), 3.80-3.65 (m, 6H, H-13, -13', -27), 2.22-2.20 (m, 6H, H-41, -42), 1.67-1.66 (m, 3H, H-14, -14', -28), 1.44-1.26 (m, 24H, Alkyl- CH_2), 0.88-0.83 (m, 18H, H-18, -18', -20, -20', -32, -34).

8.1.45 Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-bis(brommethyl)phenoxy)benzol (**65**)

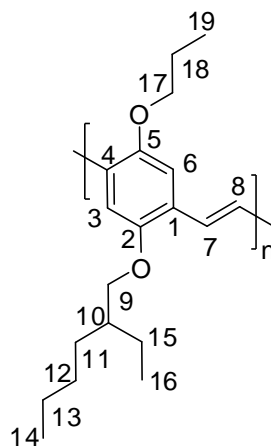


Für die Synthese von **65** werden in einem 250 mL Dreihalskolben 6.8 g (8 mmol, 1 Äq.) 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-dimethylphenoxy)benzol (**74**) und 3.2 g (17 mmol, 2 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 70 mL Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Anschließend werden 0.014 g (0.08 mmol, 0.01 Äq.) 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 5 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das auf dem Reaktionsgemisch schwimmende Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 7.2 g einer braunen Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 88 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.36\text{-}6.46$ (m, 17H, H-4, -6, -8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -22, -23, -25, -26, -37, -38, -40), 4.53-4.31 (m, 4H, H-41, -42), 3.80-3.64 (m, 6H, H-13, -13', -27), 1.70-1.58 (m, 3H, H-14, -14', -28), 1.49-1.16 (m, 24H, H-15, -15', -16, -16', -17, -17', -19, -19', -29, -30, -31, -33), 0.88-0.78 (m, 18H, H-18, -18', -20, -20', -32, -34).

8.2 Polymersynthesen

8.2.1 Synthese des ^{13}C -markierten OC3C8-PPVs **7b**

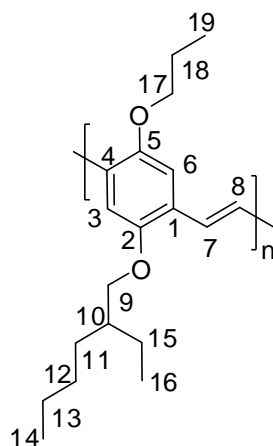


Für die Synthese des ^{13}C -markierten OC3C8-PPVs **7b** werden in einem Zweihalskolben 506 mg (1.1 mmol, 1 Äq.) Monomer **6b** unter Stickstoffatmosphäre in 112 mL absolutem, entgastem Tetrahydrofuran vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird für 15 Minuten bei 0 °C gerührt, bevor die Polymerisation durch Zugabe von 504 mg (4.4 mmol, 4 Äq., 3.3 M in Tetrahydrofuran) Kalium-*tert.*-butanolat initiiert wird. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und nach einer weiteren Stunde auf 45 °C erhitzt. Dem Reaktionsgemisch werden nach 1, 3, 29, 53 und 77 Stunden Proben von jeweils 8 mL entnommen und das darin enthaltene Polymer durch langsames Zutropfen von 40 mL Methanol ausgefällt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen, bevor er über Nacht im Vakuum getrocknet wird. Für die NMR-Untersuchungen werden jeweils 10 mg Polymer in 0.6 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.66$ (s, 2H, $\text{H}_{\text{Olefine}}$), 7.20 (s, 2H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 4.06-4.00 (m, 4H, OCH_2), 1.93-0.93 (m, 20H, $\text{H}_{\text{Aliphaten}}$).

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 151.3$ (C-2), 151.0 (C-5), 127.5 (C-1), 127.0 (C-4), 122.4 (C-7, -8), 110.5 (C-3), 109.6 (C-6), 71.7 (C-9), 71.2 (C-17), 40.0 (C-10), 31.0 (C-11), 29.3 (C-12), 24.4 (C-15), 23.2 (C-13), 23.0 (C-18), 14.0 (C-14), 11.2 (C-16), 10.6 (C-19).

8.2.2 Synthese des ^{13}C -markierten OC3C8-PPVs **7c**



Für die Synthese des ^{13}C -markierten OC3C8-PPVs **7c** werden in einem Schlenkkolben 41 mg (0.09 mmol, 1 Äq.) Monomer **6b** unter Stickstoffatmosphäre in 9 mL absolutem, entgastem Tetrahydrofuran vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird für 15 Minuten bei 0 °C gerührt. An dieser Stelle wird durch Schließen des Hahns am Schlenkkolben ein weiterer Atmosphären austausch unterbunden, bevor dem Reaktionsgemisch 0.45 mL (0.05 Volumenäquivalente) Raumluft über eine Spritze zugesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird nun für weitere 15 Minuten bei 0 °C gerührt, bevor die Polymerisation durch Zugabe von 41 mg (4.4 mmol, 4 Äq., 3.3 M in Tetrahydrofuran) Kalium-*tert.*-butanolat initiiert wird. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiteren 5 Minuten durch langsames Zutropfen von 40 mL Methanol ausgefällt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen, bevor er über Nacht im Vakuum getrocknet wird. Für die NMR-Untersuchungen werden 10 mg Polymer in 0.6 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.62$ (s, 2H, $\text{H}_{\text{Olefine}}$), 7.12 (s, 2H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 3.97-3.90 (m, 4H, OCH_2), 1.84-0.94 (m, 20H, $\text{H}_{\text{Aliphaten}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 151.2$ (C-2, -5), 127.3 (C-1, -4), 123.2 (C-7, -8), 110.5 (C-3), 109.9 (C-6), 71.9 (C-9), 71.3 (C-17), 40.2 (C-10), 31.4 (C-11), 29.5 (C-12), 24.6 (C-15), 23.4 (C-13), 23.2 (C-18), 14.2 (C-14), 11.4 (C-16), 10.8 (C-19).

8.2.3 Polymersynthese unter „Standard-Reaktionsbedingungen“

Für die Synthese von Poly(*p*-phenylen vinylen) wird in einem Zweihalskolben das entsprechende Monomer unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Die benötigte Menge an absolutem, entgastem Tetrahydrofuran, um eine Monomerkonzentration von 10 mmol/L zu erzielen, wird mittels einer Spritze zum Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 15 Minuten bei 0 °C gerührt, bevor die Polymerisation durch Zugabe von 4 Äquivalenten Kalium-*tert.*-butanolat in Form einer 3.3 molaren, absoluten Tetrahydrofuran-Suspension initiiert wird. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach 24 Stunden wird das Polymer durch langsames Zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Nach Filtration wird das erhaltene Polymer in einer Mischung aus Tetrahydrofuran/Toluol 1:1 (V:V) gelöst und erneut durch langsames Zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Nach erneuter Filtration wird das Polymer über Nacht im Vakuum getrocknet.

Bildet sich kein Niederschlag nach Zugabe des Methanols zum Reaktionsgemisch, so wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mehrfach mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt.

Tabelle 3 Unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ umgesetzte Monomere, deren Aufarbeitung mittels Fällung erfolgte.

Monomer	Einwaage (in mg)		Produkt	Ausbeute (in %)
	Monomer	Base		
12	500	520	13	48
14	500	460	15a	7
20	100	86	21	69
22	100	73	23	55
24	100	118	25	71
63	200	94	64	13
65	500	232	66	37

C8C8-PPV 15a:

Abbildung 5.10: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.3 (s, 2H, H_{Olefine}), 7.2 (s, 2H, H_{Aromaten}), 2.9 - 2.6 (s, 4H, CH₂Ar), 1.6 - 0.8 (m, 30H, H_{Aliphaten}).

ortho-OC8C8-PPV 21:

Abbildung 5.19: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.40$ (s, 2H, $\text{H}_{\text{Olefine}}$), 7.39 (s, 2H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 3.8 (s, 4H, OCH_2), 1.8 - 0.8 (m, 30H, $\text{H}_{\text{Aliphaten}}$).

ortho-OC8-Adamantan-PPV 25:

Abbildung 5.27: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.7 - 7.2$ (m, 4H, $\text{H}_{\text{Olefine}}$, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 4.2 - 3.8 (m, 4H, OCH_2), 2.0 - 0.7 (m, 32H, $\text{H}_{\text{Aliphaten}}$, $\text{H}_{\text{Adamantan}}$).

OC48-PPV 66:

Abbildung 5.48: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.8 - 6.4$ (m, 19H, $\text{H}_{\text{Olefine}}$, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 3.8 - 3.4 (s, 6H, OCH_2), 1.8 - 0.4 (m, 45H, $\text{H}_{\text{Aliphaten}}$).

Tabelle 4 Unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ umgesetzte Monomere, deren Aufarbeitung mittels Extraktion erfolgte.

Monomer	Einwaage (in mg)		Produkt	Ausbeute (in mg)
	Monomer	Base		
38	100	108	39a	47
40	100	111	kein PPV	65
42	100	98	kein PPV	62
44	100	98	Edukt 44	81
46	100	93	kein PPV	166
47	147	103	kein PPV	231

Vinyl-Ph-PPV 39a:

Abbildung 5.37a: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8): $\delta/\text{ppm} = 7.43 - 6.46$ (m, 14H, $\text{H}_{\text{Olefine}}$, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$).

Umsetzung Monomer 40:

Abbildung 5.39: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.28$ (s, 4H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 6.37 (d, 2H, H_A), 6.19 (dt, 2H, H_B), 2.22 - 0.97 ($\text{H}_{\text{C-F}}$).

Umsetzung Monomer 42:

Abbildung 5.40: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.17$ (m, 4H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 6.23 (d, 2H, H_A), 2.30 - 0.84 ($\text{H}_{\text{C-H}}$).

Umsetzung Monomer 44:

Abbildung 5.41 oben: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.22$ (s, 4H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 4.84 (s, 2H, H_A), 1.24-1.22 (m, 12H, $\text{H}_{\text{C-E}}$), 1.01/0.87 (s, 12H, H_G), 0.82 (t, 6H, H_F).

Umsetzung Monomer 46:

Abbildung 5.42: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Substitutionsprodukt: $\delta/\text{ppm} = 7.24$ ($\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 4.49 (H_A), 1.34-1.17 ($\text{H}_{\text{C-E,J}}$), 0.91-0.88 ($\text{H}_{\text{G,H}}$), 0.8 (H_F); Alkohol **60**: $\delta/\text{ppm} = 7.24$ ($\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 4.44 (H_A), 1.97 (H_{OH}), 1.34-1.17 ($\text{H}_{\text{C-E,J}}$), 0.91-0.88 ($\text{H}_{\text{G,H}}$), 0.8 (H_F).

Umsetzung Monomer 47:

Abbildung 5.44: eine exakte Signalzuordnung ist nicht möglich.

8.2.4 Synthese des OC3C8-C6C6-Copolymers 19

Für die Synthese von Copolymer **19** werden in einem 250 mL Zweihalskolben 187 mg (0.4 mmol, 1 Äq.) Monomer **6** und 180 mg (0.4 mmol, 1 Äq.) Monomer **12** unter Stickstoffatmosphäre in 83 mL Tetrahydrofuran vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird für 15 Minuten bei 0 °C gerührt, bevor die Polymerisation durch Zugabe von 374 mg (3.3 mmol, 8 Äq., 3.3 M in Tetrahydrofuran) Kalium-*tert.*-butanolat initiiert wird. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 Stunden wird das Polymer durch langsames Zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Nach Filtration wird das erhaltene Polymer in einer Mischung aus Tetrahydrofuran/ Toluol 1:1 (V:V) gelöst und erneut durch langsames zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Nach erneuter Filtration wird das Polymer über Nacht im Vakuum getrocknet. Es werden 182 mg eines roten Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 39 % entspricht.

Abbildung 5.5: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.6 - 6.8$ (m, 8H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$, $\text{H}_{\text{Olefine}}$), 4.2 - 3.8 (m, 4H, OCH_2), 2.7 (s, 4H, CH_2Ar), 1.9 - 0.8 (m, 52H, $\text{H}_{\text{Aliphaten}}$).

8.2.5 Synthese des *ortho*-OC8C8-*ortho*-Adamantan-Copolymers **37**

Für die Synthese von Copolymer **37** werden in einem 100 mL Zweihalskolben 42 mg (0.08 mmol, 1 Äq.) Monomer **20** und 50 mg (0.08 mmol, 1 Äq.) Monomer **22** unter Stickstoffatmosphäre in 16 mL Tetrahydrofuran vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird für 15 Minuten bei 0 °C gerührt, bevor die Polymerisation durch Zugabe von 72 mg (0.6 mmol, 8 Äq., 3.3 M in Tetrahydrofuran) Kalium-*tert.*-butanolat initiiert wird. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 Stunden wird das Polymer durch langsames Zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Nach Filtration wird das erhaltene Polymer in einer Mischung aus Tetrahydrofuran/ Toluol 1:1 (V:V) gelöst und erneut durch langsames zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Nach erneuter Filtration wird das Polymer über Nacht im Vakuum getrocknet. Es werden 36 mg eines gelben Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 55 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.8 - 7.2$ (m, 8H, $\text{H}_{\text{Olefine}}$, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), $4.2 - 3.7$ (m, 8H, OCH_2), $2.0 - 0.7$ (m, 64H, $\text{H}_{\text{Aliphaten}}$, $\text{H}_{\text{Adamantan}}$).

8.2.6 Synthese des C8C8-PPVs **15b**

Für die Synthese von C8C8-PPVs **15b** werden in einem 250 mL Schlenkkolben 455 mg (0.9 mmol, 1 Äq.) Monomer **14** unter Stickstoffatmosphäre in 93 mL Tetrahydrofuran vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird für 15 Minuten bei -65 °C gerührt, bevor die Polymerisation durch Zugabe von 418 mg (3.7 mmol, 4 Äq., 3.3 M in Tetrahydrofuran) Kalium-*tert.*-butanolat initiiert wird. Nach 10 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 24 Stunden wird das Polymer durch langsames Zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Nach Filtration wird das erhaltene Polymer in einer Mischung aus Tetrahydrofuran/ Toluol 1:1 (V:V) gelöst und erneut durch langsames zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Nach erneuter Filtration wird das Polymer über Nacht im Vakuum getrocknet. Es werden 97 mg eines gelben Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 32 % entspricht.

Abbildung 5.10: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.3$ (s, 2H, $\text{H}_{\text{Olefine}}$), 7.2 (s, 2H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), $2.9 - 2.6$ (s, 4H, CH_2Ar), $1.6 - 0.8$ (m, 30H, $\text{H}_{\text{Aliphaten}}$).

8.2.7 Polymersynthese unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“

Für die PPV Synthese unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ wird in einem Zweihalskolben das entsprechende Monomer unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Die benötigte Menge an absolutem, entgastem Tetrahydrofuran, um eine Monomerkonzentration von 133 mmol/L zu erzielen, wird mittels einer Spritze zum Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird nun auf ungefähr 50 °C erhitzt. Die Polymerisation wird durch langsames Zutropfen (~ 20 Tropfen/ Minute) von 6 Äquivalenten Kalium-*tert.*-butanolat in Form einer 0.25 molaren, absoluten Tetrahydrofuran-Suspension initiiert. Nach einer Reaktionszeit von etwa 12 Stunden bei 50 °C wird das Polymer durch langsames Zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Nach Filtration wird das Polymer über Nacht im Vakuum getrocknet. Bildet sich kein Niederschlag, so wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mehrfach mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum entfernt.

Tabelle 5 Unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ umgesetzte Monomere.

Monomer	Einwaage (in mg)		Produkt	Ausbeute (in %)
	Monomer	Base		
38	500	808	39b	48
44	100	146	Edukt 44	80

Vinyl-Ph-PPV 39b:

Abbildung 5.37b: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 7.39 - 6.49$ (m, 14H, $\text{H}_{\text{Olefine}}$, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$).

Umsetzung Monomer 44:

Abbildung 5.41 unten: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.22$ (s, 4H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 4.84 (s, 2H, H_A), 1.24-1.22 (m, 12H, $\text{H}_{\text{C-E}}$), 1.01/0.87 (s, 12H, H_G), 0.82 (t, 6H, H_F).

8.2.8 Polymersynthese unter Zugabe von LHMDS

Für die Synthese von Poly(*p*-phenylen vinylen) wird in einem Zweihalskolben das entsprechende Monomer unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Die benötigte Menge an absolutem, entgastem Tetrahydrofuran, um eine Monomerkonzentration von 10 mmol/L zu erzielen, wird mittels einer Spritze zum Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 15 Minuten bei 0 °C

gerührt, bevor die Polymerisation durch Zugabe von 4 Äquivalenten Lithium bis(trimethylsilyl)amid in Form einer 3.3 molaren, absoluten Tetrahydrofuran-Suspension initiiert wird. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 Stunden wird das Polymer durch langsames Zutropfen des 5-fachen Volumenüberschusses an Methanol ausgefällt. Sofern sich kein Niederschlag bildet, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Tabelle 6 Durch Zugabe von LHMDS umgesetzte Monomere.

Monomer	Einwaage (in mg)		Produkt	Ausbeute (in mg)
	Monomer	Base		
46	100	140	Alkohol 60	132
47	148	154	kein PPV	269

Umsetzung Monomer 46:

Abbildung 5.43: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.15$ (s, 4H, $\text{H}_{\text{Aromaten}}$), 4.34 (s, 2H, H_A), 1.76 (breit, 2H, H_{OH}), 1.33-1.18 (m, 12H, $\text{H}_{\text{C-E}}$), 0.89/0.84 (m, 12H, $\text{H}_{\text{G,H}}$), 0.76 (m, 6H, H_F).

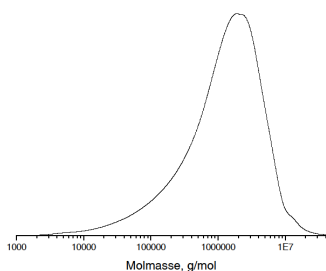
Umsetzung Monomer 47:

Abbildung 5.44: eine exakte Signalzuordnung ist nicht möglich.

8.2.9 Polymersynthese unter Zugabe von Pyridin

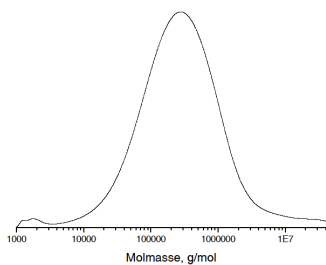
Für die Synthese von **39** unter Zugabe von Pyridin werden in einem Zweihalskolben 200 mg (0,5 mmol, 1 Äq.) Monomer **38** in 0.5 mL 1,2-Dichlorbenzol unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 175 °C erhitzt. Sobald es 70 °C erreicht hat werden 0.07 mL (10 mmol, 2 Äq.) Pyridin zum initiieren der Polymerisation hinzugegeben. Nach etwa 15 Minuten bei 175 °C wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, filtriert und der Feststoff mit Toluol (10 mL) nachgewaschen. Das Polymer wird durch langsames zuntropfen der Toluol-Suspension in das 10-fache Volumen an Ethanol ausgefällt. Da sich keinerlei Niederschlag bildet wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 6 mg eines orange-gelben Materials erhalten, was einer Ausbeute von 5 % entspricht.

9 Anhang



M_n (in g/mol)	M_w (in g/mol)	PDI
$6.17 \cdot 10^5$	$2.24 \cdot 10^6$	3.6

Abbildung 9.1 GPC-Chromatogramm des *ortho*-OC8C8-PPVs 21.



M_n (in g/mol)	M_w (in g/mol)	PDI
$1.51 \cdot 10^5$	$5.75 \cdot 10^5$	3.8

Abbildung 9.2 GPC-Chromatogramm des *ortho*-OC8-Adamantan-PPVs 25.

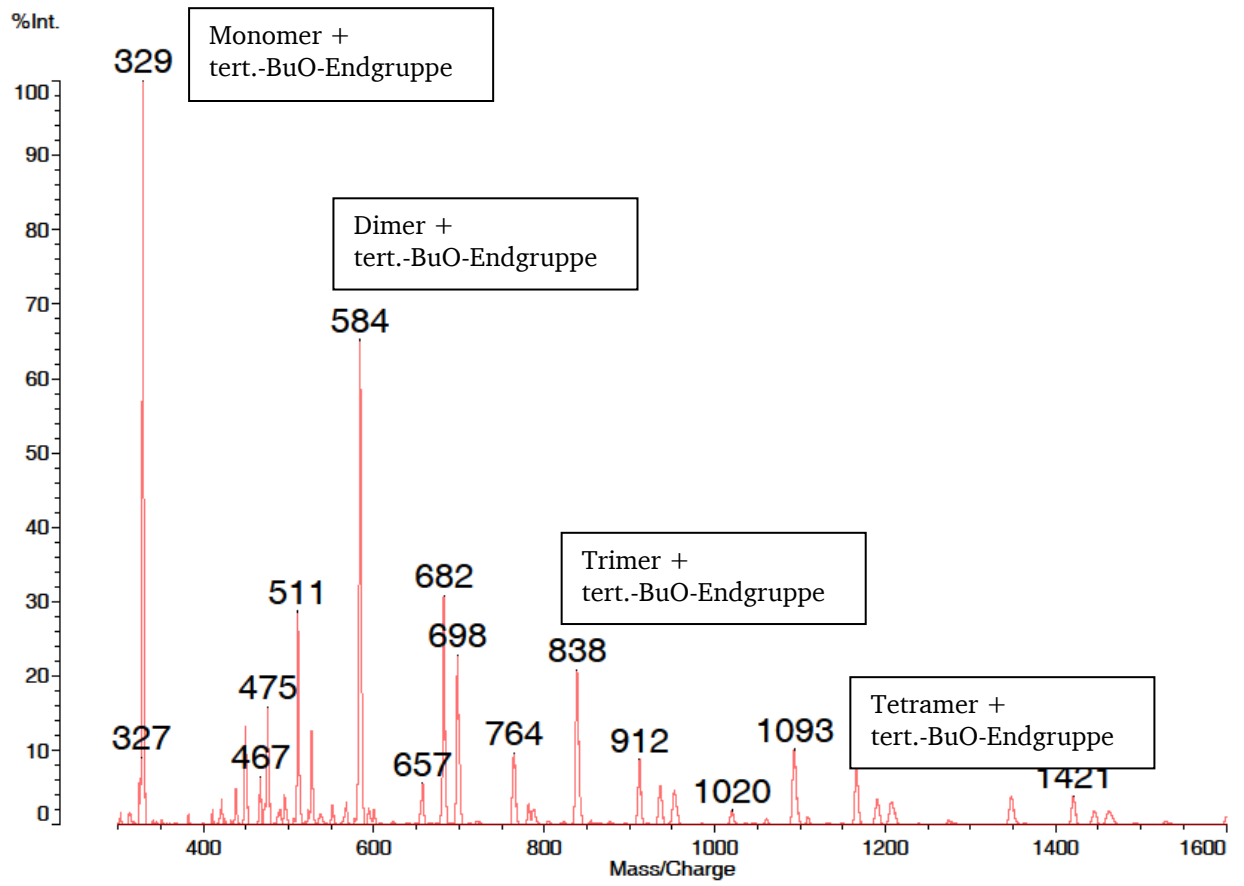


Abbildung 9.3 MALDI-ToF der Vinyl-Ph-PPVs 39.

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
Ac	Acetyl-
ADMET	engl.: <i>acyclic diene metathesis polymerization</i> , Acyclische Dienmetathese Polymerisation
AE	Arbeitselektrode
Äq	Äquivalente
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
Alq ₃	Tris(8-hydroxychinolin)aluminium(III)
BSB-Cz	4,4'-Bis[(<i>N</i> -carbazole)styryl]biphenyl
Bu	Butyl-
C6C6-PPV	Poly[2,5-dihexyl-1,4-phenylen vinylen]
C8C8-PPV	Poly[2,5-bis(2'-ethylhexyl)-1,4-phenylen vinylen]
C48-PPV	Poly[2-(1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-phenyl)-1,4-phenylen vinylen]
CV	Cyclovoltammetrie
d	dublett
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzochinon
Δ	Wärmezufuhr
δ	chemische Verschiebung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppp	(diphenylphosphanyl)propan
E	Potential
E _a	Ionenaffinität
EBL	engl.: <i>electron blocking layer</i> , Elektronenblockierschicht
EL	Elektrolumineszenz
E _{onset}	Onset-Potential
EPR	engl.: <i>electron paramagnetic resonance</i> , Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl-
ETL	engl.: <i>electron transport layer</i> , Elektronentransportschicht
Eu(CPO) ₂ (TTA) ₃	Bis-(9-diphenylphosphoryl)-(N-carbazole))-tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionato)-europium(III)
eV	Elektronenvolt

°C	Grad Celsius
GE	Gegenelektrode
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
h	Stunde
HBL	engl.: <i>hole blocking layer</i> , Lochblockierschicht
HOMO	engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
HSQC	engl.: <i>heteronuclear single-quantum correlation</i>
HTL	engl.: <i>hole transport layer</i> , Lochtransportschicht
I_p	Ionisationspotential
i_{pa}	anodischer Spitzenstrom
i_{pc}	kathodischer Spitzenstrom
Ir(ppy) ₃	<i>fac</i> -tris-2-phenylpyridin-iridium(III)
ISC	engl.: intersystem crossing, Übergang zwischen Systemen
ITO	engl.: <i>indium tin oxide</i> , Indium-Zinn-Oxid
Kat.	Katalysator
KOtBu	Kalium- <i>tert.</i> -butanolat
L	Liter
LCD	engl.: <i>liquid crystal display</i> , Flüssigkristallbildschirm
LED	engl.: <i>light emitting diode</i> , Leuchtdiode
LHMDS	Lithium bis(trimethylsilyl)amid
lm	Lumen
LS	Lichtstreuung
LUMO	engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	milli-
M	molar
m	Multipllett
MALDI	engl.: <i>Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization</i> , Matrix-unterstützte Laser Desorption/ Ionisation
MDMO-PPV	Poly[2-(3',7'-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylen vinylen]
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen]
MHz	Megahertz

ML-OLED	engl.: <i>multi layer organic light emitting diode</i> , Mehrschicht-Leuchtdiode
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
n	nano
v	Geschwindigkeit des Elementarteilchens
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	engl.: <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> , Kernspinresonanzspektroskopie
OC1C10-PPV	Poly[2-(3',7'-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylen vinylen]
OC3C8-PPV	Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxy-1,4-phenylen vinylen]
OC48-PPV	Poly[2-(1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-phenoxy)1,4-phenylen vinylen]
OLED	engl.: <i>organic light emitting diode</i> , organische Leuchtdiode
<i>ortho</i> -Adamantan-PPV	Poly[2,3-bis(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen vinylen]
<i>ortho</i> -OC8-Adamantan-PPV	Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen vinylen]
<i>ortho</i> -OC8C8-PPV	Poly[2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen]
<i>p</i>	<i>para</i>
P3AT	Poly(3-alkylthiophen)
PDAF	Poly(9,9-dialkylfluoren)
PDI	Polydispersitätsindex
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)
Ph	phenyl-
POLED	engl.: <i>polymer based organic light emitting diode</i> , polymerbasierte organische Leuchtdiode
PPE	Poly(<i>p</i> -phenylen ethinylen)
ppm	engl.: <i>parts per million</i> , Teile einer Million
PPP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen)
PPyV	Poly(<i>p</i> -pyridyl vinylen)
PS	Polystyrol
PSS	Polystyrolsulfonat
ROMP	engl.: <i>ring-opening metathesis polymerization</i> , Ringöffnende Metathesepolymerisation

RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SAXS	engl.: <i>small-angle X-ray scattering</i> , Röntgenkleinwinkelstreuung
SL-OLED	engl.: <i>single layer organic light emitting diode</i> , Einschicht Leuchtdiode
SM	engl.: <i>small molecule</i> , kleines Molekül
SMOLED	engl.: <i>small molecule based organic light emitting diode</i> , auf kleinen Molekülen basierte organische Leuchtdiode
t	Triplet
TBABF ₄	Tetra- <i>n</i> -butylammonium tetrafluoroborat
TBB	Tolan-bis-benzyl
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl
tert.	tertiär
Tf	Trifluormethansulfonsäure
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
ToF	engl.: <i>time of flight</i> , Flugzeitmessung
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
UV	Licht im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums
V	Volt
V	Volumen
Vinyl-EP-PPV	Poly[1,4-phenylen-1,2-di-(1'-ethylpentyl) vinylen]
Vinyl-MP-PPV	Poly[1,4-phenylen-1,2-di-(1',1'-dimethylpentyl) vinylen]
Vinyl-P-PPV	Poly[1,4-phenylen-1,2-dipentyl vinylen]
Vinyl-Ph-PPV	Poly[1,4-phenylen-1,2-diphenyl vinylen]
Vis	Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums
W	Watt
WAXS	engl.: <i>wide-angle X-ray scattering</i> , Röntgenweitwinkelstreuung
wt	gewichts-
XRD	engl.: <i>X-ray diffraction</i> , Röntgenbeugungsexperiment
z.B.	zum Beispiel

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Schematischer Aufbau einer sogenannten Einschicht-Leuchtdiode (SL-OLED)....	3
Abbildung 2.2	Schematische Darstellung der Prozesse in einer arbeitenden OLED mit Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination (3), Exzitonendiffusion (4), Exzitonazerfall (5).	4
Abbildung 2.3	Energiediagramm der p-Orbitale a) eines Atoms, b) eines Moleküls, c) eines großen Moleküls und d) eines unendlich großen Moleküls (Festkörper). ¹⁸	6
Abbildung 2.4	Beispiele für „kleine Moleküle“, die in SMOLEDs Verwendung finden.	7
Abbildung 2.5	Beispiele für Polymere, die in POLEDs Verwendung finden.	8
Abbildung 2.6	Beispiele für die substituentenbedingte Änderung der Emissionsfarbe von PPVs.	21
Abbildung 4.1	Struktur des verwendeten Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxy-1,4-phenylen vinylen]s (OC3C8-PPV) (7) und des entsprechenden Monomers 6	28
Abbildung 4.2	Struktur des Poly[2-(3',7'-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylen vinylen]s (OC1C10-PPV) (9) und des entsprechenden Monomers 8	29
Abbildung 4.3	Exemplarisches ¹³ C-NMR-Spektrum des ¹³ C-markierten OC3C8-PPVs 7b mit Signalzuordnung, aufgenommen in CD ₂ Cl ₂ (*). Die Pfeile kennzeichnen bisher nicht zuordenbare Signale.	32
Abbildung 4.4	Exemplarisches HSQC-Spektrum des ¹³ C-markierten OC3C8-PPVs 7b , aufgenommen in CD ₂ Cl ₂ (*).	33
Abbildung 4.5	¹³ C-NMR-Spektrum des ¹³ C-markierten OC3C8-PPVs 7c mit Signalzuordnung, aufgenommen in CD ₂ Cl ₂ (*).	35
Abbildung 5.1	Struktur des Poly[2,5-dihexyl-1,4-phenylen vinylen]s (C6C6-PPV) (13) und des entsprechenden Monomers 12	40
Abbildung 5.2	Struktur des Poly[2,5-bis(2'-ethylhexyl)-1,4-phenylen vinylen]s (C8C8-PPV) (15) und des entsprechenden Monomers 14	41
Abbildung 5.3	Fotographie des C6C6-PPVs 13 bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.	43
Abbildung 5.4	Fotographie einer Lösung aus OC3C8-PPV 7 (links) und einer Lösung aus OC3C8-C6C6-Copolymer 19 (rechts) in THF (c = 1 mg/mL) bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.	44
Abbildung 5.5	¹ H-NMR-Spektrum des OC3C8-C6C6-Copolymers 19 mit Signalzuordnung, aufgenommen in CDCl ₃ (*).	46
Abbildung 5.6	GPC-Chromatogramm des OC3C8-C6C6-Copolymers 19	47

Abbildung 5.7	Cyclovoltammogramm eines OC3C8-C6C6-Copolymerfilms 19 auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu ₄ NBF ₄ in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.....	48
Abbildung 5.8	Elektrolumineszenzspektrum des OC3C8-C6C6-Copolymers 19 (schwarze Kurve) und des OC3C8-Homopolymers 7 (rote Kurve).	49
Abbildung 5.9	Lebensdaueremessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/OC3C8-C6C6-Copolymer 19 /Ca (schwarze Kurve) und einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/OC3C8-Homopolymer 7 /Ca (rote Kurve) bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm ² . 50	
Abbildung 5.10	¹ H-NMR-Spektrum des C8C8-Homopolymers 15a (unteres Spektrum, CDCl ₃ (*)) und 15b (oberes Spektrum, CD ₂ Cl ₂ (*)) mit Signalzuordnung.....	51
Abbildung 5.11	GPC-Chromatogramm des C8C8-Homopolymers 15 a (schwarze Kurve) und 15b (rote Kurve).....	52
Abbildung 5.12	Cyclovoltammogramm eines C8C8-Homopolymerfilms 15a (links) und 15b (rechts) auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu ₄ NBF ₄ in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.....	53
Abbildung 5.13	Elektrolumineszenzspektren der C8C8-Homopolymere 15a (schwarze Kurve) und 15b (rote Kurve).	54
Abbildung 5.14	Lebensdaueremessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/C8C8-Homopolymer 15a /Ca (schwarze Kurve) und einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/C8C8-Homopolymer 15b /Ca (rote Kurve) bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm ²	55
Abbildung 5.15	Struktur des Poly[2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen]s (<i>ortho</i> -OC8C8-PPV) (21) und des entsprechenden Monomers 20	59
Abbildung 5.16	Struktur des Poly[2,3-bis(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen vinylen]s (<i>ortho</i> -Adamantan-PPV) (23) und des entsprechenden Monomers 22	59
Abbildung 5.17	Struktur des Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethyloxy-1'-adamantan)-1,4-phenylen vinylen]s (<i>ortho</i> -OC8-Adamantan-PPV) (25) und des entsprechenden Monomers 24 . 60	
Abbildung 5.18	Fotographie des <i>ortho</i> -Adamantan-PPVs 23 bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.....	65
Abbildung 5.19	¹ H-NMR-Spektrum des <i>ortho</i> -OC8C8-Homopolymers 21 mit Signalzuordnung, aufgenommen in CDCl ₃ (*).	66
Abbildung 5.20	Cyclovoltammogramm eines <i>ortho</i> -OC8C8-Homopolymerfilms 21 auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu ₄ NBF ₄ in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.....	68

Abbildung 5.21	Elektrolumineszenzspektrum des <i>ortho</i> -OC8C8-Homopolymers 21	69
Abbildung 5.22	Lebensdaueremessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/ <i>ortho</i> -OC8C8-Homopolymer 21 /Ca bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm ²	70
Abbildung 5.23	GPC-Chromatogramm des <i>ortho</i> -OC8C8- <i>ortho</i> -Adamantan-Copolymers 37	71
Abbildung 5.24	Cyclovoltammogramm eines <i>ortho</i> -OC8C8- <i>ortho</i> -Adamantan-Copolymerfilms 37 auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu ₄ NBF ₄ in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.....	72
Abbildung 5.25	Elektrolumineszenzspektrum des <i>ortho</i> -OC8C8- <i>ortho</i> -Adamantan-Copolymers 37 (schwarze Kurve) und des <i>ortho</i> -OC8C8-Homopolymers 21 (rote Kurve).	72
Abbildung 5.26	Lebensdaueremessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/ <i>ortho</i> -OC8C8- <i>ortho</i> -Adamantan-Copolymer 37 /Ca bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm ²	73
Abbildung 5.27	¹ H-NMR-Spektrum des <i>ortho</i> -OC8-Adamantan-Homopolymers 25 mit Signalzuordnung, aufgenommen in CD ₂ Cl ₂ (*).	74
Abbildung 5.28	Cyclovoltammogramm eines <i>ortho</i> -OC8-Adamantan-Homopolymerfilms 25 auf einer Glaskohlenstoff-elektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu ₄ NBF ₄ in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.....	75
Abbildung 5.29	Elektrolumineszenzspektrum des <i>ortho</i> -OC8-Adamantan-Homopolymers 25	76
Abbildung 5.30	Lebensdaueremessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/ <i>ortho</i> -OC8-Adamantan-Homopolymer 25 /Ca bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm ²	77
Abbildung 5.31	Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-diphenyl vinylen]s (Vinyl-Ph-PPV) (39) und des entsprechenden Monomers 38	81
Abbildung 5.32	Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-dipentyl vinylen]s (Vinyl-P-PPV) (41) und des entsprechenden Monomers 40	82
Abbildung 5.33	Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-di-(1'-ethylpentyl) vinylen]s (Vinyl-EP-PPV) (43) und des entsprechenden Monomers 42	83
Abbildung 5.34	Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-di-(1',1'-dimethylpentyl) vinylen]s (Vinyl-MP-PPV) (45) und des zugehörigen Monomers 44	84
Abbildung 5.35	Struktur des 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(trimethylsilyloxy)hexyl)benzols (46) und des 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(4'-methylbenzylsulfonsäure)hexyl)benzols (47).	84
Abbildung 5.36	Struktur des Poly[1,4-phenylen-1,2-di(2'-ethylhexyloxy) vinylen]s (Vinyl-HO-PPV) (49) und des zugehörigen Monomers 48	85
Abbildung 5.37	¹ H-NMR-Spektrum des Vinyl-Ph-PPVs 39a (oberes Spektrum, THF-d ₈ (*)) und 39b (unteres Spektrum, THF-d ₈ (*)) mit Signalzuordnung.	94
Abbildung 5.38	GPC-Chromatogramm des Vinyl-Ph-PPVs 39a (rote Kurve) und 39b (schwarze Kurve).	95

Abbildung 5.39	$^1\text{H-NMR-Spektrum (CD}_2\text{Cl}_2 \text{ (*)) des während der Umsetzung von Monomer 40 unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ entstandenen Materials mit Signalzuordnung.}$	96
Abbildung 5.40	$^1\text{H-NMR-Spektrum (CD}_2\text{Cl}_2 \text{ (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer 42 unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ mit Signalzuordnung. ..}$	97
Abbildung 5.41	$^1\text{H-NMR-Spektrum (CD}_2\text{Cl}_2 \text{ (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer 44 unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ (oberes Spektrum) und unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ (unteres Spektrum) mit Signalzuordnung.}$	98
Abbildung 5.42	$^1\text{H-NMR-Spektrum (CD}_2\text{Cl}_2 \text{ (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer 46 unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ mit Signalzuordnung. ..}$	99
Abbildung 5.43	$^1\text{H-NMR-Spektrum (CD}_2\text{Cl}_2 \text{ (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer 46 mit LHMDs als Base einschließlich Signalzuordnung.}$	100
Abbildung 5.44	$^1\text{H-NMR-Spektrum (CD}_2\text{Cl}_2 \text{ (*)) des entstandenen Produktes der Umsetzung von Monomer 47 unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ (oberes Spektrum) und mit LHMDs als Base (unteres Spektrum).}$	101
Abbildung 5.45	Struktur des Poly[2-(1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-phenyl)-1,4-phenylen vinylen]s (C48-PPV) (64) und des entsprechenden Monomers 63...	105
Abbildung 5.46	Struktur des Poly[2-(1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-phenoxy)-1,4-phenylen vinylen]s (OC48-PPV) (66) und des entsprechenden Monomers 65.	106
Abbildung 5.47	Fotographie einer Lösung aus OC48-PPV 66 in THF ($c = 1 \text{ mg/mL}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.	111
Abbildung 5.48	$^1\text{H-NMR-Spektrum des OC48-Homopolymers 66 mit Signalzuordnung, aufgenommen in CD}_2\text{Cl}_2 \text{ (*).}$	112
Abbildung 5.49	GPC-Chromatogramm des OC48-Homopolymers 58	113
Abbildung 5.50	Cyclovoltammogramm eines OC48-Homopolymerfilms 66 auf einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen in 0.1 mol/L Bu_4NBF_4 in Acetonitril mit einer Scanrate von 20 mV/s.....	113
Abbildung 5.51	Elektrolumineszenzspektrum des OC48-Homopolymers 66	114
Abbildung 5.52	Lebensdaueremessung einer OLED aus ITO/PEDOT:PSS/OC48-Homopolymer 66 /Ca bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm^2	115
Abbildung 6.1	Elektrolumineszenzspektrum des OC3C8-PPVs 7 zu unterschiedliche Zeiten des Bauteilbetriebs bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm^2 . Links: Auftragung der absoluten EL-Intensität gegen die Wellenlänge; Rechts: Auftragung der normierten EL-Intensität gegen die Wellenlänge.	117

Abbildung 6.2	Ausschnitt aus einer DSC-Kurve des OC3C8-PPVs 7 . Links: Phasenübergang im OC3C8-PPV 7 ($M_w = 5.11 \cdot 10^5$ g/mol; PDI = 3.5); Rechts: Phasenübergang im OC3C8-PPV 7 ($M_w = 1.18 \cdot 10^6$ g/mol; PDI = 3.6).	119
Abbildung 9.1	GPC-Chromatogramm des <i>ortho</i> -OC8C8-PPVs 21	1
Abbildung 9.2	GPC-Chromatogramm des <i>ortho</i> -OC8-Adamantan-PPVs 25	1
Abbildung 9.3	MALDI-ToF der Vinyl-Ph-PPVs 39	2

Schemenverzeichnis

Schema 2.1	Wittig-Polykondensation zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).....	10
Schema 2.2	Wittig-Horner-Polykondensation zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).	10
Schema 2.3	McMurry-Polykondensation zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).	11
Schema 2.4	Heck-Polykondensation zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).	12
Schema 2.5	Darstellung typischer, während der Heck-Reaktion auftretender Defektstrukturen.....	13
Schema 2.6	Stille-Polykondensation zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).	13
Schema 2.7	Suzuki-Polykondensation zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).....	14
Schema 2.8	Suzuki-Polykondensation zur Herstellung von <i>Z,Z</i> -verknüpftem Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen), welches zu <i>E,E</i> -verknüpftem photoisomerisiert wird.....	14
Schema 2.9	Direkte ringöffnende Metathesepolymerisation zur Herstellung von Poly(<i>p</i> - phenylen vinylen).	15
Schema 2.10	Ringöffnende Metathesepolymerisation über ein Precursorpolymer zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).....	15
Schema 2.11	Acyclische Dienmetathese zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).....	16
Schema 2.12	Wessling-Precursor-Route zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).	17
Schema 2.13	Sulfinyl-Precursor-Route zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).....	17
Schema 2.14	Sulfonyl-Precursor-Route zur Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).....	18
Schema 2.15	Xanthat-Precursor-Route für die Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).	18
Schema 2.16	Gilch-Precursor-Route für die Herstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen vinylen).	18
Schema 2.17	Schema des radikalischen Kettenwachstumsmechanismus der Gilch-Precursor- Route.....	24
Schema 2.18	Defektstrukturen, die während der Polymerisation nach Gilch entstehen können.	25
Schema 4.1	Schema des radikalischen Kettenwachstumsmechanismus der Gilch-Precursor- Route mit Darstellung der Defektstrukturen, die während der Polymersynthese entstehen können.	27
Schema 4.2	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5-propoxybenzol (6) und dem ¹³ C-markierten 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2'-ethylhexyloxy)-5- propoxybenzol (6b).	30

Schema 5.1	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dihexylbenzol (12) und 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-di(2'-ethylhexyl)benzol (14).....	42
Schema 5.2	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol (20) mit RX = 2-Ethylhexylbromid; Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,3-bis(ethyloxy-1'-adamantan)benzol (22) mit RX = (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (36).....	62
Schema 5.3	Synthese von (1'-Adamantylethyl)-4-methylbenzylsulfonsäure (36).....	63
Schema 5.4	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-(2-(2'-ethylhexyloxy)-3-(ethyloxy-1'-adamantan)benzol (24).....	64
Schema 5.5	Hörhold-Varianten zur Herstellung von Poly[1,4-phenylen-1,2-diphenyl vinylen] (39).....	81
Schema 5.6	Polyketon Precursor-Route zur Herstellung an der Vinyl-Bindung Alkyl-substituierter PPVs.....	82
Schema 5.7	Synthese von 1,4-Bis(brom(phenyl)methyl)benzol (38).....	86
Schema 5.8	Synthese von 1,4-Bis(1'-bromhexyl)benzol (40), 1,4-Bis(1'-brom-2'-ethylhexyl)benzol (42) und 1,4-Bis(1'-brom-2',2'-dimethylhexyl)benzol (44)..	87
Schema 5.9	Synthese von 1-Brom-2,2-dimethylhexan (58).....	88
Schema 5.10	Synthese von 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(trimethylsilyloxy)hexyl)benzol (46) und 1,4-Bis(2',2'-dimethyl-1'-(4'-methylbenzylsulfonsäure)hexyl)benzol (47).....	89
Schema 5.11	Synthese von 1,4-Bis(brom(2'-ethylhexyloxy)methyl)benzol (48).....	90
Schema 5.12	Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-bis(brommethyl)phenyl)benzol (63).....	108
Schema 5.13	Synthese von 1,2,3-Tris(4-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)-5-(2',5'-bis(brommethyl)phenoxy)benzol (65).....	110

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Entwicklung des Gehaltes an Defektstrukturen im ^{13}C -markierten OC3C8-PPV 7b zu unterschiedlicher Probeentnahmezeit.....	34
Tabelle 2	Gehalt an Defektstrukturen im ^{13}C -markierten OC3C8-PPV 7c mit vermindertem Molekulargewicht nach 35 Minuten Reaktionszeit.	36
Tabelle 3	Unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ umgesetzte Monomere, deren Aufarbeitung mittels Fällung erfolgte.....	167
Tabelle 4	Unter „Standard-Reaktionsbedingungen“ umgesetzte Monomere, deren Aufarbeitung mittels Extraktion erfolgte.	168
Tabelle 5	Unter „modifizierten Reaktionsbedingungen“ umgesetzte Monomere.....	171
Tabelle 6	Durch Zugabe von LHMDs umgesetzte Monomere.....	172

Literaturverzeichnis

- [1] „The Nobel Prize in Chemistry 2000 - Scientific Background". Nobelprize.org. 20 May 2012 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced.html
- [2] (a) Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S., *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 11.
(b) Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [3] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [4] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B., *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [5] Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. US. Patents 3705677 (1972).
- [6] Braun, D.; Heeger, A. J., *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
- [7] Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O' Brien, J.; Wu, W., *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737.
- [8] M- Das Entdeckermagazin: „LCDs Fenster zur digitalen Welt“ 03. Oktober 2012 http://magazin.merck.de/de/Life_and_Style/LCD/Fluessigkristalle1.html.
- [9] Borchardt, J. K., *Materials today* **2004**, *7*, 42.
- [10] Wagner, D.; Wagner, R., *Licht* **2009**, *61*, 808.
- [11] Hertel, D.; Müller, C. D.; Meerholz, K., *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 336.
- [12] Kim, J. S.; Friend, R. H.; Grizzi, I.; Burroughes, J. H., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 023506.
- [13] Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971.
- [14] Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A.B., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897.
- [15] Yan, M.; Rothberg, L. J.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M. E.; Miller, T. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994, *256*, 17.
- [16] Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Burroughs, J. H.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A., *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2791.
- [17] Meschede, D.: *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2002.

- [18] Maier, J.: *Festkörper - Fehler und Funktion: Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie*. B.G. Teubner , Stuttgart Leipzig, 2000.
- [19] Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
- [20] Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Nature* **2000**, *403*, 750.
- [21] Deußen, M.; Bässler, H., *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 76.
- [22] Rehahn, M., *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 18.
- [23] Duan, L.; Qiao, J.; Sun, Y.; Qiu, Y., *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1137.
- [24] Yokoyama, D., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 19187.
- [25] Duan, L.; Hou, L.; Lee, T.-W.; Qiao, J.; Zhang, D.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y., *J. Mater Chem.* **2010**, *20*, 6392.
- [26] Berresheim, A. J.; Müller, M.; Müllen, K., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- [27] Klärner, G.; Lee, J.-I.; Davey, M. H.; Miller, R. D., *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 115.
- [28] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., *Chem Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- [29] Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M., *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1295.
- [30] Hiroshi, K.; Iwahiro, O., *Preparation of polyarylenevinylene*, JP57207618, 1982, Asahi Glass Co Ltd.
- [31] Hiroshi, K.; Iwahiro, O., *Preparation of polyarylenevinylene*, JP57207619, 1982, Asahi Glass Co Ltd.
- [32] Bao, Z.; Chen, Y.; Cai, R.; Yu, L., *Macromolecules* **1993**, *26*, 5281.
- [33] Koch, F.; Heitz, W., *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1531.
- [34] Katayama, H.; Nagao, M.; Nishimura, T.; Matsui, Y.; Umeda, K.; Akamatsu, K.; Tsuruoka, T.; Nawafune, H.; Ozawa, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4350.
- [35] Katayama, H.; Nagao, M.; Nishimura, T.; Matsui, Y.; Fukuse, Y.; Wakioka, M.; Ozawa, F., *Macromolecules* **2006**, *39*, 2039.
- [36] Rajaraman, L.; Balasubramanian, M.; Nanjan, M., *Curr. Sci.* **1980**, *49*, 101.
- [37] Cooke, A. W.; Wagener, K. B., *Macromolecules* **1991**, *24*, 1404.
- [38] Spring, A. M.; Yu, C.-Y.; Horie, M.; Turner, M. L., *Chem. Commun.* **2009**, 2676.
- [39] Yu, C.-Y.; Kingsley, J. W.; Lidzey, D. G.; Turner, M. L., *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1889.

-
- [40] Conticello, V. P.; Gin, D. L.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9708.
- [41] Thorn-Csányi, E.; Pflug, K. P., *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 69.
- [42] Weycharadt, H.; Plenio, H., *Organometallics* **2008**, *27*, 1479.
- [43] Krebs, F. C.; Nyberg, R. B.; Jørgensen, M., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1313.
- [44] Wessling, R. A., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1985**, *72*, 55.
- [45] Roex, H.; Adriaensens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J., *Macromolecules* **2003**, *36*, 5613.
- [46] Vanderzande, D. J.; Issaris, A. C.; Van Der Borgh, M. J.; van Breemen, A. J.; de Kok, M. M.; Gelan, J. M. *Macromol. Symp.* **1997**, *12*, 189.
- [47] Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1966**, *4*, 1337.
- [48] McDonald, R. N.; Campbell, T. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669.
- [49] Pfeifer, S.; Hörhold, H. H., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1870.
- [50] Hörhold, H. H.; Opfermann, J., *Macromol. Chem.* **1970**, *131*, 105.
- [51] Schröter, B.; Hörhold, H. H.; Raabe, D., *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 3185.
- [52] Rehahn, M.; Schlüter, A.-D., *Makromol. Chem.* **1990**, *11*, 375.
- [53] Pan, M.; Bao, Z.; Yu, L., *Macromolecules* **1995**, *28*, 5151.
- [54] Klingelhöfer, S.; Schellenberg, C.; Pommerehne, J.; Bässler, H.; Greiner, A.; Heitz, W., *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1511.
- [55] Preuss, M.; Dissertation, Technische Universität Darmstadt 2010.
- [56] Brenda, M.; Greiner, A.; Heitz, W., *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1083.
- [57] Bao, Z.; Chan, W. K.; Yu, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12426.
- [58] Havinga, E. E.; Mutsaers, C. M.; Jenneskens, L. W., *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 769.
- [59] Babudri, F.; Cicco, S. R.; Chiavarone, L.; Farinola, G. M.; Lopez, L. C.; Naso, F.; Scamarcio, G., *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1573.
- [60] Peetz, R. M.; Sinnwell, V.; Thorn-Csányi, E., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *254*, 165.
- [61] Brandt, M. W., Mulvaney, J. E., Hall, H. K., *Macromolecules* **1988**, *21*, 1555.
- [62] Garay, R.; Lenz, R. W., *Makromol. Chem. Suppl.* **1989**, *15*, 1.
- [63] Hsieh, B. R., *Polymer Preprints* **1991**, *32*, 169.

-
- [64] Denton, F. R.; Sarker, A.; Lahti, P. M.; Garay, R. O.; Karasz, F. E., *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2233.
- [65] Cho, B. R.; Han, M. S.; Suh, Y. S.; Oh, K. J.; Jeon, S. J., *Chem Commun.* **1993**, 564.
- [66] Cho, B. R.; Kim, Y. K.; Han, M. S., *Macromolecules* **1998**, *31*, 2098.
- [67] Cho, B. R.; Kim, T. H.; Kim, Y. K.; Kim, N. S., *Macromolecules* **1999**, *32*, 3583.
- [68] Cho, B. R.; Kim, T. H.; Son, K. H.; Kim, Y. K.; Lee, Y. K.; Jeon, S.-J., *Macromolecules* **2000**, *33*, 8167.
- [69] Machado, J. M.; Karasz, F. E., *New Polym. Mater.* **1989**, *1*, 189.
- [70] Issaris, A.; Vanderzande, D.; Gelan, J., *Polymer* **1997**, *38*, 2571.
- [71] Hontis, L.; Van Der Borght, M.; Vanderzande, D.; Gelan, J., *Polymer* **1999**, *40*, 6615.
- [72] van Breemen, A. J. J. M.; Issaris, A. C. J.; de Kok, M. M.; Van Der Borght, M. J. A. N.; Adriaensens, P. J.; Gelan, J. M. J. V.; Vanderzande, D. J. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5728.
- [73] Adriaensens, P.; Van Der Borght, M.; Hontis, L.; Issaris, A.; van Breemen, A.; de Kok, M.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Polymer* **2000**, *41*, 7003.
- [74] Van der Borght, M.; Adriaensens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J., *Polymer* **2000**, *41*, 2743.
- [75] Hontis, L.; Vrindts, V.; Vanderzande, D.; Lutsen, L., *Macromolecules* **2003**, *36*, 3035.
- [76] Kesters, E.; Gillissen, S.; Motmans, F.; Lutsen, L.; Vanderzande, D., *Macromolecules* **2002**, *35*, 7902.
- [77] Becker, H.; Spreitzer, H.; Ibrom, K.; Kreuder, W., *Macromolecules* **1999**, *32*, 4925.
- [78] Andersson, M. R.; Yu, G.; Heeger, A. J., *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1275.
- [79] Jin, Y.; Kim, J.; Lee, S.; Kim, J. Y.; Park, S. H.; Lee, K.; Suh, H., *Macromolecules* **2004**, *37*, 6711.
- [80] Shim, H.-K.; Jin, J.-I., *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *158*, 193.
- [81] Cury, L. A.; Ladeira, L. O.; Righi, A., *Synth. Met.* **2003**, *139*, 283.
- [82] Wang, D.; Wu, Z., *Chem. Commun.* **1999**, 529.
- [83] Narwark, O.; Gerhard, A.; Meskers, S. C. J.; Brocke, S.; Thorn-Csányi, E.; Bässler, H., *Chem. Phys.* **2003**, *294*, 17.

-
- [84] Martin, R. E.; Geneste, F.; Riehn, R.; Chuah, B. S.; Cacialli, F.; Holmes, A. B.; Friend, R. H., *Synth. Met.* **2001**, *119*, 43.
- [85] Martin, R. E.; Geneste, F.; Riehn, R.; Chuah, B. S.; Cacialli, F.; Holmes, A. B.; Friend, R. H., *Synth. Met.* **2001**, *122*, 1.
- [86] Sano, T.; Tuan, C.-S.; Martin, R. E.; Holmes, A. B., *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2002**, *15*, 253.
- [87] Yang, Y.; Pei, Q., *Polym. Adv. Technol.* **1997**, *8*, 431.
- [88] Mikroyannidis, J. A., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1865.
- [89] Jeng, U.; Hsu, C.-H.; Sheu, H.-S.; Lee, H.-Y.; Inigo, A. R.; Chiu, H. C.; Fann, W. S.; Chen, S. H.; Su, A. C.; Lin, T.-L.; Peng, K. Y.; Chen, S. A., *Macromolecules* **2005**, *38*, 6566.
- [90] Souza, A. A.; Plivelic, T. S.; Cossello, R. F.; Mantovani, G. L.; de Azevedo, E. R.; Balogh, D. T.; Atvars, T. D. Z.; Torriani, I.; Bonagamba, T. J., *LNLS Activity Report* **2006**, 1.
- [91] Nguyen, T.-Q.; Martini, I. B.; Liu, J.; Schwartz, B. J., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 237.
- [92] Delmotte, A.; Biesemans, M.; Gielen, M.; Gu, J.; Van Mele, B., *Polymer* **1996**, *37*, 5395.
- [93] Usluer, Ö.; Kästner, C.; Abbas, M.; Ulbricht, C.; Cimrova, V.; Wild, A.; Birckner, E.; Tekin, N.; Sariciftci, N. S.; Hoppe, H.; Rathgeber, S.; Egbe, D. A. M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3425.
- [94] Chen, S.-H.; Su, A.-C.; Huang, Y.-F.; Su, C.-H.; Peng, G.-Y.; Chen, S.-A., *Macromolecules* **2002**, *35*, 4229.
- [95] Chang, C.-J.; Lee, Y.-H.; Jeng, U.-S.; Dai, C.-A., 23A1 IASW, 237.
- [96] Inigo, A. R.; Huang, Y. F.; White, J. D.; Huang, Y. S.; Fann, W. S.; Peng, K. Y.; Chen, S. A., *J. Chin. Chem. Soc.* **2010**, *57*, 459.
- [97] Neef, C. J.; Ferraris, J. P., *Macromolecules* **2000**, *33*, 2311.
- [98] Hontis, L.; Vrindts, V.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Gelan, J., *Polymer* **2001**, *42*, 5793.
- [99] Wiesecke, J.; Dissertation, Technische Universität Darmstadt 2004.
- [100] Schwalm, T.; Dissertation, Technische Universität Darmstadt 2008.
- [101] Wiesecke, J.; Rehahn, M., *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 188.
- [102] Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M., *Macromolecules* **2007**, *40*, 8842.
- [103] Wiesecke, J.; Rehahn, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 567.

- [104] Wiesecke, J.; Rehahn, M., *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 78.
- [105] Schwalm, T.; Rehahn, M., *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 207.
- [106] Fleissner, A.; Stegmaier, K.; Melzer, C.; von Seggern, H.; Schwalm, T.; Rehahn, M., *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4288.
- [107] Gelinck, G. H.; Warman, J. M.; Staring, E. G. J., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5485.
- [108] Shi, J.; Zheng, S., *Macromolecules* **2001**, *34*, 6571.
- [109] Xing, K. Z.; Johansson, N.; Bearnson, G.; Clark, D. T.; Brédas, J.-L.; Salaneck, W. R., *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1027.
- [110] Stegmaier, K.; Dissertation, Technische Universität Darmstadt 2011.
- [111] Traub, M. C.; Vogelsang, J.; Plunkett, K. N.; Nuckolls, C.; Barbara, P. F.; Vanden Bout, D. A., *ACS Nano* **2012**, *6*, 523.
- [112] Huang, C.-Y.; Su, Y.-K.; Chuang, R. W.; Chen, Y.-C.; Huang, T.-S.; Wan, C.-T., *J. electrochemical society* **2009**, *156*, H625.
- [113] Su, Y.-K.; Tsai, P.-C.; Huang, C.-Y.; Chen, Y.-C., *IEEE Electron Device Lett.* **2008**, *29*, 575.
- [114] Sonoda, Y.; Kaeriyama, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 853.
- [115] Sonoda, Y.; Nakao, Y.; Kaeriyama, K., *Synth. Met.* **1993**, *55*, 918.
- [116] Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Feast, W. J., *Synthesis* **1988**, 386.
- [117] Duroola, F.; Hanss, D.; Roesel, P.; Sauvage, J.-P.; Wenger, O. S., *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 125.
- [118] Brehm, I.; Hinneschiedt, S.; Meier, H., *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3162.
- [119] Holt, A. L.; Leger, J. M.; Carter, S. A., *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 044704.
- [120] Heinze, J., *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [121] Bredas, J. L.; Silby, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555.
- [122] De Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F., *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
- [123] Chou, H.-L.; Lin, K.-F.; Wang, D.-C., *J. Polym. Res.* **2006**, *13*, 79.
- [124] Chou, H.-L.; Lin, K.-F.; Fan, Y.-L.; Wang, D.-C., *J. Polym. Sci. B* **2005**, *43*, 1705.
- [125] Lampert, Z. E.; Reynolds, C. L.; Papanikolas, J. M.; Aboelfotoh, M. O., *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 12835.
- [126] Peeters, E.; Ramos, A. M.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J., *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9445.

-
- [127] Schwalm, T.; Rehahn, M., *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 33.
- [128] Chuah, B. S.; Cacialli, F.; dos Santos, D. A.; Feeder, N.; Davies, J. E.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; Friend, R. H.; Bredas, J. L., *Synth. Met.* **1999**, *102*, 935.
- [129] Martin, R. E.; Geneste, F.; Riehn, R.; Chuah, B. S.; Cacialli, F.; Friend, R. H.; Holmes, A. B., *Chem. Commun.* **2000**, 291.
- [130] Liu, H.; Wang, S.; Luo, Y.; Tang, W.; Yu, G.; Li, L.; Chen, C.; Liu, Y.; Xi, F., *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3063.
- [131] Yan, M.; Rothberg, L. J.; Kwock, E. W.; Miller, T. M., *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 1992.
- [132] Lee, Y. K.; Jeong, H. Y.; Kim, K. M.; Kim, J. C.; Choi, H. Y.; Kwon, Y. D.; Choo, D. J.; Jang, Y. R.; Yoo, K. H.; Jang, J.; Talaie, A., *Curr. Appl. Phys.* **2002**, *2*, 241.
- [133] Henkel, J. G.; Hane, J. T., *J. Med. Chem.* **1982**, *25*, 51.
- [134] Lutsen, L.; Duysens, I.; Penxten, H.; Vanderzande, D., *Synth. Met.* **2003**, *139*, 589.
- [135] Hörhold, H.-H.; Gottschald, J.; Oppermann, J., *J. Prakt. Chem.* **1977**, *319*, 611.
- [136] Raabe, D.; Hörhold, H.-H., *Acta Polymer* **1992**, *43*, 275.
- [137] Zhao, W.; Carreira, E. M., *Org. Lett.* **2006**, *8*, 99.
- [138] Stępień, M.; Szyszko, B.; Latos-Grażyński, L., *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3930.
- [139] Ipaktschi, J.; Hosseinzadeh, R.; Schlaf, P.; Dreiseidler, E.; Goddard, R., *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1821.
- [140] Schwetlick, K.: *Organikum*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [141] Ashby, E. C.; Welder, C. O., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3542.
- [142] Mori, K., *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2010**, *74*, 595.
- [143] Eilbracht, P.; Acker, M.; Rosenstock, B., *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 151.
- [144] Caldarelli, S. A.; Duckert, J.-F.; Wein, S.; Calas, M.; Périgaud, C.; Vial, H.; Peyrottes, S., *Chem. Med. Chem.* **2010**, *5*, 1102.
- [145] Li, S.-B.; Zhu, X.-H.; Zhao, L.; Tang, C.; Ma, Z.; Li, T.-C.; Fan, Q.-L.; Wei, W.; Cao, Y.; Huang, W., *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 4124.
- [146] Doyle, M. P.; Van Lente, M. A.; Mowat, R.; Fobare, W. F., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2570.
- [147] Brown, T. M.; Kim, J. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F.; Draik, R.; Feast, W. J., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1679.

-
- [148] Vandewal, K.; Gadisa, A.; Oosterbaan, W. D.; Bertho, S.; Banishoeib, F.; Van Severen, I.; Lutsen, L.; Cleij, T. J.; Vanderzande, D.; Manca, J. V., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2064.
- [149] Kesters, E.; Swier, S.; Van Assche, G.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Van Mele, B., *Polymer* **2006**, *47*, 7935.
- [150] Bertho, S.; Janssen, G.; Cleij, T. J.; Conings, B.; Moons, W.; Gadisa, A.; D'Haen, J.; Goovaerts, E.; Lutsen, L.; Manca, J.; Vanderzande, D., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 753.
- [151] Kesters, E.; Swier, S.; Van Assche, G.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Van Mele, B., *Polymer* **2005**, *46*, 1759.
- [152] Yang, X.; Loos, J., *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353.
- [153] Cossello, R. F.; Kowalski, E.; Rodrigues, P. C.; Akcelrud, L.; Bloise, A. C.; deAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Atvars, T. D. Z., *Macromolecules* **2005**, *38*, 925.
- [154] Cossello, R. F.; Akcelrud, L.; Atvars, T. D. Z., *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 74.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn, für die Ermöglichung der Promotion auf dem Gebiet der organischen Halbleitermaterialien und seine fachliche Unterstützung, wann immer sie benötigt wurde, bedanken.

Weiterhin danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen des Fachbereichs Materialwissenschaften, insbesondere Herrn Prof. Dr. Heinz von Seggern und seinem Arbeitskreis, für die gute und intensive Zusammenarbeit über die gesamte Zeit. Ich danke Dr. Christian Melzer für seine fachliche Unterstützung.

Dr.-Ing. Katja Stegmaier und Helga Janning danke ich herzlich für das Verbauen und Charakterisieren meiner Materialien in organischen LEDs. Danke für die vielen Diskussionen, die mir einen tieferen Einblick in die Problematik der Bauteiloptimierung und Charakterisierung aus Sicht des Materialwissenschaftlers eröffnet haben!

Ich danke allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Sonderforschungsbereichs 595 für die unvergessliche Zeit. Es war für mich immer wieder beeindruckend zu sehen, wie Wissenschaftler mit so unterschiedlich thematischem Hintergrund, derart problemlos auf hohem wissenschaftlichem Niveau miteinander kommunizieren können.

Bedanken möchte ich mich auch bei Gila Völzke für die fortwährende, reibungslose Organisation innerhalb des Sonderforschungsbereichs 595, insbesondere vor und während der Begutachtung der letzten Förderphase dieses Projektes.

Ich danke meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis, im Labor und am DKI/ Fraunhofer-LBF-Kunststoffe für die herzliche Aufnahme und die Unterstützung während der gesamten Zeit meiner Doktorarbeit. Insbesondere danke ich Dipl.-Ing. Michaela Allgaier, Silke Wanzel und Dipl.-Ing. Mirjam Weis, die mir selbst die schwierigsten Zeiten mit Kaffee und Schokolade erträglich gemacht haben. Ich danke Dipl.-Ing. Mark Nauhardt für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich all den Menschen im Hintergrund, ohne deren Mithilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, so beispielsweise Herrn PD Dr. Reinhard Meusinger, Herrn Karl-Otto Runzheimer und Frau Karin Jungk für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren. Marion Trautmann und Dr. Matthias Wittemann danke ich für die Aufnahme etlicher GPCs.

Dipl.-Ing. Karsten Rode und Dipl.-Chem. Julia Beer danke ich für die Aufnahme der MALDI-TOF Spektren.

Frau PD Dr. habil. Silvia Janietz möchte ich für die Einführung in die Messtechnik der Cyclovoltammetrie herzlich danken.

Ich bedanke mich außerdem bei meinen Vertiefungspraktikanten Julia Kiedrowski, Christian Pfeifer, Christoph Scholz, Ingo Gerhold, Sarah Jahn und Rebecca Hentschel für ihr Engagement und einige interessante Anregungen.

Danke auch den Glasbläsern, den Mitarbeitern der Werkstätten an der Lichtwiese und den Hausmeistern für ihre schnelle und hervorragende Arbeit.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für die jahrelange Unterstützung bedanken, ohne deren Hilfe ich heute nicht der Mensch wäre der ich bin.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Nicole Vilbrandt
Geburtsdatum: 11.11.1982
Geburtsort: Offenbach am Main

Schulbildung

08/1989 – 07/1993 Grundschule
09/1993 – 06/2002 Marienschule in Offenbach

Studium

10/2002 – 09/2008 Studium an der Technischen Universität Darmstadt

10/2002 – 09/2005 Grundstudium der Chemie

10/2005 – 09/2008 Hauptstudium der Chemie
Studienschwerpunkte:
Organische Chemie und Anorganische Chemie

02/2008 – 08/2008 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Boris Schmidt,
Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie,
Technische Universität Darmstadt:
„Iminocumarine als potentielle BACE-1-Inhibitoren“

09/2008 – 07/2013 Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Matthias Rehahn,
Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie,
Technische Universität Darmstadt:
*„Poly(p-phenylen vinylen)e nach Gilch - Konstitutions- und
Morphologieeinflüsse auf die Emissionsfarbe und das
Ermüdungsverhalten in organischen LED's“*

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Nicole Vilbrandt)

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Nicole Vilbrandt)