

Neue Materialien auf Basis arylsubstituierter 1,3,5-Triazine für blau phosphoreszierende organische Leuchtdioden

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Andrea Jahreis

geboren in Kulmbach

Bayreuth, 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2007 bis Mai 2012 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I der Universität Bayreuth unter Betreuung von Prof. Dr. Peter Strohriegl angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Datum der Einreichung: 07.05.2012

Datum des wissenschaftlichen Kolloquiums: 05.11.2012

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Peter Strohriegl (Erstgutachter)

Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Anna Köhler

Prof. Dr. Rainer Schobert (Vorsitzender)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	5
2.1	Lumineszenz in organischen Halbleitern.....	5
2.2	Aufbau und Funktionsweise von OLEDs.....	7
2.2.1	Ladungsträgerinjektion (1)	9
2.2.2	Transport der Ladungsträger (2)	11
2.2.3	Rekombination der Ladungsträger, Bildung und Diffusion von Exzitonen (3) .	11
2.2.4	Lichtemission (4).....	13
2.3	Wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung von OLEDs.....	14
2.3.1	Einsatzspannung	14
2.3.2	Effizienz.....	14
2.3.3	Lebensdauer	16
2.4	Beleuchtung mit organischen Leuchtdioden	16
2.4.1	Architekturen zur Erzeugung von weißem Licht	16
2.4.2	Charakterisierung von Weißlichtquellen	19
2.5	Materialien in organischen Leuchtdioden	21
2.5.1	Lochtransportmaterialien.....	22
2.5.2	Elektronentransportmaterialien.....	23
2.5.3	Phosphoreszenzemitter.....	25
2.5.4	Matrixmaterialien für Phosphoreszenzemitter	26
2.6	1,3,5-Triazine	31
3	Ziel der Arbeit.....	33

4	Arylsubstituierte Bis-1,3,5-triazine	37
4.1	Synthese von Aryl-1,3,5-triazinen.....	38
4.2	Synthese von arylsubstituierten Bis-1,3,5-triazinen.....	41
4.2.1	Synthese von 4,4'-Bis[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl (BTB) als Vergleichssubstanz.....	42
4.2.2	Synthese der Brückenbausteine	45
4.2.3	Synthese arylsubstituierter Bis-1,3,5-triazine durch Ringschlussreaktion	50
4.3	Thermische Eigenschaften	52
4.4	Optische Eigenschaften	56
4.5	Energieniveaus und Stabilität gegen Ladungsträger	59
4.5.1	Elektrochemische Untersuchungen	59
4.5.2	Single-carrier Device	63
5	Silylsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine.....	67
5.1	Synthese der silylsubstituierten Phenyl-1,3,5-triazine.....	69
5.1.1	Dihalogenierte Brückeneinheiten	70
5.1.2	Monosilylierung	71
5.1.3	Miyaura-Borylierung	71
5.1.4	Suzuki-Miyaura-Kupplung	73
5.2	Thermische Eigenschaften	74
5.3	Optische Eigenschaften	76
5.4	Cyclovoltammetrie.....	78
6	Donorsubstituierte Phenyl-1,3,5-Triazine	81
6.1	Synthese.....	82
6.1.1	Synthese der donorsubstituierten Phenyl-1,3,5-Triazine	82
6.1.2	Synthese der Diphenyltriazin-Bausteine	83
6.1.3	Synthese des Donorsubstituenten.....	83

6.1.4	Synthese von 2-(3,5-Dimethylphenoxy)-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin...	86
6.2	Thermische Eigenschaften	87
6.3	Optische Eigenschaften	88
6.4	Cyclovoltammetrie	91
7	Aryltriazine in organischen Leuchtdioden	95
7.1	BTB als Matrix und Elektronenleiter für den orange-roten Emitter ADS076.....	95
7.2	Bistriazin 16 als Elektronenleiter für blaue Emitter	98
7.3	Bistriazin 16 als Loch- und Exzitonenblocker für blaue Emitter.....	102
8	Zusammenfassung	105
9	Summary	111
10	Experimenteller Teil	117
10.1	Messgeräte und Hilfsmittel	117
10.2	Chemikalien und Lösungsmittel	118
10.3	Synthesen	119
10.3.1	Arylsubstituierte Bis-1,3,5-triazine	119
10.3.2	Silylsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine.....	133
10.3.3	Donorsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine.....	140
11	Literaturverzeichnis.....	147
12	Strukturverzeichnis	153
13	Abkürzungsverzeichnis.....	157

1 Einleitung

Bereits vor 130 Jahren legte Thomas A. Edison einen der größten Meilensteine in der Geschichte der künstlichen Beleuchtung.^[1] Die von ihm patentierte Glühlampe wird auch heute noch nur wenig verändert in fast jedem Haushalt verwendet. Glühlampen sind einfach und preiswert, aber wenig effizient. Nur 5-10 % der aufgenommenen elektrischen Energie werden in Licht konvertiert, der Rest geht als Wärme verloren.^[2] Bezüglich des gesamten Primärenergieverbrauchs entfallen auf Beleuchtung rund 20 % der erzeugten Elektrizität.^[3] Diese Fakten machen deutlich, dass auf dem Beleuchtungssektor ein enormes Energiesparpotential vorhanden ist. Effizientere Lichtquellen, die weniger Strom verbrauchen, tragen zu einer Senkung des CO₂-Ausstoßes bei und könnten damit der globalen Erwärmung entgegenwirken. In der EU ist die schrittweise Abschaffung von ineffizienten Lampen bereits gesetzlich festgelegt. Ab September 2016 dürfen dann nur noch Lampen verkauft werden, die mindestens der Effizienzklasse B entsprechen.^[4]

Fluoreszenzlampen sind eine energiesparende Alternative zur Glühlampe, die bereits seit einigen Jahren auf dem Markt sind. Man unterscheidet hinsichtlich der Bauform Leuchtstoffröhren und Kompaktfluoreszenzlampen, besser bekannt als Energiesparlampen. Leuchtstoffröhren haben die Glühlampen vor allem in Büros und öffentlichen Einrichtungen schon weitestgehend ersetzt. Ihr Luminanzwirkungsgrad (60-90 lm/W) und ihre Lebensdauer (7.500-30.000 h) sind deutlich besser als die der Glühlampen (15 lm/W, 1.000 h).^[5] Kompaktfluoreszenzlampen (35-80 lm/W, 6.000-15.000 h) sind aufgrund ihrer Bauform ein direkter Ersatz für Glühlampen, da sie in den gleichen Fassungen verwendet werden können. Fluoreszenzlampen haben allerdings einige Nachteile. Sie funktionieren schlecht bei niedrigen Temperaturen und haben eine deutlich verkürzte Lebensdauer, wenn sie oft an- und ausgeschaltet werden. Außerdem enthält jede dieser Lampen eine kleine Menge Quecksilber (ca. 5 mg), welches hochtoxisch für Mensch und Umwelt ist.^[6]

2 | Einleitung

Durch ihre grundlegende Funktions- und Bauweise ist die Effizienz von Glühlampen und Fluoreszenzlampen auf 17 lm/W bzw. 90 lm/W limitiert.^[7] Im Gegensatz dazu besitzen Festkörperstrahler keine solchen effizienzbeschränkenden Faktoren und bergen somit großes Potential bei der Entwicklung hocheffizienter Lichtquellen. Diese Technologie beruht auf der Erzeugung von Licht durch Elektrolumineszenz im Festkörper, z. B. durch strahlende Rekombination von Löchern und Elektronen. Die Festkörper sind entweder anorganische Halbleiter („light-emitting diodes“, LEDs) oder organische Halbleiter („organic light-emitting diodes“, OLEDs).

Die erste LED auf Basis anorganischer Halbleiter wurde 1962 von Holonyak und Bevacqua vorgestellt.^[8] Erst 1993 kam die erste blaue LED auf den Markt,^[9] was schließlich den Schritt zu weißen LEDs möglich machte. Heutzutage werden LEDs beispielsweise in Ampeln, im Automobilbereich oder auch als energiesparende Hintergrundbeleuchtung für LCD-Flachbildschirme eingesetzt. Weiße LEDs besitzen Lebensdauern bis zu 100.000 h. Die derzeit effizientesten weißen LEDs erreichen bis zu 250 lm/W, was ungefähr dem sechszehnfachen einer Glühlampe entspricht.^[10] Allerdings sind anorganische LEDs nur Punktstrahler und eignen sich damit nur bedingt als reine Allgemeinbeleuchtung.

Im Gegensatz dazu sind organische Leuchtdioden Flächenstrahler. Die organischen Halbleiter werden als dünne Filme auf ein transparentes Substrat aufgebracht, meist ist dies Glas, aber auch dünne Metall- oder Plastikfolien sind möglich. Die daraus resultierenden OLED-Module sind großflächige, dünne und flexible Lichtquellen, die ein diffuses homogenes Licht abstrahlen. Sie ermöglichen damit ganz neue faszinierende Design- und Anwendungsmöglichkeiten, z. B. in Fenstern, die tagsüber transparent sind und nachts zur Beleuchtung des Raums dienen. Die großen Beleuchtungskonzerne Osram und Philips haben in den letzten Jahren bereits die ersten OLED-Module und -Leuchten auf den Markt gebracht (Abbildung 1.1). Für die nächsten Jahre wollen beide Hersteller in neue Produktionslinien investieren, um der steigenden Nachfrage nach organischen Leuchtdioden gerecht zu werden.^[11,12]



Abbildung 1.1: a) „PirOLED“: erste kommerzielle OLED-Leuchte von OSRAM; b) OLED-Kronleuchter: Prototyp von PHILIPS; c) „Flying Future“: Lichtskulptur des Designers Ingo Maurer mit OLED-Modulen von OSRAM; d) Zunkunftsvision von transparenten OLED-Fenstern (Quelle: www.osram.com).

Der Grundstein der OLED-Technologie wurde 1987 von Tang und VanSlyke mit ihrer ersten noch sehr einfachen organischen Leuchtdiode gelegt.^[13] Die Diode bestand damals aus nur zwei aufgedampften Schichten niedermolekularer Verbindungen, eine davon war Alq_3 , das gleichzeitig als grüner Emitter und Elektronenleiter diente. Ein wichtiger Schritt in Richtung Beleuchtungstechnologie war die Vorstellung der ersten weißen OLED durch J. Kido im Jahr 1994, allerdings war die Leistungseffizienz dieses Bauteils mit $0,83 \text{ lm/W}$ noch sehr gering.^[14] 1998 setzten Forrest und Thompson mit der erstmaligen Verwendung von Phosphoreszenzemitern einen weiteren Meilenstein auf dem Weg zu effizienteren OLEDs.^[15] Dadurch konnte die maximale theoretisch erreichbare interne Quantenausbeute von 25 % bei der Verwendung von Fluoreszenzemitern auf 100 % gesteigert werden.^[16] Seither wurde die Entwicklung effizienter weißer organischer Leuchtdioden sowohl in akademischer als auch industrieller Forschung stetig vorangetrieben. 2009 veröffentlichte die Arbeitsgruppe von K. Leo eine weiße OLED mit einer Effizienz von 90 lm/W bei 1.000 cd/m^2 , was der Effizienz einer Leuchtstoffröhre entspricht. Diese Effizienz konnte durch die Kombination einer komplexen Schichtabfolge im Bauteil und Maßnahmen zur Verbesserung der Lichtauskopplung (Substrat mit hohem Brechungsindex sowie periodische Lichtauskopplungsstrukturen) erreicht werden.^[17] Der bisherige Effizienzrekord ohne Optimierung durch Lichtauskopplungsstrukturen wurde in den Labors bei OSRAM erreicht. In der im Juni 2011 veröffentlichten Pressemitteilung wird

4 | Einleitung

eine Effizienz von 87 lm/W, gemessen bei 1.000 cd/m², angegeben.^[18] Die Forschungsarbeiten bei OSRAM sind Teil des BMBF-geförderten Verbundprojektes „TOPAS 2012“. Mit der erreichten Effizienz sind die Forscher ihrem Projektziel von 100 lm/W einen großen Schritt näher gekommen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Lumineszenz in organischen Halbleitern

Alle organischen Verbindungen in OLEDs stammen aus der Klasse der organischen Halbleiter und zeichnen sich durch ihr konjugiertes π -Elektronensystem aus. Die Kohlenstoffe sind sp^2 -hybridisiert und neben σ -Bindungen zusätzlich durch π -Bindungen über die nicht hybridisierten p_z -Orbitale gebunden. Der Abstand zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO), der energetischen Bandlücke, ist bei organischen Halbleitern relativ gering (1,5 eV – 4 eV) und entspricht einem π - π^* -Übergang. Die Größe der Bandlücke ist abhängig von der Größe des konjugierten π -Systems und daher auch von der Größe und dem Aufbau der Moleküle.^[19]

Lumineszenz wird definiert als spontane Emission von elektromagnetischer Strahlung, ausgehend von elektronisch angeregten Zuständen von Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern. Ganz allgemein wird bei diesem Prozess Energie absorbiert und anschließend in Form von Licht wieder emittiert. Die bei der Absorption aufgenommene Energie führt zu einer Besetzung der energetisch höher liegenden angeregten Zustände. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird diese Energie strahlend wieder freigesetzt. Man unterscheidet verschiedene Lumineszenzarten je nach Art der Anregungsenergie. So wird Photolumineszenz durch Absorption von Licht (Photonen) und Elektrolumineszenz durch elektrische Felder hervorgerufen.

Die energetischen Prozesse, die bei Anregung und Emission stattfinden, sind in Abbildung 2.1 gezeigt und werden im Folgenden näher erläutert.

6 | Theoretische Grundlagen

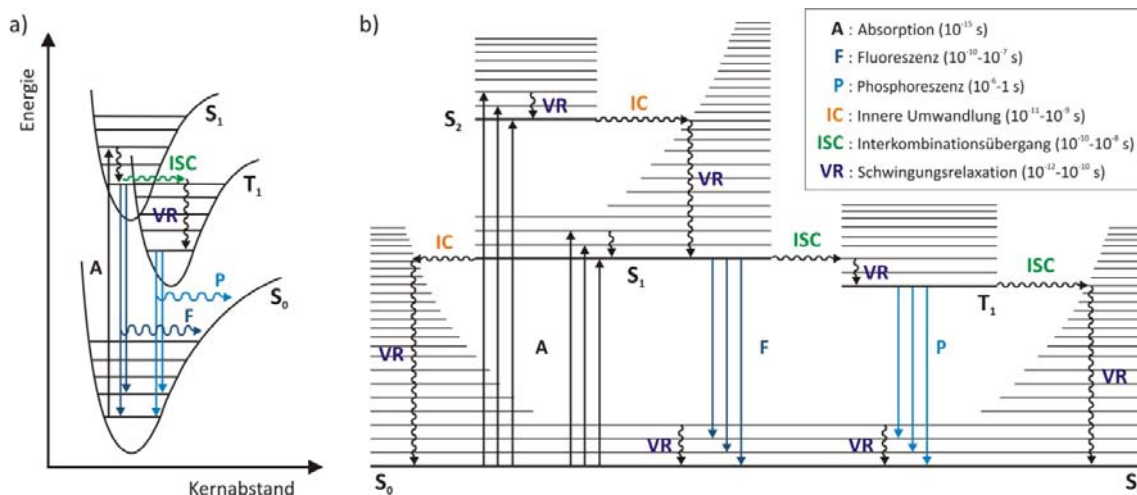


Abbildung 2.1: a) Potentialkurven des Grundzustands und des angeregten Singulett- und Triplettzustands mit vertikalen Übergängen (Franck-Condon-Prinzip) b) Perrin-Jablonski-Diagramm^[20] und charakteristische Übergangszeiten der einzelnen Elektronenübergänge.^[20, 21] In beiden Diagrammen gezeigte Übergänge: S_0 - S_1 (Absorption, A), S_1 - S_0 (Fluoreszenz, F), T_1 - S_0 (Phosphoreszenz, P), innere Umwandlung (IC), Interkombinationsübergang (ISC), Schwingungsrelaxation (VR).

Durch Absorption von Licht erfolgt die Anregung eines Elektrons vom elektronischen Grundzustand $S_{0,0}$ in verschiedene Schwingungsniveaus des ersten angeregten Singulett-Zustandes $S_{1,n}$. Durch Absorption von energiereicheren Photonen können auch höhere elektronische Anregungszustände S_n erreicht werden. Die Kernabstände und -positionen bleiben während des Elektronenübergangs konstant, da dieser viel schneller als eine molekulare Schwingung erfolgt, daher bezeichnet man solche Übergänge auch als vertikale Übergänge (Franck-Condon-Prinzip). Aus den unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten für jeden Übergang ergibt sich die charakteristische Aufspaltung des Absorptionsspektrums.

Die Elektronen im angeregten Zustand gelangen durch Schwingungsrelaxation (*vibrational relaxation*, VR) in den Schwingungsgrundzustand. Von dort aus kann zum einen strahlungslose Desaktivierung von S_1 nach S_0 durch innere Umwandlung (*internal conversion*, IC) und anschließende Schwingungsrelaxation erfolgen. Zum anderen kann der Übergang von $S_{1,0}$ nach $S_{0,n}$ strahlend erfolgen und wird dann als Fluoreszenz bezeichnet. In den meisten Fällen beobachtet man strahlenden Zerfall immer vom tiefsten angeregten Zustand aus, von höheren angeregten Zuständen erfolgt in der Regel eine schnelle innere Umwandlung nach $S_{1,0}$ (Kasha-Regel). Da dieser Übergang ebenfalls dem Franck-Condon-Prinzip folgt, ist das Fluoreszenzspektrum im Vergleich zum Absorptionsspektrum rotverschoben (Stokes'sche Verschiebung).

Eine weitere Möglichkeit der Relaxation des angeregten Singulettzustands ist der strahlungslose Interkombinationsübergang (*intersystem crossing*, ISC) unter Spinumkehr in den Triplettzustand. Nach Schwingungsrelaxation kann das Molekül strahlend den elektronischen Grundzustand $S_{0,n}$ erreichen. Die Emission aus dem Schwingungsgrundzustand des Triplett-niveaus unter Wechsel der Spinmultiplizität nennt man Phosphoreszenz.

Da die Übergänge, die eine Spinumkehr erfordern (S_1-T_1 , T_1-S_0), normalerweise spinverboten sind, zeigen die meisten organischen Verbindungen bei Raumtemperatur keine Phosphoreszenz. Wenn die Spin-Bahn-Kopplung allerdings stark genug ist, werden diese Übergänge möglich. Die Spin-Bahn-Kopplung wird groß, wenn Schweratome wie Iridium oder Platin im Molekül enthalten sind, so z. B. in Organometall-Komplexen. Da der Übergang in den Grundzustand nur schwach erlaubt ist, ist die Lebensdauer der Triplettzustände länger und der Prozess der Phosphoreszenz langsamer als derjenige der Fluoreszenz. Um eine effiziente Singulett-Triplett-Umwandlung zu erhalten sollte der Abstand zwischen S_1 und T_1 möglichst klein sein, da der Übergang schwingungsgekoppelt ist. Der Abstand ist abhängig von der Überlappung der Wellenfunktionen der beiden Elektronen in HOMO und LUMO: umso kleiner die Überlappung, desto kleiner ist auch der Abstand ΔE_{ST} . Bei den meisten organischen Verbindungen liegt die sog. Austauschenergie ΔE_{ST} bei etwa 1 eV. Unter bestimmten Umständen kann ΔE_{ST} aber auf 0,2 - 0,3 eV verringert werden. Dies ist der Fall, wenn die Übergänge zwischen räumlich unterschiedlich angeordneten Orbitalen, z. B. bei $n-\pi^*$ -Übergängen, stattfinden oder Charge-Transfer-Charakter, wie z. B. in Organometallkomplexen, aufweisen.^[22,23]

2.2 Aufbau und Funktionsweise von OLEDs

Prinzipiell besteht eine organische Leuchtdiode immer aus einer oder mehreren Schichten organischer Halbleiter zwischen zwei Elektroden auf einem Substrat (z. B. Glas). Dabei muss eine der Elektroden transparent sein, um für das emittierte Licht durchlässig zu sein. Am häufigsten wird Indium-Zinn-Oxid (*indium tin oxide*, ITO) als transparente Anode eingesetzt. Der einfachste Fall einer OLED ist ein Einschichtaufbau, bei dem nur die Emissionsschicht zwischen den beiden Elektroden aufgebracht wird

(Abbildung 2.2a). Allerdings ist die mit diesem einfachen Aufbau erreichbare Leistung meist gering und kaum optimierbar. Daher wird heutzutage für effiziente und leistungsstarke OLEDs ein komplexerer Multischichtaufbau gewählt (Abbildung 2.2b).

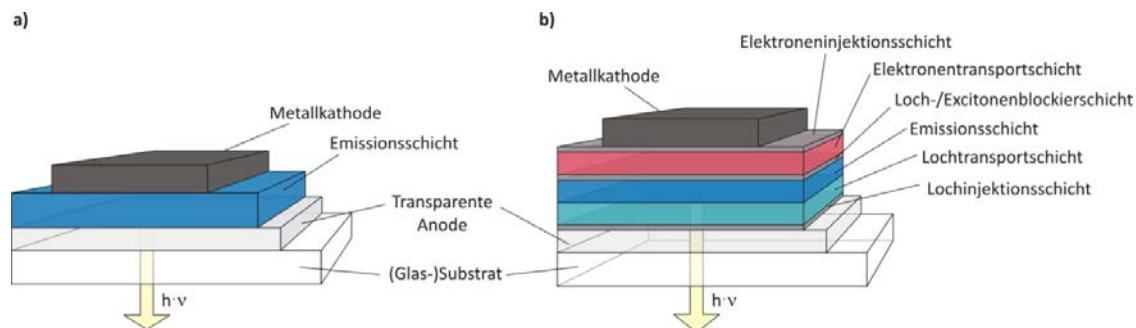


Abbildung 2.2: a) Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED mit transparenter Anode, Emissionsschicht und Metallkathode; b) Schema einer OLED im Multischichtaufbau mit zusätzlichen Injektions-, Transport- und Blockierschichten.

Die Art des Herstellungsprozesses von OLEDs hängt hauptsächlich von den verwendeten Materialien ab. Generell gibt es zwei Methoden, wie die einzelnen Schichten präpariert werden. Niedermolekulare organische Verbindungen werden im Vakuum auf das Substrat aufgedampft (Sublimation), Polymere hingegen werden aus Lösung verarbeitet (z. B. Spin-Coating, Drucken, Rakeln). Die Lösungsverarbeitungstechniken gehen meist schnell und sind günstig, da keine aufwendigen Hochvakuumanlagen benötigt werden. Sollen aber mehrere organische Schichten aufgebracht werden, muss sehr darauf geachtet werden, dass bereits aufgebrachte Filme beim nächsten Schritt nicht wieder angelöst werden. Die heutigen hocheffizienten OLEDs sind überwiegend Multischichtaufbauten, die aus niedermolekularen Materialien aufgedampft werden.^[17,24]

Die Funktionsweise einer OLED lässt sich am einfachsten an einem Einschichtmodell veranschaulichen. In Abbildung 2.3a ist der energetische Querschnitt durch eine Einschicht-OLED ohne angelegte Spannung gezeigt. χ_e bzw. χ_h sind die Injektionsbarrieren für Elektronen bzw. Löcher in Durchlassrichtung, sie ergeben sich aus der Differenz der Fermi-Energien (E_F) der jeweiligen Elektrode und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) bzw. des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO). Die Barrierehöhen in Sperrrichtung werden durch ξ_e und ξ_h wiedergegeben.^[25] HOMO und LUMO der organischen Schicht sind zwar als durchgezogene Linien gezeichnet, bestehen aber in Wirklichkeit aus einer Vielzahl von

lokalisierten Zuständen der dicht benachbarten Moleküle. Aufgrund der Unordnung in der amorphen Schicht unterliegen die Energieniveaus einer gaußförmigen Zustandsverteilung.^[26]

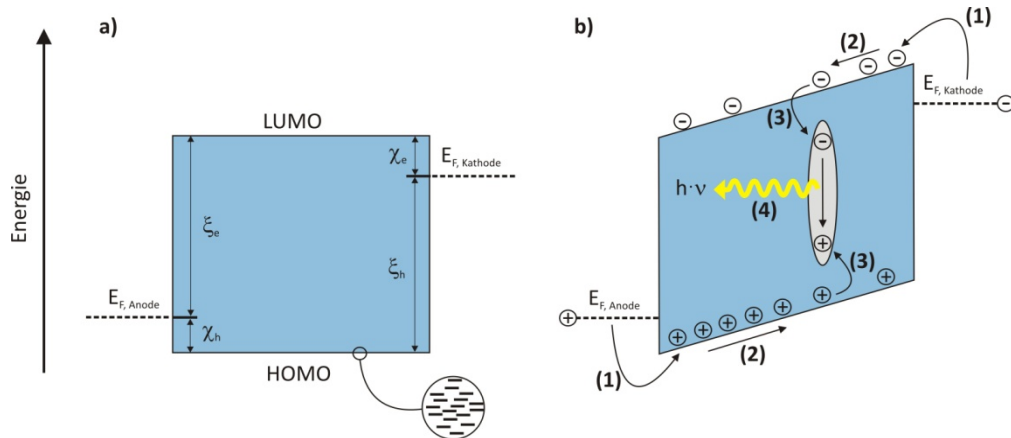


Abbildung 2.3: a) Energetische Verhältnisse in einer Einschicht-OLED ohne angelegte Betriebsspannung; χ_e : Injektionsbarriere für Elektronen von der Kathode in das LUMO der organischen Schicht; χ_h : Injektionsbarriere für Löcher von der Anode in das HOMO der organischen Schicht; ξ_e und ξ_h : Energiebarrieren in Sperrrichtung; HOMO- und LUMO-Energien sind statistisch verteilt. b) Energiediagramm einer Einschicht-OLED bei angelegter Betriebsspannung; Unterteilung der Funktionsweise in vier wesentliche Schritte: Ladungsträgerinjektion (1), Transport der Ladungsträger (2), Rekombination unter Bildung eines Exzitons (3) und Lichtemission (4).

Durch Anlegen einer Spannung ändert sich das Energieschema, wie in Abbildung 2.3b gezeigt wird. Die Prozesse, die dabei in der OLED ablaufen, lassen sich in vier wesentliche Schritte unterteilen: Injektion der Ladungsträger (1), Transport der Ladungsträger (2), Rekombination der Ladungsträger unter Bildung eines Exzitons (3) und Zerfall des angeregten Zustands unter Lichtemission (4).

2.2.1 Ladungsträgerinjektion (1)

Die Injektion von Ladungsträgern erfolgt von den Fermi-niveaus (E_F) der Kontakte in das HOMO bzw. LUMO der organischen Schicht. Im Prinzip entspricht die Injektion von Löchern aus der Anode in das HOMO einer Oxidation des organischen Halbleiters zum Radikalkation. Umgekehrt entstehen Radikalanionen durch Reduktion bei der Injektion von Elektronen aus der Kathode in das LUMO-Niveau. Bei der Injektion müssen von den Ladungsträgern energetische Barrieren, $\chi_h = I - \phi_{Anode}$ für Löcher bzw. $\chi_e = \phi_{Kathode} - A$ für Elektronen, überwunden werden. ϕ ist die Austrittsarbeit der Elektroden; I und A sind die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität bzw. HOMO und LUMO des organischen Materials.^[27] Im Idealfall sollten die Barrieren

möglichst klein sein, um hohe Injektionsraten zu erhalten. Sind die Barrieren sehr klein, spricht man von ohmschen Kontakten. Dies bedeutet, dass die Elektrode mehr Ladungsträger injiziert, als die organische Schicht transportieren kann. Der resultierende Strom ist also nicht mehr injektionslimitiert, sondern transportlimitiert bzw. raumladungsbegrenzt (*space-charge-limited*, SCL). In der Literatur werden verschiedene Injektionsmechanismen diskutiert, unter anderem die Tunnelinjektion durch eine dreieckige Barriere nach Fowler und Nordheim^[28] oder die Injektion durch Hüpfprozesse der Ladungsträger vom Fermi-niveau der Elektrode in Ausläufer der Zustandsdichte des organischen Materials.^[29]

Als Anode eignen sich generell Materialien mit hoher Austrittsarbeit. Das am häufigsten verwendete Anodenmaterial in OLEDs ist Indium-Zinn-Oxid (*indium-tin oxide*, ITO), das auf Glassubstrate gesputtert wird. Durch seine hohe Transparenz im sichtbaren Spektrum (ca. 90 %) wird die Lichtauskopplung aus der OLED durch die Anode gewährleistet. Die Austrittsarbeit von ITO variiert zwischen 4,2 und 4,8 eV, je nach Vorbehandlung der Schicht.^[30,31] Die Barriere zwischen den Fermi-niveaus der Anode und der organischen Schicht kann weiter verringert werden, indem man eine zusätzliche Injektionsschicht, deren HOMO dazwischen liegt, einbaut. Häufig werden polymere Lochinjektionsschichten, die aus Lösung aufgebracht werden, verwendet. Einer der bekanntesten Vertreter aus dieser Klasse ist Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) mit einer HOMO-Energie von 5,15 eV.^[32] Eine weitere bekannte Lochinjektionsverbindung ist Kupferphthalocyanin (CuPc), dessen Ionisationspotential bei 5,0 eV liegt.^[33]

Als Kathoden benötigt man Materialien mit einer niedrigen Austrittsarbeit, wie z. B. die Alkalimetalle Magnesium ($\phi = 3,5$ eV), Calcium ($\phi = 2,9$ eV) oder Barium ($\phi = 2,7$ eV). Allerdings sind diese Metalle aufgrund ihrer geringen Austrittsarbeit sehr reaktiv und reagieren mit Wasser und Sauerstoff. Deshalb werden häufig stabilere Metalle mit höherer Austrittsarbeit, wie z. B. Aluminium ($\phi = 4,0$ eV), verwendet. Um die Injektionsbarriere zur Organik zu verringern, wird Aluminium meist mit einer dünnen Schicht Lithiumfluorid (LiF) kombiniert.^[34]

Die neueren effizienten OLEDs besitzen meist eine p-i-n-Architektur, bei der keine zusätzlichen Injektionsschichten mehr nötig sind, da hier durch p-Dotierung der

Lochtransportschicht und n-Dotierung der Elektronentransportschicht ohmsche Kontakte zwischen Elektroden und Organik erzeugt werden.^[35,36]

2.2.2 Transport der Ladungsträger (2)

Der Transport von Löchern und Elektronen zu den entgegengesetzten Elektroden findet unter Einfluss des äußeren elektrischen Felds statt. Prinzipiell kann der Transport als eine Abfolge von Redoxreaktionen angesehen werden. Beim Lochtransport wird auf das HOMO des bei der Injektion entstandenen Radikalkations ein Elektron aus dem HOMO eines neutralen Nachbarmoleküls übertragen. Dies ist gleichbedeutend mit dem Transport eines Lochs in die entgegengesetzte Richtung. Umgekehrt werden Elektronen vom LUMO des Radikalanions zum LUMO eines neutralen Nachbarmoleküls übertragen. Der Transportprozess selbst kann als Hüpfmechanismus in den gaußverteilten Zustandsdichten der Energieniveaus verstanden werden.^[37] Die Geschwindigkeit des Transports wird vor allem durch die Mobilität der Ladungsträger im organischen Material limitiert. Normalerweise sind Löcher in amorphen organischen Schichten um einiges beweglicher als Elektronen.^[38] Der Transportprozess wird immer begleitet von dem Einfang von Ladungsträgern in Fallenzustände. Die Ladungsträger bleiben in den energetisch günstiger liegenden Zuständen gefangen, tragen nicht mehr zum Transport bei und verringern damit die Mobilität. Solche Fallenzustände entstehen vor allem durch Verunreinigungen und Defektstrukturen im organischen Material.^[39] Dies erklärt auch die höhere Beweglichkeit von Ladungsträgern in hochgeordneten Kristallen im Vergleich zu amorphen Festkörpern.

2.2.3 Rekombination der Ladungsträger, Bildung und Diffusion von Exzitonen (3)

Aufgrund ihrer Coulombanziehung rekombinieren Elektronen und Löcher und bilden dabei angeregte Zustände, sog. Exzitonen (Elektron-Loch-Paare). Die Rekombination kann als bimolekulare Reaktion aufgefasst werden. Durch die Kombination der Spins von Loch und Elektron resultieren vier statistisch mögliche Spinkonfigurationen des

Exzitons. Es entstehen Singulett- und Triplettexzitonen im Verhältnis 1:3. (Abbildung 2.4)

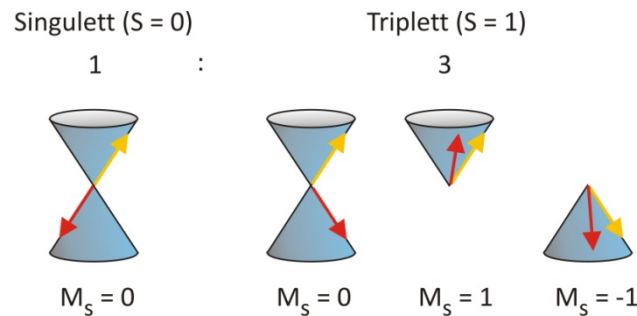


Abbildung 2.4: Mögliche Spinkonfigurationen bei der Rekombination zweier Elektronenspins. Es werden Singulett- und Triplettexzitonen im Verhältnis 1:3 gebildet. Sie unterscheiden sich in ihrem Gesamtspin S und ihrer magnetischen Quantenzahl M_S .

Bei Singulettexzitonen sind die Spins der beiden Elektronen antiparallel (gepaart) angeordnet. Die einzelnen Spindrehimpulse kompensieren sich und es ergibt sich ein Gesamtspin (S) von Null. Eine parallele Spinkonfiguration führt zu einer Addition der Einzelspins zu einem Gesamtspin von $S = 1$ (Triplett). Hierfür gibt es drei mögliche Spinkopplungen, die sich in ihrer magnetischen Quantenzahl ($M_S = 0, +1, -1$) unterscheiden. Die gebildeten Exzitonen können entweder strahlend zerfallen oder während ihrer Lebensdauer im organischen Halbleiter diffundieren. Die typischen Lebensdauern von Triplettexzitonen liegen im Bereich von μs und sind damit um einiges größer als die von Singulettexzitonen (im Bereich von ns). Daraus ergibt sich auch eine größere Diffusionslänge für Triplettexzitonen ($> 10 \text{ nm}$). Diffusion entspricht einem strahlungslosen Energietransfer von einem Donor- zu einem Akzeptormolekül, die miteinander in Wechselwirkung stehen. Es gibt verschiedene Mechanismen, wie dieser Energieübertrag ablaufen kann. Der Förstermechanismus (Resonanzübertragung) beruht auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die nur bei Überlappung von Emissionsspektrum des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors auftreten kann. Dieser Energieübertrag kann über größere Distanzen ($\sim 4 \text{ nm}$) erfolgen. Allerdings kann der Förster-Mechanismus nur bei spinerlaubten Übergängen (Singulett-Singulett) stattfinden.^[40] Der Dexter-Mechanismus ist kurzreichweitig und beruht auf dem intermolekularen Elektronenaustausch zwischen Donor- und Akzeptormolekül. Die Geschwindigkeit ist daher proportional zur Orbitalüberlappung der Moleküle.^[41] Beim Dexter-Mechanismus muss nur der Gesamtspin des Donor-Akzeptor-Paares erhalten bleiben und erlaubt daher Singulett-Singulett- als auch Triplett-Triplett-Übertrag.

Unter bestimmten Bedingungen sind auch Singulett-Triplett und Triplett-Singulett-Übertrag möglich.^[42]

2.2.4 Lichtemission (4)

Die Lichtemission durch Fluoreszenz und Phosphoreszenz wurde bereits in Abschnitt 2.1 diskutiert, dabei wurde aber nur die optische Anregung, die zu 100 % in Singulettzustände führt, betrachtet. Der wesentliche Unterschied bei elektrischer Anregung ist durch die Spinstatistik bestimmt. Bei der Rekombination von Elektron und Loch entstehen 25 % angeregte Singulettzustände und 75 % angeregte Triplettzustände. In den meisten organischen Verbindungen ist aber der strahlende Zerfall der Triplettzustände spin-verboden und drei Viertel der gebildeten Exzitonen gehen somit nicht-strahlend verloren. In Verbindungen mit schweren Atomen und damit starker Spin-Bahn-Kopplung, wie z. B. in Übergangsmetallkomplexen, wird dieses Übergangsverbot abgeschwächt. Durch den Einsatz dieser Verbindungen, sog. Phosphoreszenzemitter, können sowohl Singulett- als auch Triplettexzitonen für den strahlenden Zerfall genutzt werden. Die Entdeckung dieser Verbindungen für die Verwendung in organischen Leuchtdioden ermöglichte eine Steigerung der maximalen internen Quanteneffizienz von 25 % für Fluoreszenzemitter auf 100 % und war damit ein Meilenstein auf dem Weg zu hocheffizienten OLEDs.^[16,42]

In den modernen Multischichtaufbauten können durch die Trennung der oben beschriebenen Prozesse in verschiedene Schichten höhere Effizienzen erzielt werden. Die zusätzlichen Injektions-, Transport- und Blockierschichten für Löcher und Elektronen ermöglichen das Erreichen einer guten Ladungsträgerbalance im Bauteil. Die Emissionsschicht besteht meist aus einem Emitter, der in einer Matrix verdünnt wird, um Selbstlöschung (*self-quenching*) des Emitters zu vermeiden. Die Aufgaben der Matrix sind außerdem Ladungstransport, Rekombination und Energietransfer zum Emitter. Da Löcher in organischen Schichten häufig mobiler sind als Elektronen,^[43] kann eine Lochblockierschicht aufgebracht werden, um die Löcher zur Rekombination in der Emissionsschicht zu halten. Die Energieniveaus der einzelnen Schichten sollten so aufeinander abgestimmt sein, dass die Barrieren für Injektion und Transport

zwischen den Schichten nicht zu groß sind und damit die Betriebsspannung niedrig bleibt.

2.3 Wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung von OLEDs

Nach der Herstellung werden von jedem OLED-Bauteil verschiedene Kenngrößen bestimmt. Die wichtigsten Leistungskriterien sind die Betriebsspannung, die Effizienz und die Lebensdauer. Die Farbcharakterisierung von Weißlichtquellen wird in Abschnitt 2.4.2 gesondert behandelt.

2.3.1 Einsatzspannung

Die Spannung, bei der in einer OLED der Stromfluss einsetzt und die Lichtemission beginnt wird als Einsatzspannung bezeichnet.^[25] Im Idealfall, wenn durch Dotierung der Transport- und Injektionsschichten zwischen den einzelnen Schichten und zu den Elektroden Ohmsche Kontakte bestehen, liegt die Einsatzspannung im Bereich der Bandlücke des Emitters.

2.3.2 Effizienz

Zur Charakterisierung einer OLED werden oft verschiedene Effizienzen angegeben. Dies sind meist die externe Quanteneffizienz (EQE, %), der photometrische Wirkungsgrad (*luminous efficiency*, cd/A) und der Luminanzwirkungsgrad (*power efficiency*, lm/W). Photometrischer und Luminanzwirkungsgrad berücksichtigen im Gegensatz zur EQE die spektrale Helle-Empfindlichkeit des menschlichen Auges. Im Folgenden werden die einzelnen Effizienzen näher erläutert.

Unter externer Quanteneffizienz (η_{ext} , EQE) versteht man das Verhältnis der Anzahl der in Blickrichtung emittierten Photonen zu der Anzahl der injizierten Elektronen. Die EQE beinhaltet die interne Quanteneffizienz (η_{int}), die das Verhältnis aller im Bauteil erzeugten Photonen zur Anzahl der injizierten Elektronen wiedergibt. Der Unterschied zwischen externer und interner Quanteneffizienz entspricht dem Anteil des in

Blickrichtung ausgekoppelten Lichts ($\eta_{\text{Auskopplung}}$).^[44] Die externe Quanteneffizienz kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \cdot \eta_{\text{Auskopplung}} = \eta_{\text{Rekombination}} \cdot \eta_{\text{Spin}} \cdot \eta_{\text{PL}} \cdot \eta_{\text{Auskopplung}} \cdot 100 \%$$

Hierbei ist $\eta_{\text{Rekombination}}$ der Anteil der Elektronen, der mit Löchern rekombiniert, und spiegelt die Ladungsbalance zwischen Elektronen und Löchern im Device wider.

η_{Spin} gibt an, welcher Teil der gebildeten Exzitonen zu einem strahlenden Übergang führt. Aufgrund der Spinstatistik (Singulett : Triplett = 1 : 3) beträgt η_{Spin} 0,25 für Fluoreszenzemitter und 1 für Phosphoreszenzemitter.^[45] Es wurde gezeigt, dass der Wert für fluoreszente Emitter durch Upconversion von Triplettexzitonen in einen angeregten Singulettzustand noch gesteigert werden kann. Upconversion kann entweder durch Triplett-Triplett-Annihilation (TTA)^[46] oder durch thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz (TADF)^[47] stattfinden. η_{Spin} steigt dabei theoretisch auf 0,625 (TTA) bzw. 1 (TADF).

η_{PL} ist die intrinsische Quanteneffizienz für den strahlenden Zerfall und hängt von den strahlenden und nicht-strahlenden Zerfallsraten der Materialien in der Rekombinationszone ab.

Die Auskopplungseffizienz $\eta_{\text{Auskopplung}}$ gibt an, welcher Anteil des Lichts das Bauteil in Blickrichtung verlässt, und ist abhängig vom Brechungsindex der organischen Schichten. Mit der Näherung $\eta_{\text{Auskopplung}} \sim 1/(2n^2)$ und einem Brechungsindex n der organischen Schichten von 1,7 - 1,9^[17] ergibt sich für die Auskopplungseffizienz ein Wert von $\sim 0,2$ bei der Verwendung von Glassubstraten mit einem Brechungsindex von 1,5. Bei einer internen Quantenausbeute von 100 % wird die externe Quanteneffizienz damit auf einen maximalen Wert von 20 % für Phosphoreszenzemitter und 5 % für Fluoreszenzemitter begrenzt.^[16,48]

Die externe Quanteneffizienz (EQE) wird normalerweise in Prozent und unabhängig von der Emissionswellenlänge angegeben. Bei photometrischem Wirkungsgrad (*luminous efficiency*) η_{L} , angegeben in Candela pro Ampere [cd/A], und Luminanzwirkungsgrad (*power efficiency*) η_{p} , angegeben in Lumen pro Watt [lm/W], werden alle Photonen hinsichtlich ihrer spektralen Helle-Empfindlichkeit des menschlichen Auges gewichtet. Durch die Annahme eines Lambertschen Strahlers,

d. h. die Strahlungsdichte ist in alle Richtungen konstant, kann der Zusammenhang zwischen cd/A und lm/W mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\text{lm/W} = (\text{cd/A}) \cdot \pi / \text{Spannung}$$

2.3.3 Lebensdauer

Die Helligkeit (Luminanz) einer OLED fällt während des Betriebs bei konstanter Stromdichte mit der Zeit ab. Gründe dafür können chemische Reaktionen im Bauteil, eine Verschlechterung des Kontaktes zwischen Organik und Metall-Elektrode oder eine Änderung der Morphologie in den organischen Schichten sein. Die Lebensdauer ist ein Maß für die Stabilität einer OLED während des Betriebs und ist definiert als Zeitspanne, in der die Luminanz bei konstanter Stromdichte auf die Hälfte des Ausgangswertes zurückfällt (T_{50} oder $t_{1/2}$). Typischerweise wird die Lebensdauer für eine Ausgangshelligkeit von 1.000 cd/m^2 oder eine Stromdichte von 80 mA/cm^2 angegeben.

2.4 Beleuchtung mit organischen Leuchtdioden

2.4.1 Architekturen zur Erzeugung von weißem Licht

Die Erzeugung weißen Lichts erfolgt durch Kombination von mehreren Emittlern. Am häufigsten wird Weiß aus drei Farben (rot, grün, blau) kombiniert, seltener verwendet man Zweifarbweiß (z. B. blau und orange), da die möglichen erreichbaren Weißtöne und der Farbwiedergabeindex eingeschränkt sind. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines blauen Farbstoffs in Kombination mit einer Beschichtung der OLED mit einem Leuchtstoff, der bei einer höheren Wellenlänge emittiert. Diese Schicht wird dann durch die im blauen Farbstoff erzeugten Photonen optisch angeregt und ergänzt dadurch das Gesamtspektrum der OLED um einen längerwelligen Anteil, um weißes Licht zu erhalten (Down-conversion).^[49,50] Obwohl dieses Prinzip bei anorganischen LEDs weit verbreitet ist, wird es bei WOLEDs (*white organic light-emitting diodes*) kaum verwendet, da die Effizienzen und Lebensdauern von blauen Emittlern noch zu gering sind.

Die verschiedenen Architekturen zur Kombination der Primärfarben rot, grün und blau zur Erzeugung von weißem Licht sind in Abbildung 2.5 zusammengefasst. In Fall a sind die Emitter in verschiedenen Schichten vertikal voneinander separiert. Der erste Multischichtaufbau einer WOLED dieser Bauart wurde 1995 von Kido et al. vorgestellt. Die Herausforderung bei weißen Multischicht-OLEDs besteht darin, die Emissionen der einzelnen Schichten so auszubalancieren, dass von jeder Farbe genau der nötige Anteil erzeugt wird. Die Emitter können entweder direkt durch Elektron-Loch-Kombination in der jeweiligen Schicht angeregt werden oder aber durch Energietransfer aus einer benachbarten Schicht. Für eine gleichmäßigere Anregung werden üblicherweise dünne Loch- und Elektronenblockierschichten zwischen den Emitterschichten aufgebracht. Diese halten einen Teil der Ladungsträger in jeder Emitterschicht und lassen noch genügend Ladungsträger in die angrenzenden Emitterschichten passieren.^[51] Insgesamt liefert diese Architektur ein homogenes Farbergebnis über die gesamte Bauteilfläche.

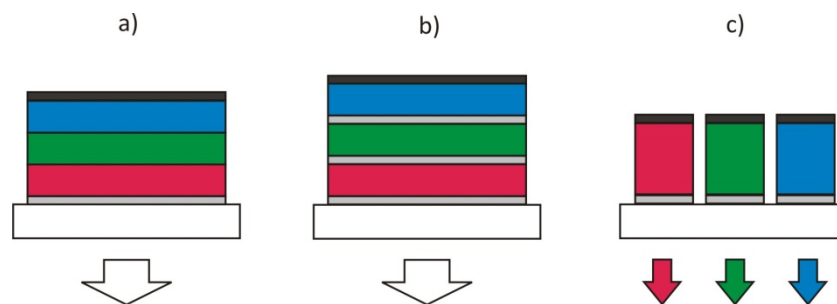


Abbildung 2.5: Vereinfachte Darstellung verschiedener Ansätze zur Erzeugung von weißem Licht aus den Primärfarben Rot, Grün und Blau: **a)** Trennung der Emitter in verschiedene direkt aneinandergrenzende Schichten; **b)** Emitterschichten sind im Vergleich zu b) durch zusätzliche Ladungsträgererzeugerschichten voneinander separiert; **c)** Horizontale Anordnung der Emitterschichten in benachbarten monochromen Devices. (Bedeutung der Schichtfarben: weiß: Substrat, grau: transparente Elektroden, schwarz: reflektierende Elektroden)

Eine Variante der vertikalen Schichtanordnung ist die Trennung der Schichten durch zusätzliche transparente Elektroden zwischen den Schichten, was im Endeffekt einzelnen monochromen Devices entspricht, die in Serie geschaltet sind (Tandem-WOLED, Fall b). Hierdurch werden Wechselwirkungen zwischen den Emitterschichten vermieden, und jede Farbe kann separat optimiert werden. Die Schwierigkeit bei diesem Tandem-Aufbau ist die Wahl der geeigneten internen Elektroden. Sie müssen transparent sein und dürfen bei der Abscheidung (z. B. Sputterprozesse) die organische Schicht nicht beschädigen.^[52] Eine weitere Möglichkeit, weißes Licht zu erzeugen,

bietet die horizontale Anordnung von drei monochromen Bauteilen (Fall c). Der große Vorteil hierbei ist, dass jede einzelne Primärfarbe separat angesteuert und somit einfacher die Farbe des Gesamtdevices eingestellt werden kann. Die Nachteile sind die aufwändigere Fabrikation, da mehr Ansteuerelektronik benötigt wird, um jedes rote, grüne bzw. blaue Teildevice zu adressieren. Außerdem sollten die Abstände zwischen den Farbstreifen klein sein, um die Fläche möglichst homogen erscheinen zu lassen. Diese Elektrodenstruktur erfordert komplexere Schattenmasken- bzw. Photolithographieprozesse.

Am häufigsten wird der Multischichtaufbau (Fall a) für weiße OLEDs gewählt. Ein Beispiel eines sehr effizienten Weißlicht-Devices dieser Art aus der Arbeitsgruppe von K. Leo ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die darin verwendeten Phosphoreszenzemitter $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$, Flrpic und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ sind in TCTA bzw. TPBI als Matrixmaterialien eingebettet. Die Exzitonen werden an der Grenzfläche zwischen den beiden Matrixmaterialien generiert. Die 2 nm dicken Trennschichten aus reinem Matrixmaterial zwischen den Emitter-Matrix-Schichten vermeiden unerwünschten Förster-Energietransfer, erlauben aber die Diffusion nicht genutzter blauer Exzitonen in die grüne Schicht. Ein Diffundieren von blau nach rot wird dagegen durch die hohe Triplettenergie von TCTA stark eingeschränkt. Zur Effizienzsteigerung durch Verbesserung der Lichtauskopplung wurden Glassubstrate mit hohem Brechungsindex ($n = 1,78$) und strukturierter Oberfläche verwendet. Die damit erzielte Leistungseffizienz von 90 lm/W entspricht der einer Leuchtstoffröhre.^[17]

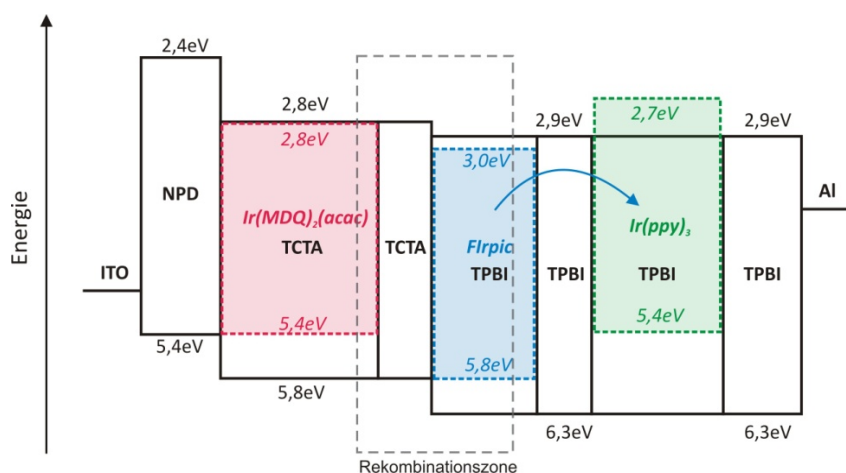


Abbildung 2.6: Energiediagramm einer komplexen Weißlicht-OLED im Multischichtaufbau mit Phosphoreszenzemitern.

2.4.2 Charakterisierung von Weißlichtquellen

Weißes Licht kann über drei wichtige Kenngrößen charakterisiert werden. Dies sind die CIE-Farbkoordinaten, die Farbtemperatur (CT) sowie der Farbwiedergabeindex (CRI).

2.4.2.1 CIE-Farbkoordinaten

Die Charakterisierung von Farben kann je nach Anwendung in verschiedenen Farbsystemen erfolgen. Für gedruckte Farben wird überwiegend das substraktive CMYK-Farbsystem (**C**yan, **M**agenta, **Y**ellow, **K**ey) benutzt, das auf der unterschiedlichen Absorption der Primärfarben basiert. Bei Bildschirmmanwendungen wird häufig das additive RGB-System verwendet, welches jede Farbe als eine Kombination der drei Primärfarben rot, grün und blau ansieht. Die Intensität der einzelnen Primärfarben wird dabei als Zahlenwert von 0 bis 255 angegeben. Allerdings ist die RGB-Charakterisierung geräteabhängig, und eine Farbe mit gleichen RGB-Werten wird auf verschiedenen Displays unterschiedlich dargestellt. Auch beim Drucken wird der Farbeindruck oft verfälscht, da die Farben in das CMYK-System transformiert werden müssen.

Um Farben geräteunabhängig beschreiben zu können, wurde 1931 von der Internationalen Beleuchtungskommision (*CIE – Commission internationale de l'éclairage*) das CIE-Normvalenzsystem definiert. Die CIE-Koordinaten beschreiben, wie das menschliche Auge die Emissionsfarbe einer Lichtquelle wahrnimmt. Die Messwerte sind auf den sog. Normalbeobachter mit dem Sichtfeld von 2° um die Blickrichtung bezogen, da die Photorezeptoren im Auge in diesem Bereich für Farbe am empfindlichsten sind. Der sich ergebende Farbraum ist dreidimensional (x, y, z), wird aber der besseren grafischen Darstellung des CIE-Diagramms wegen auf eine zweidimensionale Fläche projiziert. Durch die Normierung der Farbwerte x, y und z kann die Angabe der z-Komponente (blau) entfallen, da sie aus bekannten x- und y-Werten durch die Beziehung $x + y + z = 1$ ermittelt werden kann. Informationen über die Helligkeit eines Farbpunktes gehen bei der Normierung allerdings verloren.

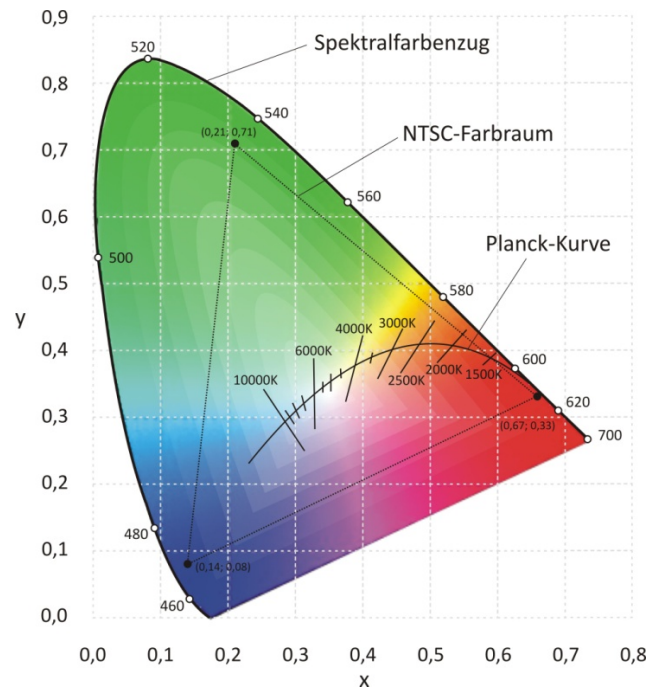


Abbildung 2.7: 1931 CIE-Normvalenzsystem mit Spektralfarbenzug, NTSC-Farbraum (*national television standard committee*) und Planck-Kurve.

Abbildung 2.7 zeigt das CIE-Normvalenzsystem, wie es 1931 definiert wurde. Auf der parabelförmigen Begrenzung (Spektralfarbenzug) sind alle reinen monochromatischen Spektralfarben mit 100 % Sättigung angeordnet. Der Punkt, an dem alle Primärfarben zu gleichen Teilen vorliegen ($x = y = z = 1/3$), ist definiert als Weißpunkt (Unbuntpunkt). Die Sättigung der Farben nimmt vom Rand des Diagramms zum Weißpunkt hin ab. Die Menge aller Farben (Gamut), die ein Bildschirm darstellen kann, liegt im CIE-Diagramm innerhalb eines Dreiecks, das durch die im Bildschirm verwendeten Grundfarben aufgespannt wird.

2.4.2.2 Farbtemperatur (*color temperature, CT*)

Für weißes Licht spielt die Farbtemperatur eine große Rolle, um vom menschlichen Auge als weiß wahrgenommen zu werden. Die Emissionsfarbe sollte möglichst nahe an der Strahlung eines schwarzen Körpers (Planck-Kurve, siehe Abbildung 2.7) bei Farbtemperaturen zwischen 3000 und 10000 K liegen. Bei Temperaturen über 5000 K wird weißes Licht als kalt empfunden, darunter als warmes Licht.^[53] Sonnenlicht (Tageslicht) hat eine Farbtemperatur von etwa 5800 K, Glühlampen liegen typischerweise zwischen 2000 und 3000 K.^[54]

2.4.2.3 Farbwiedergabeindex (*color rendering index*, CRI)

Bei Beleuchtungsanwendungen muss darauf geachtet werden, dass die Farben der beleuchteten Objekte möglichst farbgetreu wiedergegeben werden. Dies wird dann erreicht, wenn die verwendete Lichtquelle ein möglichst kontinuierliches Wellenlängenspektrum aufweist, wie es z. B. bei Sonnenlicht und Glühlampen der Fall ist. Ein Maß dafür ist der Farbwiedergabeindex (CRI, Messwerte: 0 – 100), der die Farbwiedergabe einer bestimmten Lichtquelle im Vergleich zu einem schwarzen Strahler als Referenzquelle bei derselben Farbtemperatur angibt. Für Beleuchtung in Innenräumen sollte der CRI-Wert mindestens 80 betragen, um die herkömmlichen Glühlampen (CRI 100) ersetzen zu können. Anorganische weiße LEDs haben eine eher schlechte Farbwiedergabe, da die einzelnen Phosphore nur schmale Emissionsbanden besitzen und damit kein kontinuierliches Lampenspektrum bilden. Weiße organische Leuchtdioden weisen ein deutlich breiteres Spektrum auf. Es konnten damit bereits CRI-Werte um 90 erreicht werden.^[55]

2.5 Materialien in organischen Leuchtdioden

Alle Materialien, die in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden, sollten bestimmte physikalische und optische Voraussetzungen erfüllen. Niedermolekulare organische Halbleiter, wie sie in dieser Arbeit ausschließlich verwendet werden, sollten aufgrund ihrer Verarbeitung durch thermisches Verdampfen hohe thermische Stabilität aufweisen und sublimierbar sein. Mit Ausnahme von Dotierstoffen sollten alle OLED-Materialien morphologisch stabile amorphe Filme bilden.^[56] Dadurch wird gewährleistet, dass es im Matrix-Emitter-System nicht zu Entmischungseffekten kommt und Konzentrationsquenching auftritt. In nicht stabilen Filmen, die während des Betriebs der OLED kristallisieren, können die Korngrenzen der Kristalle als Fallenzustände agieren.^[39] Materialien, die über Raumtemperatur eine stabile amorphe Phase ausbilden, sog. molekulare Gläser, lassen sich durch verschiedene Designprinzipien erreichen, bei denen es generell zu beachten gilt, zu starke intermolekulare Wechselwirkungen zu vermeiden. Eine Möglichkeit, molekulare Gläser zu erhalten, ist, durch sterisch anspruchsvolle Substituenten eine dichte Packung zu verhindern, wodurch die Tendenz zu kristallisieren verringert wird.^[57] Ein weiteres

Prinzip ist die Synthese von asymmetrischen Verbindungen. Durch die große Anzahl an Konformeren wird auch hier die Kristallisationstendenz verringert.^[56,58] Weitere bekannte Designkonzepte sind z. B. sternförmige Moleküle^[59,60] oder spiro-Verbindungen.^[61,62] Die Stabilität des amorphen Films hängt stark von der Höhe der Glasübergangstemperatur (T_g) ab. Durch eine Vergrößerung der Molekülstruktur oder des Molekulargewichts kann eine Erhöhung der T_g und damit eine Verbesserung der Filmstabilität erreicht werden.^[63] Außerdem sollten alle OLED-Materialien, die in dickeren Schichten aufgebracht werden, wie Matrix- und Transportmaterialien in dem Spektralbereich, in dem die OLED Licht emittiert, wenig oder keine Absorption zeigen.

2.5.1 Lochtransportmaterialien

Lochtransportmaterialien besitzen ein niedriges Ionisationspotential (niedriges HOMO) und enthalten Elektronendonorguppen, die stabile Radikalkationen bilden können. Die am häufigsten eingesetzten Verbindungen stammen aus der Klasse der Triarylamine. Einige Beispiele häufig verwendeter Lochtransportmaterialien sind in Abbildung 2.8 gezeigt.

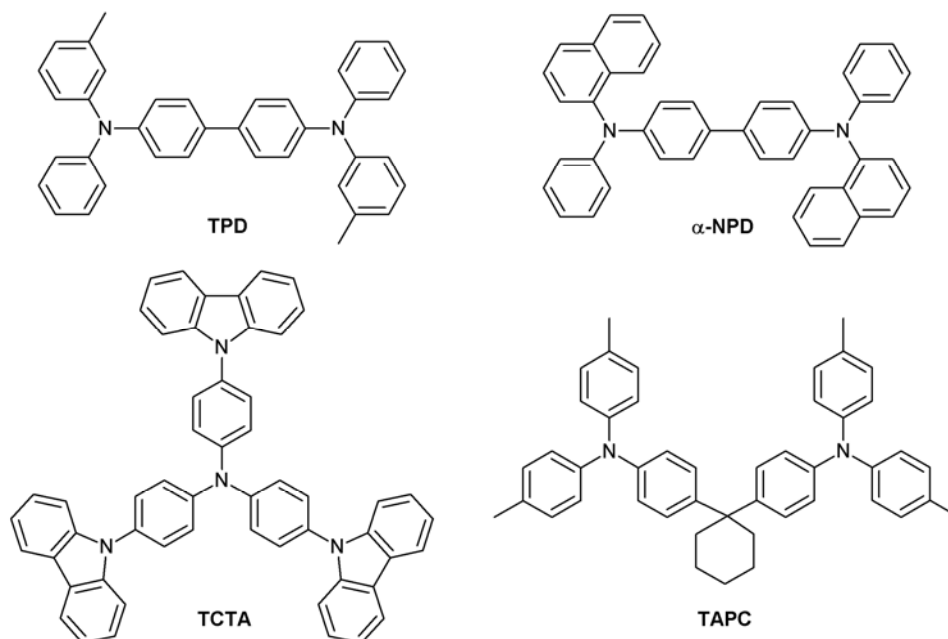


Abbildung 2.8: Chemische Strukturen einiger Lochtransportmaterialien: N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (**TPD**), N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamin (α -**NPD**), 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamin (**TCTA**), 1,1'-Bis(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexan (**TAPC**).

Vergleicht man die Glasübergangstemperaturen der gezeigten Verbindungen, so liegen TPD und TAPC mit 60 °C bzw. 78 °C am niedrigsten, beide Materialien bilden nur metastabile amorphe Filme, die nach einiger Zeit kristallisieren.^[56] α -NPD erreicht im Vergleich zu TPD durch Einführen zweier Naphthyl-Substituenten einen deutlich höheren T_g von 100 °C und bildet einen stabilen amorphen Film.^[58] TCTA erreicht durch den Einbau der starreren Carbazoleinheiten in das sternförmige Molekül in dieser Reihe den höchsten T_g (151 °C).^[64] Für gute Injektionseigenschaften ist es wichtig, dass das HOMO-Niveau des Lochleiters nicht zu tief liegt, damit die Barriere von der Anode bzw. von der Lochinjektionsschicht nicht zu groß wird. Außerdem sollte im Hinblick auf die Transporteigenschaften die Lochmobilität des Materials möglichst hoch sein. Auch wenn die morphologischen Eigenschaften von TCTA sehr gut sind, offenbart es eine niedrige Lochmobilität ($2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[65] und ein niedrig liegendes HOMO von 5,7 eV^[64] und zeigt damit schlechteres Injektions- und Transportverhalten als die anderen gezeigten Triarylamine. Die HOMOs von TPD, α -NPD und TAPC liegen bei $\sim 5,4 \text{ eV}$.^[66–68] Die beste Lochmobilität zeigt TAPC mit $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[69] und liegt damit etwa eine Größenordnung besser als α -NPD und TPD.^[68] Bei phosphoreszenten OLEDs (PHOLEDs) ist neben der Mobilität ein zweiter Faktor ausschlaggebend für die Erzielung guter Effizienzen. Um die Triplettexzitonen in der Emissionszone zu halten und deren Diffusion in die angrenzende Lochleiterschicht zu vermeiden, sollte diese ein Triplettlevel aufweisen, das energetisch höher liegt als das des Phosphoreszenz-emitters.^[70] TAPC ist mit einer Triplettenergie von 2,87 eV für blaue PHOLEDs ausreichend. Auf α -NPD ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,29 \text{ eV}$) und TPD ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,34 \text{ eV}$) hingegen findet Energierücktransfer aufgrund ihres niedriger liegenden Triplettlevels statt, was in einer schlechteren Effizienz resultiert.^[71]

2.5.2 Elektronentransportmaterialien

Elektronentransportmaterialien transportieren Elektronen in Form von Radikalanionen zur Rekombinationsschicht und sollten daher Elektronenakzeptorgruppen enthalten, außerdem sollten sie eine hohe Elektronenaffinität (hohes LUMO) aufweisen. Desweiteren sollten sie, wie die Lochleiter, hohe Mobilität für gute Transporteigenschaften und ein ausreichend hohes Triplettniveau für die Verwendung in PHOLEDs mitbringen. Die meisten Elektronenleiter beinhalten elektronenarme

Heterozyklen wie Pyridine, Pyrimidine, Oxadiazole, Quinoxaline, Imidazole, Triazole oder Triazine. Die am häufigsten verwendeten Elektronentransportmaterialien sind Alq₃ und BCP. In Abbildung 2.9 sind sie zusammen mit einer Auswahl weiterer Elektronenleiter dargestellt.

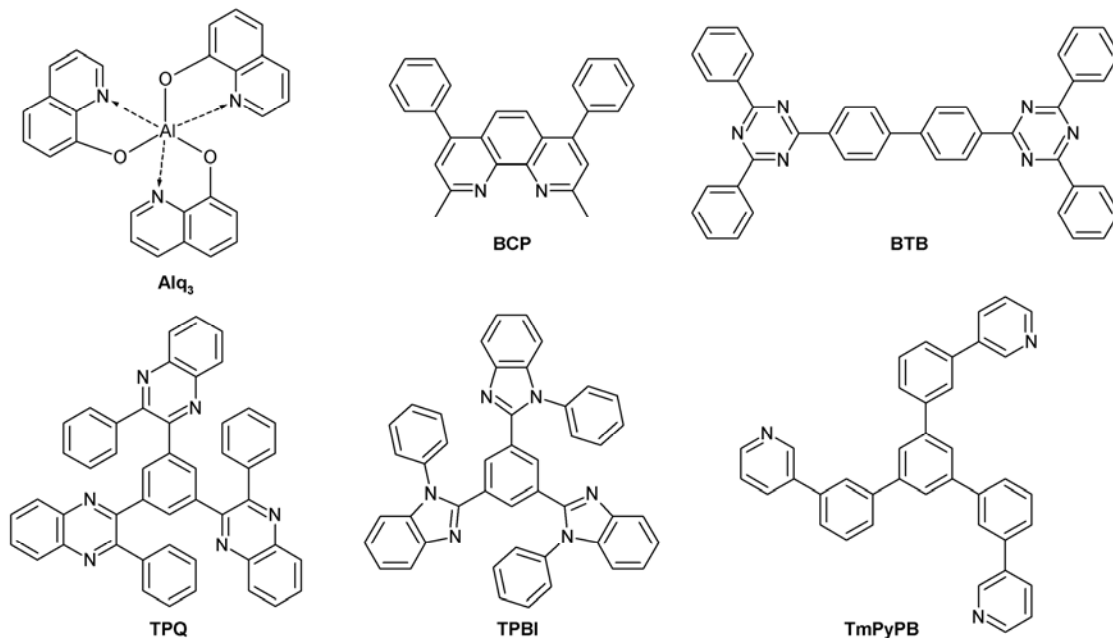


Abbildung 2.9: Chemische Strukturen ausgewählter Elektronentransportmaterialien: Aluminium-tris(8-hydroxyquinolat) (**Alq₃**), 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (**BCP**), 4,4'-Bis-[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl (**BTB**), 1,3,5-Tris(3-phenylquinoxalin-2-yl)benzol (**TPQ**), 1,3,5-Tris(phenylbenzimidazol-2-yl)benzol (**TPBI**), 1,3,5-Tri(m-pyrid-3-yl-phenyl)benzol (**TmPyPB**).

Alq₃ und BCP zeigen gutes Injektionsverhalten aufgrund ihres LUMO-Niveaus bei 3,0 eV.^[72,73] Die Elektronenmobilität von Alq₃ (10⁻⁶ cm²/Vs) ist relativ gering, die in der Literatur angegebenen Beweglichkeiten für BCP schwanken zwischen 1,1·10⁻³ cm²/Vs und 5,5·10⁻⁶ cm²/Vs.^[71,72] BCP wird aufgrund seines niedrigen HOMO (6,5 eV) auch als Lochblocker eingesetzt. BTB aus der Klasse der Triazine zeigt eine Mobilität von 7,2·10⁻⁴ cm²/Vs und ist damit um zwei Größenordnungen besser als Alq₃.^[74] Auch das Phenylquinoxalin TPQ hat eine Beweglichkeit im Bereich von 10⁻⁴ cm²/Vs, außerdem bildet das sternförmige Molekül ein stabiles amorphes Glas mit einem T_g von 151 °C.^[59] Allerdings sind die Triplettenergien von BTB und TPQ für blaue Phosphoreszenzemitter zu niedrig. Um effiziente Bauteile zu erhalten, werden Materialien mit zu niedrigem Triplettlevel mit einer zusätzlichen Exzitonenblockierschicht, die die Exzitonen in der Rekombinationszone hält, kombiniert. TPBI (ΔE(T₁-S₀) = 2,74 eV)^[75] und TmPyPB (ΔE(T₁-S₀) = 2,8 eV) können für hellblaue PHOLEDs auch ohne Exzitonenblocker

verwendet werden. TmPyPB hat außerdem eine hohe Elektronenmobilität von $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.^[76]

2.5.3 Phosphoreszenzmitter

Die Zukunft effizienter OLEDs ist eng verbunden mit der Entwicklung effizienter Phosphoreszenzmitter. Da sie sowohl Singulett- als auch Triplettexzitonen nutzen, ist ihre maximale interne Effizienz viermal größer als bei Fluoreszenzmittern. Triplettmitter sind Organo-Übergangsmetall-Komplexe, wobei das Übergangsmetall selbst durch starke Spin-Bahn-Kopplung den strahlenden Zerfall der Triplettexzitonen und den Übergang der Singulettexzitonen in einen Triplettzustand erst ermöglicht. Um Triplettexzitonen effizient nutzen zu können, sollte der Emitter eine kurze Triplettlebensdauer und eine hohe Quantenausbeute aufweisen. Der erste Triplettmitter war der tiefrote Komplex Platinooctaethylporphyrin (PtOEP).^[15] Seine lange Lebensdauer von 90 μs führt allerdings zu einem starken Abfall der OLED-Effizienz, wenn die Stromdichte steigt. Dieser Effekt wird zurückgeführt auf Triplet-Triplet-Annihilation (TTA).^[77] Dabei entsteht aus zwei Molekülen im Triplettzustand ein Molekül im Grundzustand und ein Singulettexziton, welches durch ISC schnell in den Triplettzustand übergeht; im Endeffekt geht bei diesem Prozess ein Triplettexziton verloren ($T_1 + T_1 \rightarrow S_0 + S_1 \rightarrow S_0 + T_1$). TTA tritt vermehrt auf, wenn die Anzahl der Triplets groß ist, was bei zu langer Triplettlebensdauer oder bei hohen Stromdichten der Fall ist. Der erste Phosphoreszenzmitter mit kurzer strahlender Lebensdauer ($\tau_{\text{rad}} = 5 \mu\text{s}$) war der grüne Iridiumkomplex *fac*-Ir(ppy)₃ ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$, $E(T_1-S_0) = 2,48 \text{ eV}$).^[78] Ir(ppy)₃ gehört zu der Klasse der cyclometallierten Ir-Komplexe, die häufig in OLEDs verwendet werden. Durch geeignete Wahl der Liganden lassen sich alle Spektralfarben von UV bis IR erreichen. Eine Rotverschiebung bzw. Verkleinerung des Singulett-Triplett-Abstands erreicht man durch eine Vergrößerung des π -Systems der Liganden. Die größten Verschiebungen erhält man durch ankondensierte Ringe wie im Fall des rot-emittierenden (1-niq)₂Ir(acac) ($\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$).^[79] Eine Verschiebung in den blauen Spektralbereich kann durch Einführung elektronenziehender Substituenten, wie Fluor oder Trifluormethylgruppen am Phenylpyridin,^[80] oder durch den Austausch eines Rings von Phenylpyridin durch Heterozyklen mit höheren Triplettenergien, wie z. B. Pyrazol^[81] oder Triazol^[82] erreicht werden. Ein sehr häufig verwendeter blauer Ir-

Komplex ist der türkis-blau emittierende Flrpic ($\lambda_{\max} = 475 \text{ nm}$).^[17,83,84] Im Hinblick auf Verwendung der Emitter in weißen PHOLEDs sollte der blaue Emitter bei kleinerer Wellenlänge als Flrpic emittieren, um den ganzen Weißraum nutzen zu können. Ein Beispiel eines tiefer blauen Phosphoreszenzemitters ist der Iridium-Carben-Komplex Ir(dbfmi) mit einem Emissionsmaximum bei 445 nm.^[24]

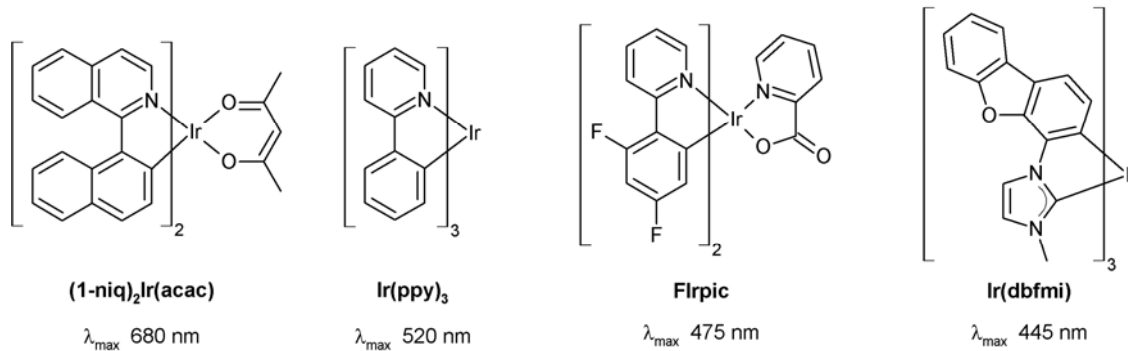


Abbildung 2.10: Chemische Strukturen und Charakterisierung der Phosphoreszenzemitter Bis(1-(1'-naphthyl) isoquinolino-N,C^{2'})iridium(acetylacetonat) (**(1-niq)₂Ir(acac)**); rot; $\Delta E(T_1-S_0) = 1,82 \text{ eV}$; CIE: $x=0,70 / y=0,27$), *facial*-Tris(2-phenylpyridinato,N,C^{2'})iridium (III) (**fac-Ir(ppy)₃**); grün; $\Delta E(T_1-S_0) = 2,48 \text{ eV}$; CIE: $x=0,27 / y=0,63$), Iridium(III)bis(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}picolinat (**Flrpic**, türkis-blau, $\Delta E(T_1-S_0) = 2,62 \text{ eV}$; CIE: $x=0,16 / y=0,32$) und *mer*-Tris(N-dibenzofuran-yl-N'-methylimidazol)iridium(III) (**Ir(dbfmi)**), blau, $\Delta E(T_1-S_0) = 2,79 \text{ eV}$; CIE: $x=0,15 / y=0,19$).

2.5.4 Matrixmaterialien für Phosphoreszenzemitter

Phosphoreszenzemitter werden üblicherweise in geeignete Matrixmaterialien eindotiert und dadurch verdünnt, um eine Selbstlöschung der Lumineszenz (Self-Quenching) zu vermeiden. Die Aufgabe der Matrix ist es, die gebildeten Exzitonen auf den Emitter zu übertragen, was einem Energietransfer entspricht. Für einen effizienten Energietransfer müssen der S₁- und T₁-Zustand der Matrix energetisch höher liegen als S₁ und T₁ des Emitters.^[84,85] Nur dann können alle Exzitonen auf dem Emitter gehalten werden und von dort aus strahlend in den Grundzustand übergehen (Abbildung 2.11a). Ein ineffizienter Energieübertrag, wie in Abbildung 2.11b gezeigt, liegt vor, wenn das Triplettniveau der Matrix niedriger liegt als das des Emitters. Die Singulettexzitonen werden zwar auf den Emitter übertragen, danach werden sie allerdings nach einem Interkombinationsübergang auf das T₁ des Emitters wieder auf das T₁ des Matrixmaterials zurücktransferiert.

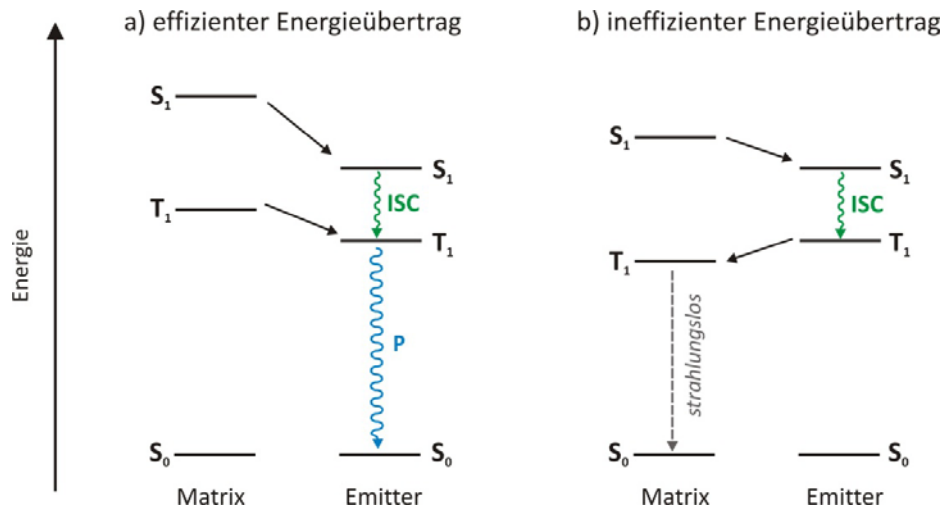


Abbildung 2.11: a) Effizienter Energieübertrag von der Matrix auf den Emmitter, strahlende Relaxation des Emitters (Phosphoreszenz), T_1 (Matrix) > T_1 (Emmitter); b) Ineffizienter Energieübertrag: Rücktransfer der Energie vom Emmitter auf die Matrix, strahlungslose Relaxation der Matrix, T_1 (Matrix) < T_1 (Emmitter).

Für das türkis-blaue Flrpic ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,62$ eV) sollte die Matrix ein Triplettlevel von mindestens 2,7 eV besitzen.^[72] Für effizienten Energietransfer zu tiefer blauen Emitttern sollte eine Matrix mindestens eine Triplettenergie von 2,9 eV aufweisen. Außerdem benötigen Matrixmaterialien passende HOMO- und LUMO-Niveaus, um gute Injektionseigenschaften und die Balance der Ladungsträger in der Emissionsschicht zu erhalten. Für effizienten Förster-Transfer zwischen Matrix und Emmitter sollten die Absorptionsbanden des Emitters und das Emissionsspektrum der Matrix ausreichend überlappen.^[86] Im Hinblick auf die Triplettenergie (E_T) gilt es beim Design der Matrixmaterialien einige Prinzipien zu beachten. Generell gilt: je kleiner das konjugierte π -System ist, umso größer wird die Triplettenergie sein. Ausgehend vom einfachsten Baustein, einem Phenylring, vergrößert man die Konjugation durch Anhängen weiterer Phenylringe über Biphenyl bis zu p-Terphenyl. Dabei sinkt die Triplettenergie in dieser Reihe deutlich ab ($E_{T,Phenyl} = 3,65$ eV > $E_{T,Biphenyl} = 2,85$ eV > $E_{T,p-Terphenyl} = 2,55$ eV).^[87] Auch das Verknüpfungsmuster der Ringe hat Auswirkungen auf die Konjugation bzw. die Triplettenergie. Durch eine ortho- oder meta-Anknüpfung wird die Konjugation etwas gebrochen und die Triplettenergie angehoben. Bei der Verknüpfung von drei Phenylringen hat m-Terphenyl den höchsten Singulett-Triplett-Abstand ($E_{T,m-Terphenyl} = 2,82$ eV > $E_{T,o-Terphenyl} = 2,67$ eV > $E_{T,p-Terphenyl} = 2,55$ eV).^[87,88] Der Einbau von elektronenarmen Heteroaromaten, wie z. B. Triazin, führt ebenfalls zu einer Anhebung der Triplettenergie. 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin weist mit 3,05 eV eine

um 0,25 eV höhere Singulett-Triplett-Aufspaltung als die korrespondierende Phenylverbindung 1,3,5-Triphenylbenzol auf.^[88,89]

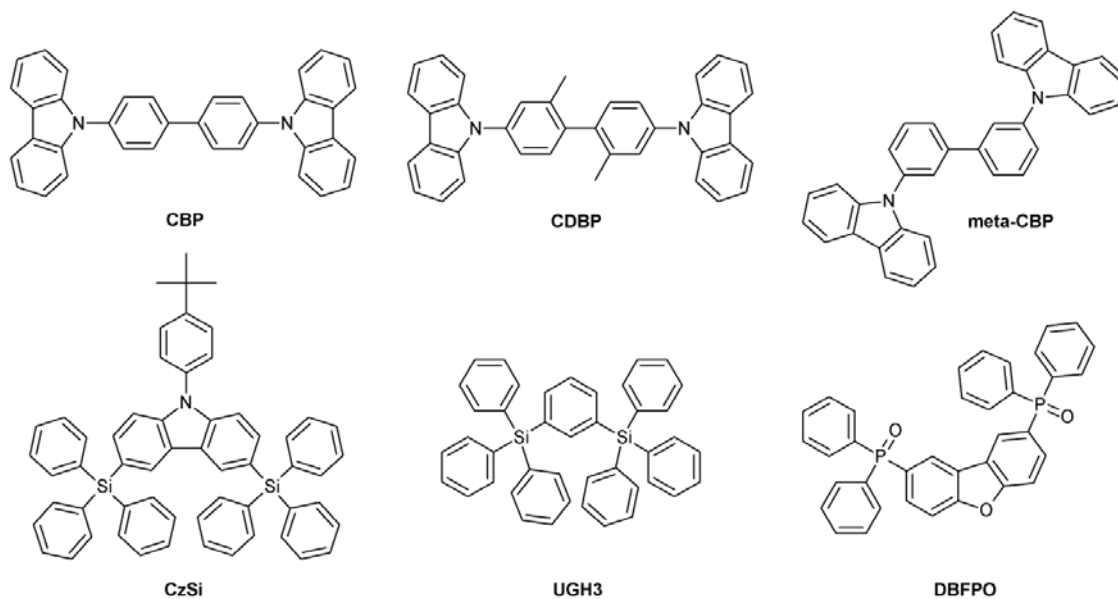


Abbildung 2.12: Chemische Strukturen verschiedener Matrixmaterialien: 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (**CBP**), 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-dimethyl-biphenyl (**CDBP**), 3,3'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (**meta-CBP**), 9-(4-tert-Butylphenyl)3,6-di-triphenylsilyl-carbazol (**CzSi**), 1,3-Bis(triphenylsilyl)benzol (**UGH3**), 2,8-Bis(diphenylphosphinoxid)dibenzofuran (**DBFPO**).

Viele Matrixmaterialien mit hohen Triplettenergien stammen aus der Klasse der Carbazole. Der Baustein Carbazol selbst hat eine Triplettenergie von 3,06 eV.^[90] CBP ist eine häufig verwendete Matrix für rote und grüne Phosphoreszenzemitter. Für blaue Emitter ist seine Triplettenergie von 2,56 eV zu gering. Adachi et al. haben gezeigt, dass trotzdem ein endothermer Energietransfer zum türkis-blauen Flrpic ($E_T = 2,62$ eV) möglich ist, allerdings ist die erreichbare Effizienz begrenzt.^[83] Um aber einen exothermen Energietransfer zu blauen Emittern zu erhalten, benötigt man eine Matrix mit einem deutlich höheren Triplettenniveau. In CDBP erreicht man durch die Methylsubstitution der zentralen Biphenyleinheit eine Verdrillung des Moleküls und dadurch eine Verringerung der Konjugation. Die Triplettenergie von CDBP liegt bei 2,79 eV, wodurch die Triplettexzitonen effizient auf den Emitter übertragen werden.^[91] Im direkten Vergleich von CBP und CDBP in OLEDs mit Flrpic erhält man eine deutlich bessere EQE für CDBP (10,4 %) als für CBP (5,1 %).^[92] Eine weitere Möglichkeit, die Konjugation einzuschränken, ist die Anbindung der Carbazole in meta-Position des Biphenyls. Das resultierende Matrixmaterial meta-CBP erreicht eine Triplettenergie von 2,98 eV und eine EQE von 8,2 % im Device mit dem tiefer blauen Emitter

Ir(dbfmi).^[93] Ein weiteres Beispiel einer Carbazol-Matrix ist CzSi. Durch Einführung von nicht-konjugierenden und raumerfüllenden Substituenten (Triphenylsilyl) an den 3- und 6-Positionen des Carbazol ist es Wu et al. gelungen, die morphologische Stabilität unter Erhalt einer hohen Triplettenergie ($E_T = 3,02 \text{ eV}$) zu verbessern. Aufgrund seiner hohen Glasübergangstemperatur von 131 °C bildet CzSi stabile amorphe Filme aus.^[94] Außerdem zeigt das Material auch elektrochemische Stabilität durch die Blockierung der aktiven 3- und 6-Positionen des Carbazols, wodurch eine Dimerisierung der Radikalkationen in diesen Positionen vermieden wird.^[95,96] In einer OLED mit Flrpic und CzSi als Matrix wurde eine maximale EQE von 16 % erreicht.^[94] Das Arylsilan UGH3 weist eine besonders große Bandlücke (ultra-high bandgap) von $4,4 \text{ eV}$ und ein hohes Triplettlevel ($E_T = 3,5 \text{ eV}$) auf, da durch die Siliziumatome im Molekül die Konjugation zwischen den Phenylringen unterbrochen wird. Die Injektion und Rekombination der Ladungsträger findet hier nicht auf der Matrix, sondern direkt auf dem Emitter statt.^[97] Die Glasübergangstemperatur von UGH3 ($T_g = 46 \text{ °C}$) ist allerdings zu gering, um stabile amorphe Filme zu bilden. Sie kann durch strukturelle Veränderungen angehoben werden, aber nur unter Verlust der hohen Triplettenergie.^[98] Im Gegensatz zu den Carbazolverbindungen sind Phosphinoxide rein elektronenleitende Matrixmaterialien. Die Konjugation wird durch die P=O-Gruppen unterbrochen, sodass für blaue Emitter geeignete Verbindungen mit hohem Triplett erhalten werden. DBFPO hat ein hohes Triplettniveau von $3,14 \text{ eV}$, das fast identisch ist mit der Triplettenergie von Dibenzofuran selbst, und bildet ein morphologisch stabiles Glas ($T_g = 105 \text{ °C}$).^[99]

Die meisten Matrixmaterialien, wie auch die bisher vorgestellten, transportieren entweder Löcher oder Elektronen, deshalb liegt die Rekombinationszone bei lochleitenden Matrices meist nahe an der Grenze zur Elektronentransportschicht, und umgekehrt bei elektronenleitenden Matrices nahe an der Lochtransportschicht.^[16] Dies führt zu einer engen Rekombinationszone, in der es aufgrund hoher Triplettexziton- und Polaronendichte vermehrt zu Triplett-Triplett-Annihilation oder Triplett-Polaron-Quenching, bei dem die Triplettenergie auf geladene Moleküle (Polaronen) übertragen wird, kommen kann.^[77,100] Eine breitere Rekombinationszone in der Mitte - und nicht an den Rändern - der Emissionsschicht wird durch ausbalancierten Transport beider Ladungsträger im Matrixmaterial begünstigt.^[101] Verbindungen, die sowohl Elektronen

als auch Löcher effizient transportieren, werden als bipolare Materialien bezeichnet. Eine Auswahl verschiedener bipolarer Matrixmaterialien ist in Abbildung 2.13 gezeigt.

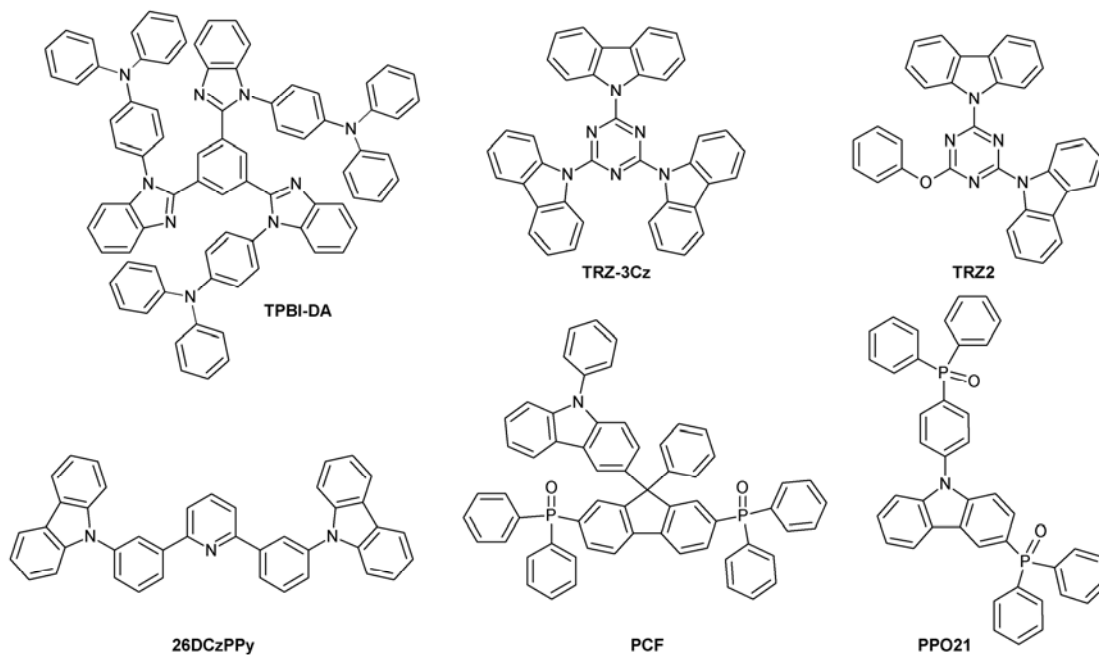


Abbildung 2.13: Chemische Strukturen ausgewählter bipolarer Matrixmaterialien: 1,3,5-Tris[N-(4-diphenylaminophenyl)benzimidazol-2-yl]benzol (**TPBI-DA**), 2,4,6-Tricarbazol-9-yl-1,3,5-triazin (**TRZ-3Cz**), 2,4-Bis(carbazol-9-yl)-6-phenoxy-1,3,5-triazin (**TRZ2**), 2,6-Bis[3-(carbazol-9-yl)phenyl]pyridin (**26DCzPPy**), 2,7-Bis(diphenylphosphinoxid)-9-(9-phenylcarbazol-3-yl)-9-phenylfluoren (**PCF**), 3-Diphenylphosphoryl-9-(4-diphenylphosphorylphenyl)carbazol (**PPO21**).

Dem bipolaren Matrixmaterial TPBI-DA liegt die Struktur des bekannten Elektronenleiters TPBI zugrunde. Die lochleitenden Eigenschaften wurden durch Kombination mit Diphenylamingruppen erreicht. Aufgrund der Triplettenergie von TPBI-DA ($E_T = 2,70$ eV) ist es höchstens für blau-grüne Phosphoreszenzemitter geeignet. Als Matrix für den grünen Emitter Ir(ppy)₂acac zeigte die bipolare Matrix eine deutliche Verbesserung der EQE im Vergleich zu TPBI von 4,7 % auf 15,0 %, was auf eine bessere Lage und Größe der Rekombinationszone zurückzuführen ist. In TRZ-3Cz und TRZ2 werden ein Triazinring als elektronenleitende Komponente und eine unterschiedliche Anzahl von Carbazolen direkt verknüpft. Adachi et al. zeigten, dass TRZ-3Cz einen ausbalancierten Ladungstransport ermöglicht, und erreichten 10 % externe Quantenausbeute mit dem grünen Emitter Ir(ppy)₃.^[102,103] Durch Austausch eines Carbazolsubstituenten durch eine nicht konjugierende Phenoxygruppe in TRZ2 konnte die Triplettenergie im Vergleich zu TRZ-3Cz ($E_T = 2,81$ eV) auf 2,95 eV angehoben werden. TRZ2 wurde als Matrix in einer blauen PHOLED mit Flrpic getestet (EQE= 10,2 %).^[104] Mit 26DCzPPy, einer Kombination aus Pyridin und Phenylcarbazol,

als bipolare Matrix für Flrpic erreichten Kido et al. eine externe Quantenausbeute von 24 %, obwohl die Triplettenergie nur bei 2,71 eV liegt. Auch bei einer Helligkeit von 1000 cd/m² wurden immer noch über 22 % erzielt. Die erreichten Effizienzen zählen zu den höchsten, die für blaue PHOLEDs in der Literatur berichtet wurden.^[105] Die bipolare Matrix PCF ist aufgebaut aus zwei elektronenakzeptierenden Phosphinoxidgruppen, die über eine Carbazol/Fluoren-Einheit verknüpft sind. Die einzelnen Bausteine sind nicht konjugativ über die Phosphinoxidgruppen bzw. das sp³-hybridisierte C-9 Atom des Fluorens verbunden. Der am höchsten konjugierte Fluorenbaustein ist verantwortlich für die Triplettenergie von PCF ($E_T = 2,75$ eV). In OLEDs mit Flrpic lieferte der Vergleich mit einer analogen Matrix ohne Akzeptorgruppen bessere Effizienzen und niedrigere Betriebsspannung für PCF aufgrund seines bipolaren Charakters.^[106] Die Triplettenergie von PPO21 ($E_T = 3,01$ eV) liegt deutlich höher, da sie nur durch den Carbazolgrundkörper bestimmt wird. Die Matrix ist daher auch für tiefer blaue Phosphoreszenzemitter geeignet. Dies wurde von Lee et al. mit dem Emitter FCNlr ($E_T = 2,8$ eV; CIE-Koordinaten (0.14,0.16)) demonstriert. Sie erreichten eine hohe EQE von 19,2 %.^[107]

2.6 1,3,5-Triazine

Triazine sind elektronenarme, heteroaromatische Sechsringe mit drei Stickstoffatomen. Neben den symmetrischen 1,3,5-Triazinen gibt es zwei weitere Konstitutionsisomere mit unterschiedlicher Anordnung der Stickstoffe, die asymmetrischen 1,2,3-Triazine und 1,2,4-Triazine. (Abbildung 2.14)

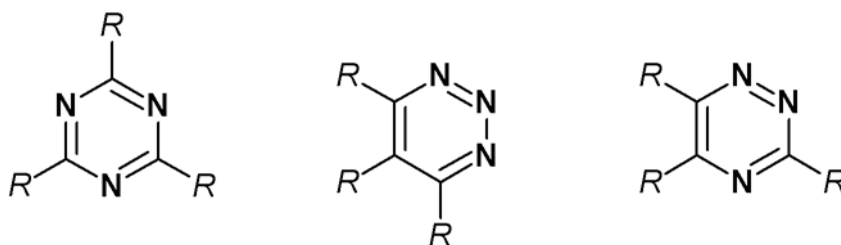


Abbildung 2.14: Konstitutionsisomere von Triazin (von links nach rechts): 1,3,5-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4-Triazin

Durch ihre Symmetrie haben die 1,3,5-Triazine auf alle drei Substituenten den gleichen elektronischen Einfluss und sind im Hinblick auf einen homogenen Ladungstransport

das am besten geeignete Isomer für den Einsatz in organischer Elektronik. 1,3,5-Triazin selbst ist eher instabil und reagiert z. B. mit Nucleophilen unter Ringöffnung. Diese Spaltung wird unter anderem zur Synthese verschiedener Heterozyklen genutzt.^[108,109]

Ist der Ring substituiert, sind die Verbindungen normalerweise selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen stabil.

Derivate der 1,3,5-Triazine finden Anwendung als Pestizide (Herbizide), Reaktivfarbstoffe, optische Aufheller und UV-Absorber. Die Ausgangsverbindungen für die verschiedenen Anwendungen sind meist Melamin, Cyanursäurechlorid und Cyanursäure.

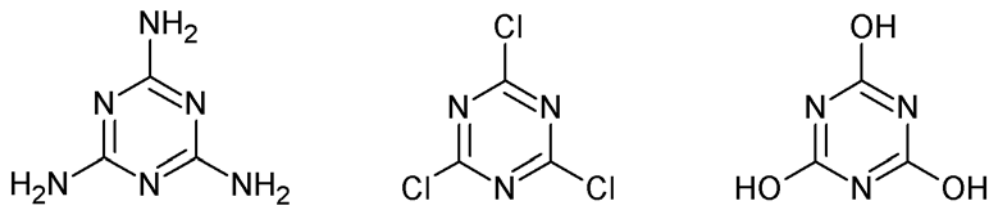


Abbildung 2.15: Wichtige Ausgangsverbindungen in der Anwendung von 1,3,5-Triazinen (von links nach rechts): Melamin, Cyanursäurechlorid, Cyanursäure

Die bei der Polymerisation von Melamin und Formaldehyd entstehenden Melaminharze finden breite industrielle Verwendung bei der Herstellung von Laminaten und als Beschichtung für Metall, Holz, Textil und Papier (z.B. Resopal®). Melaminharze zeichnen sich durch ihre hohe mechanische und thermische Stabilität sowie besonders durch ihre Farbneutralität und Transparenz aus.^[110] Die Synthese der meisten Faserreaktivfarbstoffe auf Triazinbasis geht von Cyanurchlorid aus. Dabei werden zunächst ein oder zwei Chloratome nukleophil mit den Farbstoffmolekülen substituiert. Anschließend wird der Farbstoff durch Reaktion mit den Hydroxygruppen der Cellulose oder den Aminofunktionen von Polyamid, Wolle oder Seide direkt an die Faser gebunden.^[111] Cyanurchlorid ist auch ein wichtiges Ausgangsmaterial in der Synthese von Herbiziden, optischen Aufhellern für Textilien oder Papier sowie von UV-Absorbern und Stabilisatoren als Polymeradditive.^[112,113]

3 Ziel der Arbeit

Die Herausforderung bei der Entwicklung weißer OLEDs zur Beleuchtung ist neben dem Design hoch effizienter stabiler blauer Phosphoreszenzmitter auch, die dazu passenden Matrix-, Transport- und Blockermaterialien zu finden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer niedermolekularer Verbindungen auf Basis phenylsubstituierter 1,3,5-Triazine für den Einsatz als Matrixmaterial, Elektronenleiter oder Lochblocker in OLEDs in Kombination mit blauen Phosphoreszenzmittern.

Um effiziente Bauteile zu erhalten, sollten die Materialien bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Sie müssen hohe thermische Stabilität aufweisen und verdampfbar sein, da die Herstellung der OLEDs durch Vakuumverdampfen erfolgen soll. Außerdem sollte die Glasübergangstemperatur der Verbindungen hoch genug liegen, um langzeitstabile amorphe Filme zu erhalten. Ein weiteres wichtiges Ziel ist die Stabilität der Materialien unter dem Einfluss von Ladungsträgern. Setzen sich die Moleküle in reduzierter bzw. oxidierter Form zu einer neuen Spezies um, kommt es zu einer Degradation des Bauteils, was, ebenso wie eine Kristallisation der Schicht, sowohl die Effizienz als auch die Lebensdauer negativ beeinflussen kann. Speziell für Transportmaterialien sind eine hohe Ladungsträgermobilität und eine geeignete Lage der Energieniveaus Voraussetzung für einen effizienten Ladungstransport. Da die Mobilität der Löcher in organischen Halbleitern meist höher ist als die der Elektronen,^[43] werden Löcher häufig durch das Bauteil direkt zur Kathode transportiert, ohne mit einem Elektron zu rekombinieren. Um die Löcher für die Rekombination in der Emissionszone zu halten und dadurch die Quantenausbeute zu erhöhen, kann ein Lochblocker oder ein Elektronenleiter mit lochblockenden Eigenschaften eingesetzt werden. Bei der Verwendung von Phosphoreszenzmittern muss außerdem darauf geachtet werden, dass neben der Matrix auch die Materialien in den angrenzenden Schichten ein energetisch höher liegendes Triplett-niveau im Vergleich zum Emitter aufweisen, um die gebildeten Exzitonen in der Emissionszone zu halten.

Zwei Beispiele aus der Literatur zeigen, dass sich Phenyl-1,3,5-triazin-Verbindungen prinzipiell als OLED-Materialien eignen. (Abbildung 3.1)

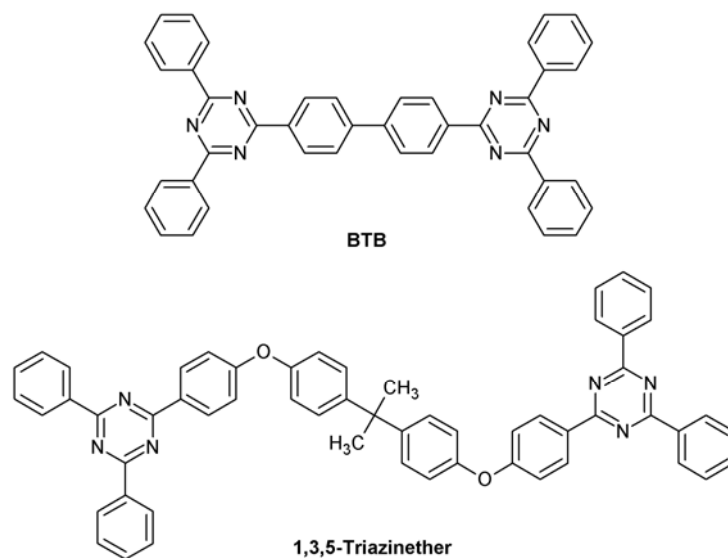


Abbildung 3.1: Literaturbekannte OLED-Materialien aus der Klasse der Phenyl-1,3,5-triazine. Oben: 4,4'-Bis-[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl (BTB); unten: ein Bisphenol A-bis-(triphenyl-triazin)ether^[114]

Der Elektronenleiter 4,4'-Bis-[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl (BTB) erzielte im direkten Vergleich mit dem häufig verwendeten Alq₃ eine niedrigere Betriebsspannung und eine deutlich gesteigerte Effizienz.^[74] Diese Verbesserung resultiert aus der höheren Elektronenmobilität von BTB, die mit $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ das Zehnfache der Mobilität von Alq₃ beträgt. Allerdings hat BTB aufgrund der Konjugation über die Biphenyleinheit eine Triplettenergie von nur 2,42 eV* und ist damit für die Verwendung mit blauen Phosphoreszenzemittern nicht geeignet. Im dimeren 1,3,5-Triazinether ist durch die Etherverknüpfung die Konjugation hingegen unterbrochen, was in einer deutlich höheren Triplettenergie (2,87 eV**) resultiert. Die Verbindung wurde erfolgreich als Lochblockender Elektronenleiter in grünen OLEDs getestet.^[114]

In dieser Arbeit sollen sowohl symmetrische als auch asymmetrische Triazinverbindungen durch Verknüpfung einer Diphenyltriazin-Einheit mit elektronisch unterschiedlichen Substituenten über verschiedene Brückeneinheiten synthetisiert werden (Abbildung 3.2).

* Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektroskopie bei 10K (S. Haneder, LMU München)

** Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektroskopie bei 5 K (H. Börner, Philips Aachen)

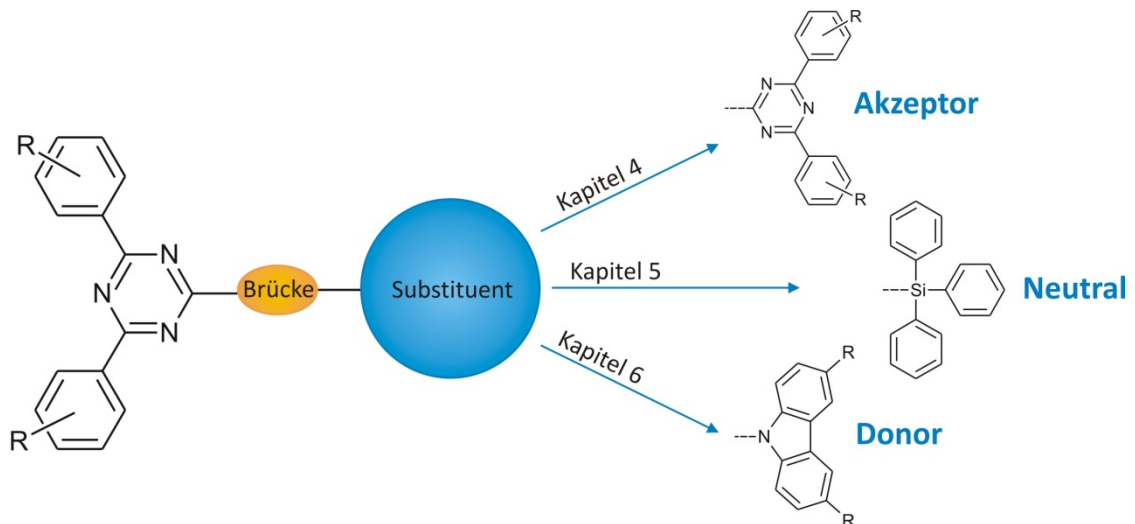


Abbildung 3.2: Aus der Verknüpfung von Diphenyltriazin über eine aromatische Brückeneinheit (z. B. Phenyl, Phenoxy, Dibenzofuran) mit elektronisch unterschiedlichen Substituenten entstehen drei Materialklassen, die in eigenen Kapiteln behandelt werden: symmetrische Phenylbis-1,3,5-triazine (Kapitel 4), asymmetrische silylsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine (Kapitel 5) und donorsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine (Kapitel 6).

Die thermische, photophysikalische und elektronische Charakterisierung der verschiedenen Materialklassen soll zu einem besseren Verständnis ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beitragen. Abschließend werden die neuen Materialien auf ihr Potential in blauen organischen Leuchtdioden getestet.

4 Arylsubstituierte Bis-1,3,5-triazine

Die in diesem Kapitel behandelte Materialklasse der symmetrischen Bis-1,3,5-triazine basiert auf dem literaturbekannten Elektronenleiter 4,4'-Bis-[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl (BTB)^[74] (siehe Abbildung 3.1). Durch eine Veränderung der verbrückenden Einheit soll die Konjugation zwischen den beiden Triazinringen verringert und damit das Triplett-niveau der Verbindungen im Vergleich zu BTB angehoben werden. Die drei unterschiedlichen Konzepte, die in dieser Arbeit zur Verringerung der Konjugation zwischen den Triazinringen verfolgt wurden, sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

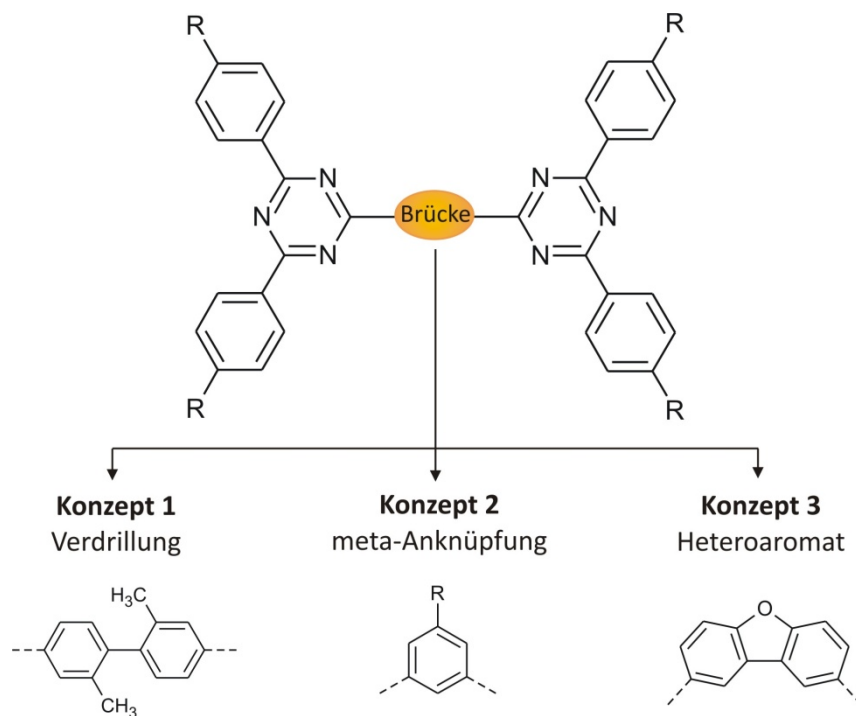


Abbildung 4.1: Verschiedene Ansätze zur Verringerung der Konjugation zwischen den Triazineinheiten im Vergleich zu BTB. **Konzept 1:** Verdrillung von Biphenyl durch Methylsubstituenten in 2,2'-Position, **Konzept 2:** meta-Anknüpfung und Verkürzung der Brücke auf nur einen Phenylring, **Konzept 3:** Verwendung eines weniger konjugierten Heteroaromaten (Dibenzofuran).

In Konzept 1 wird die Biphenylbrücke von BTB beibehalten, in 2- und 2'-Position werden aber Methylgruppen eingeführt. Dadurch erzwingt man eine Verdrillung der Phenylringe zueinander und verringert damit deren Konjugation. Ein ähnliches Konzept wurde angewandt bei der Entwicklung des lochleitenden Matrixmaterials CDBP,

ausgehend von der Struktur von CBP (vgl. Kapitel 2.5.4). Hier erzielte man durch die verdrillte Biphenyleinheit zwischen den Carbazolen einen Anstieg der Triplettenergie von 2,56 eV auf 2,79 eV.^[91] In mCP wurde die Biphenyleinheit durch einen Phenylring ersetzt, über den die Carbazole in meta-Stellung verknüpft wurden. Dadurch konnte E_T gegenüber CBP um 0,34 eV auf 2,9 eV angehoben werden.^[84] Das Prinzip der meta-Anknüpfung über einen Phenylring soll für die Bistriazine in dieser Arbeit in Konzept 2 verfolgt werden. Im 3. Konzept sollen als Brücke Heteroaromaten verwendet werden, über die weniger Konjugation stattfindet als über eine Biphenyleinheit. Das für diese Arbeit ausgewählte Dibenzofuran zeigt einzeln betrachtet bereits eine geringe Konjugation, was sich in seiner hohen Triplettenergie von 3,1 eV widerspiegelt.^[99] Zur Verbesserung der thermischen Eigenschaften und der Löslichkeit sollen die Substituenten (Methyl-, Methoxy-, tert-Butyl-Gruppen) der äußeren Phenylringe sowie in Konzept 2 der Brückeneinheit variiert werden.

4.1 Synthese von Aryl-1,3,5-triazinen

Aromatische 1,3,5-Triazin-Derivate sind über verschiedene Wege synthetisch zugänglich. Der Triazinring selbst kann durch Ringschluss-, Ringtransformations- oder Ringerweiterungsreaktionen aufgebaut werden. Die Einführung der aromatischen Substituenten kann einerseits direkt während der Ringbildung oder andererseits durch Austausch der Substituenten einer leicht zugänglichen Triazinausgangsverbindung erfolgen. Die in diesem Kapitel behandelten Bis-1,3,5-triazine werden ausschließlich durch Ringschluss synthetisiert. In Kapitel 5 und 6 erfolgt die Synthese der Zielverbindungen dagegen durch Austausch der Chloratome der Ausgangsverbindung Cyanursäurechlorid gegen die gewünschten Arylsubstituenten. Meist erfolgt dies über nukleophile Substitutionsreaktionen, mögliche Nukleophile sind dabei Grignard- oder Li-organische Reagenzien.^[115]

Bei den Ringschlussreaktionen zu (Aryl-)1,3,5-Triazinen unterscheidet man zwischen symmetrischen und asymmetrischen Syntheserouten. Die Cyclotrimerisierung von Nitrilen ist ein häufig genutzter Weg, um symmetrisch substituierte 1,3,5-Triazine zu erhalten. Um die Ausbeuten zu verbessern, kann die Reaktion unter Hochdruck durchgeführt werden^[116,117] oder z. B. durch Säuren katalysiert werden.^[118]

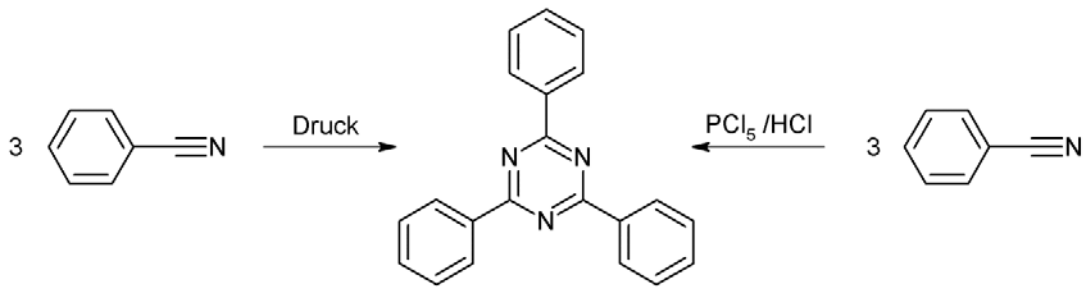


Abbildung 4.2: Symmetrische Synthese von 1,3,5-Triazinen: Cyclotrimerisierung von Benzonitril zu 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin unter Hochdruck (links) bzw. Säurekatalyse (rechts).

Für die Herstellung asymmetrisch phenylsubstituierter 1,3,5-Triazine sind in der Literatur nur wenige Syntheserouten bekannt. Eine Möglichkeit ist die Umsetzung von Chlormethyleniminiumsalzen, in situ hergestellt aus dem entsprechenden Amid und Phosphorylchlorid, mit N-Cyanobenzamidin zu einem diarylierten 1,3,5-Triazin (Abbildung 4.3).^[119] Ein vollständig aromatisch substituiertes, asymmetrisches Triazin kann durch den Einsatz von Benzamidinen, die eine Ringschlussreaktion mit Benzoesäureanhydriden^[120] oder Schiffbasen^[114,121] eingehen, erhalten werden.

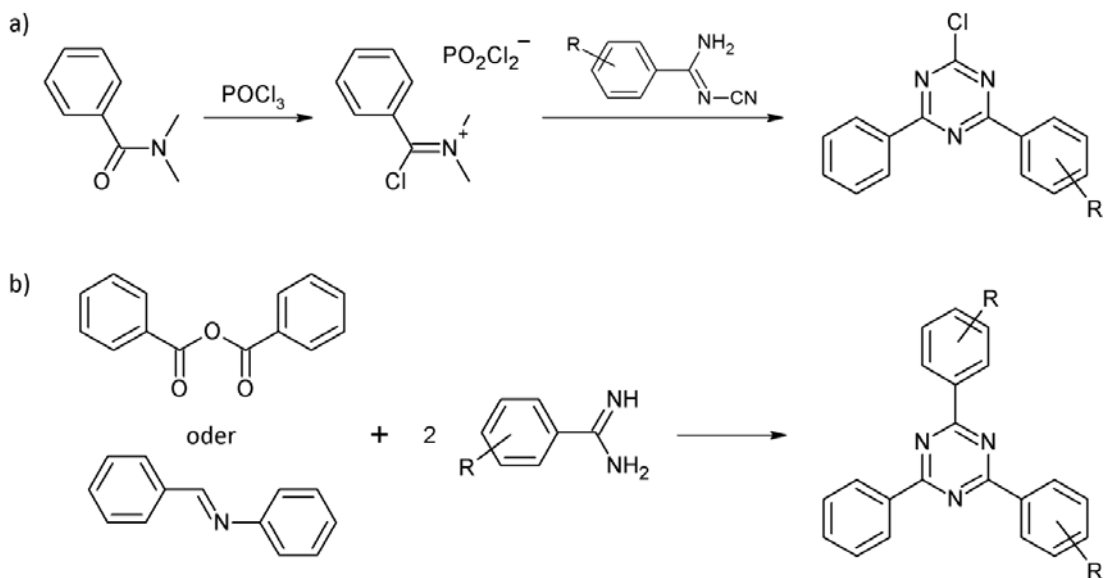


Abbildung 4.3: Synthese asymmetrisch substituierter aromatischer 1,3,5-Triazine durch Ringschlussreaktionen: a) Umsetzung von Chlormethyleniminiumsalzen mit N-Cyanobenzamidinen; b) Reaktion von Benzoesäureanhydriden bzw. Schiffbasen mit Benzamidinen.

Eine weitere Variante zur Herstellung asymmetrisch arylsubstituierter 1,3,5-Triazine ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Dabei wird im ersten Schritt ein Äquivalent Arylcarbonsäurechlorid mit zwei Äquivalenten Benzonitril in Gegenwart einer Lewis-Säure in einer Ringschlussreaktion zunächst zum 3,5-Diaza-pyryliumsalz (I) umgesetzt.

Anschließend erfolgt im zweiten Schritt die Ringtransformation zum 1,3,5-Triazin (II) durch Reaktion mit Ammoniak.

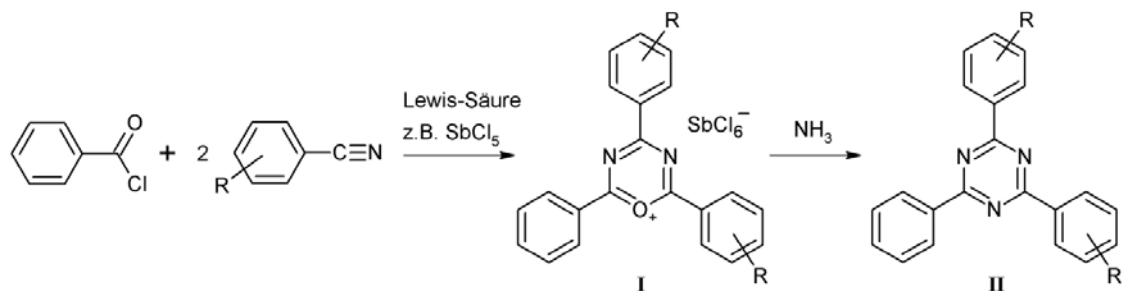


Abbildung 4.4: Synthese von aromatischen Triazinen mit asymmetrischem Substitutionsmuster aus Carbonsäurechloriden und Benzonitrilen (Verhältnis 1:2) unter Lewis-Säure-Katalyse und anschließender Ammonolyse.

Bereits 1892 haben Eitner und Krafft^[122] die Reaktion von Benzoylchlorid und Benzonitril in Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht und konnten nach der Umsetzung des Aluminiumchloridkomplexes mit konz. Ammoniak das entsprechende Triaryl-1,3,5-triazin nachweisen. Meerwein und Mitarbeiter^[123] haben diese Reaktion auf Säurechloride, Nitrile und elektrophile Metallchloride verallgemeinert. Für den Fall, dass Säurechlorid und Nitril im Verhältnis 1:2 vorliegen, diskutierten sie einen Übergang in das 3,5-Diaza-pyryliumsalz (I). Die allgemeine Bevorzugung dieses Verhältnisses kann durch die Stabilisierung durch Bildung eines quasi-aromatischen heterocyclischen Sechsrings erklärt werden.^[124]

Der Mechanismus ist in Abbildung 4.5 zusammengefasst. Zu Beginn wird das Säurechlorid durch Anlagerung an die Lewis-Säure, hier Antimonpentachlorid, aktiviert. Diese Verbindung wird dann zweimal nacheinander elektrophil von einem Nitril angegriffen. Die dabei entstandene Zwischenverbindung hat mehrere mesomere Grenzformeln, wobei die Ringform (I) aufgrund der Stabilisierung bevorzugt ist. Die Reaktion mit konz. Ammoniak liefert die entsprechende Triazinverbindung unter Rückgewinnung der Lewis-Säure und Bildung von Chlorwasserstoff und Wasser.

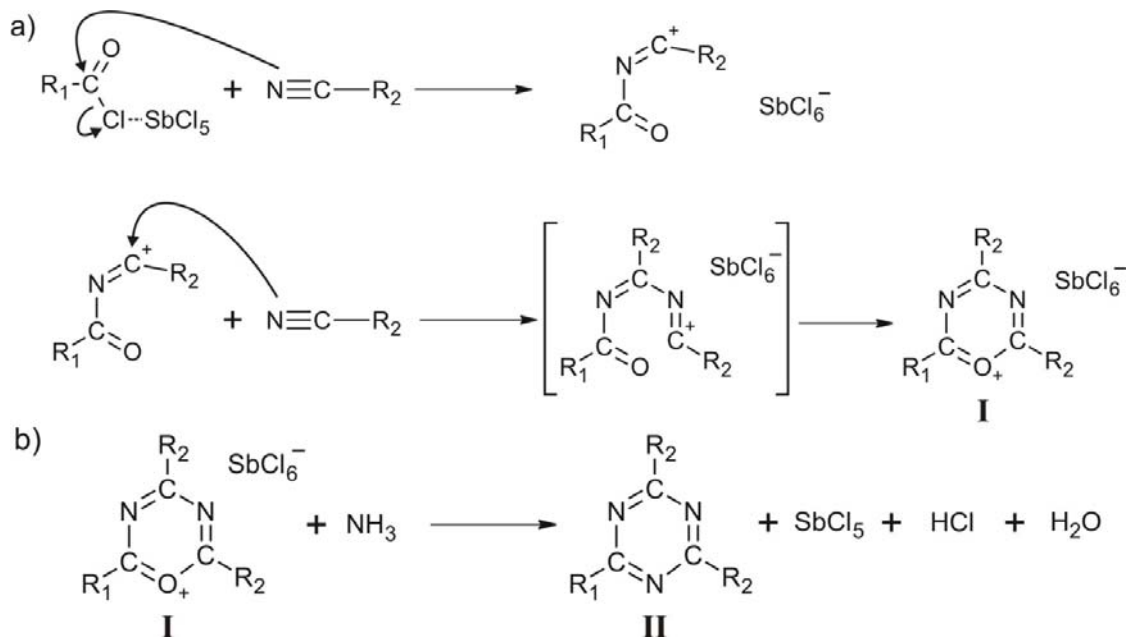


Abbildung 4.5: Mechanismus der Reaktion von durch Lewis-Säure aktivierten Carbonsäurechloriden mit Benzonitrilen zum 3,5-Diaza-pyryliumsalz (a) und Ammonolyse zum asymmetrisch substituierten 1,3,5-Triazin (b); $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Aryl}$.

4.2 Synthese von arylsubstituierten Bis-1,3,5-triazinen

Die Synthese arylsubstituierter Bis-1,3,5-triazine, der Einfachheit halber im Folgenden als Bistriazine bezeichnet, erfordert eine asymmetrische Syntheseroute. Alle synthetisierten Bistriazine bestehen aus zwei Triazinringen, die in 2-Position über eine aromatische oder heteroaromatische Brücke verknüpft sind. In 4- und 6-Position tragen sie Phenylringe, die teilweise Aryl- oder Alkoxy substituenten besitzen. Die Synthese der Bistriazine - mit Ausnahme der Referenzverbindung - erfolgte, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, ausgehend von Dicarbonsäuredichloriden der Brückeneinheiten und entsprechend substituierten Benzonitrilen in einer Ringschlussreaktion zum dikationischen Bis-3,5-diazapyryliumsalz und anschließender Umsetzung zum Bistriazin mit Ammoniak. Die schematische Grundstruktur und eine Übersicht aller hergestellten Verbindungen sind in Abbildung 4.6 gezeigt.

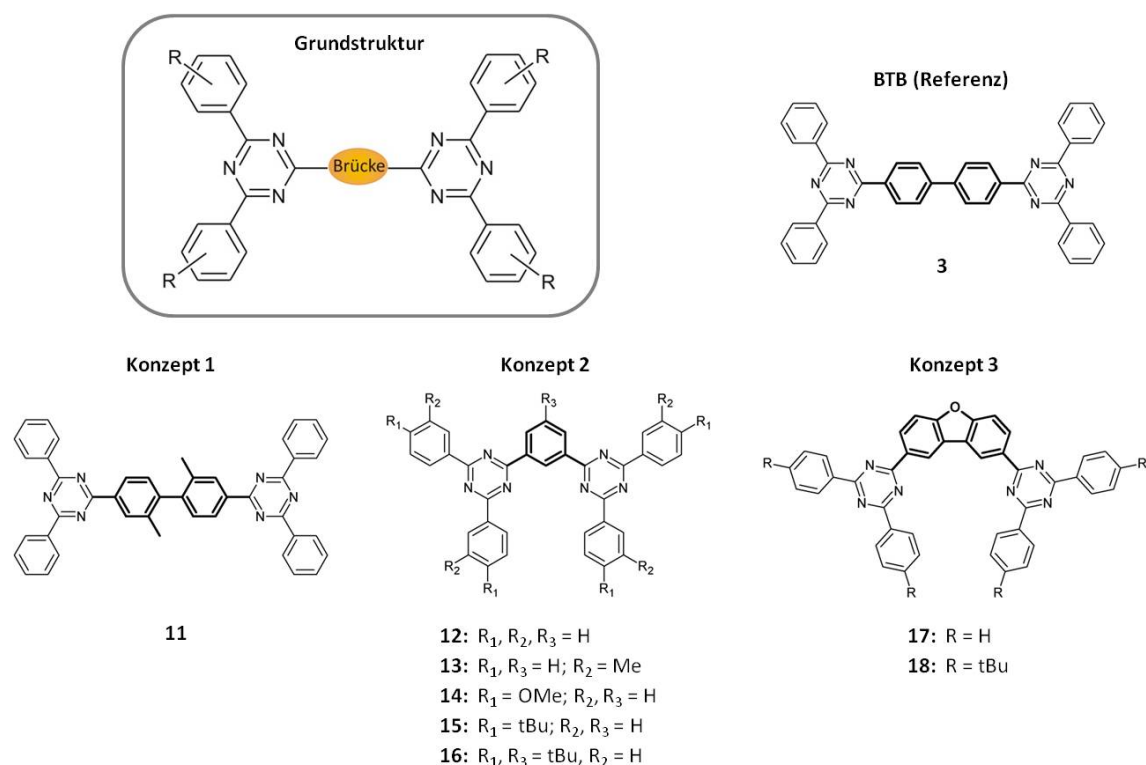


Abbildung 4.6: Grundstruktur und synthetisierte Derivate der Bis-1,3,5-Triazine mit unterschiedlichen Brückeneinheiten und Substituenten.

4.2.1 Synthese von 4,4'-Bis[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl (BTB) als Vergleichssubstanz

Für die Synthese der Referenzverbindung BTB wurde zunächst ein mit Brom funktionalisiertes 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin hergestellt. Der zweistufige Reaktionsweg ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

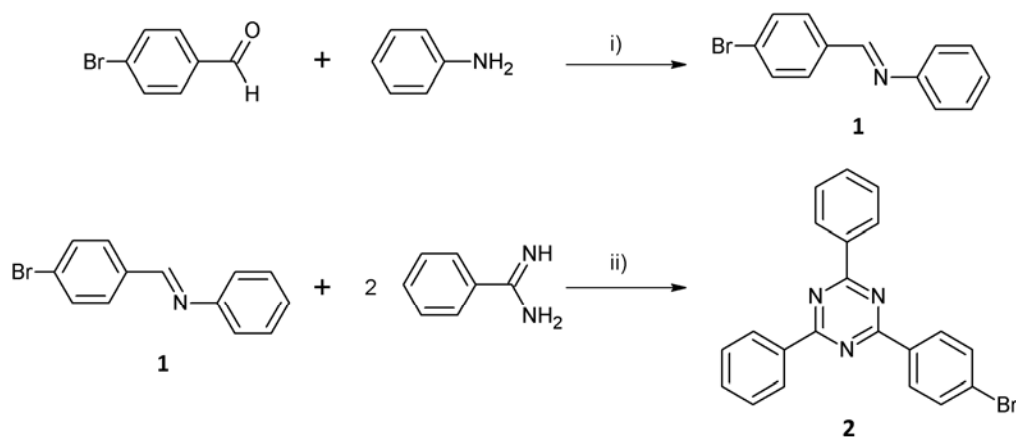


Abbildung 4.7: Synthese von 4-Brom-N-benzylidenanilin (**1**) und Ringkondensation von **1** mit zwei Äquivalenten Benzamidin zu 2-(4-Bromphenyl)-4,6-phenyl-1,3,5-triazin (**2**). Reaktionsbedingungen: i) $CHCl_3$, Rückfluss, 6,5 h; ii) DMF, 80 °C, über Nacht.

Im ersten Schritt wurde 4-Brom-N-benzylidenanilin (**1**) aus Anilin und 4-Brombenzaldehyd hergestellt. Dabei greift der nukleophile Stickstoff des primären Amins die Carbonylgruppe des Aldehyds an und bildet unter Wasserabspaltung die Schiffsche Base. Die Aufreinigung des Produkts erfolgte durch Umkristallisation in Ethanol.^[125] **1** konnte in 81 %-iger Ausbeute als weiße Kristalle erhalten werden. Im zweiten Schritt findet die Ringkondensation zwischen einem Äquivalent funktionalisierten N-Benzylidenanilins und zwei Äquivalenten Benzamidin zum asymmetrisch substituierten Triazin statt. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist unbekannt, allerdings ist bekannt, welche Arylreste der beteiligten Reaktionspartner in das Produkt eingebaut werden.^[114] Zwei Substituenten stammen vom eingesetzten Benzamidin und einer vom im ersten Schritt verwendeten Benzaldehyd. Soll, wie in diesem Fall, das Triazin nur einen funktionalisierten Ring tragen, muss die funktionelle Gruppe also über den Benzaldehyd eingebracht werden. Die Reaktion wurde in DMF bei 80 °C und unter Schutzgas durchgeführt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fiel das Produkt aus der Reaktionslösung aus und konnte abfiltriert werden. Die Ausbeute dieses Schritts betrug 22 %.

Die Synthese von 4,4'-Bis[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl (**3**) erfolgt in einer Yamamoto-Kupplung von 2-(4-Bromphenyl)-4,6-phenyl-1,3,5-triazin (**2**), dabei handelt es sich um eine Ni(0) vermittelte, stöchiometrische Homokupplung. Diese läuft unter präparativ milden Bedingungen ab und ist damit eine Alternative zu der früher oft verwendeten Cu-katalysierten Ullmann-Kupplung.^[126] Im Gegensatz zu anderen Kupplungsmethoden, wie z. B. der Suzuki-Kreuzkupplung, wird die Yamamoto-Kupplung mit stöchiometrischen Mengen der Ni(0)-Verbindung (Ni(COD)₂) vollzogen. Der schematische Reaktionsablauf der Yamamoto-Kupplung ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Zunächst erfolgt ein Ligandenaustausch des Ni-Komplexes Ni(COD)₂. Dabei wird einer der beiden Cycloocta-1,5-dien-Liganden (COD) gegen einen Bipyridyl-Liganden (bpy) ausgetauscht. Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass der Komplex Ni(bpy)(COD) (**I**) die reaktivste Spezies gegenüber oxidativer Addition von Phenylhalogeniden im Vergleich zu anderen in der Reaktionsmischung vorhandenen Ni(0)-Komplexen (Ni(COD)₂, Ni(bpy)₂) ist.^[127,128] Der nächste Schritt ist die oxidative Addition des

Arylhalogenids Ar-X an Ni(bpy)(COD), die zum Komplex **II** führt. Von diesem Komplex ausgehend findet eine Disproportionierung in Ni(bpy)X₂ und Ni(bpy)Ar₂ (**IV**) statt. Im letzten Schritt wird in einer reduktiven Eliminierung die Aryl-Aryl-Verbindung freigesetzt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Kupplungsreaktion ist die bimolekulare Disproportionierung des aus dem Komplex **II** entstandenen Übergangszustandes **III**.^[127] Der exakte Mechanismus der Disproportionierung ist nicht vollständig bekannt, da der Übergangszustand noch nicht isoliert oder spektroskopisch bewiesen werden konnte. Die Kupplung nach Yamamoto ist keine katalytische Reaktion, da bei der Disproportionierung die Hälfte des Ni-Komplexes als NiX₂-Salz abgespalten wird und nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung steht.

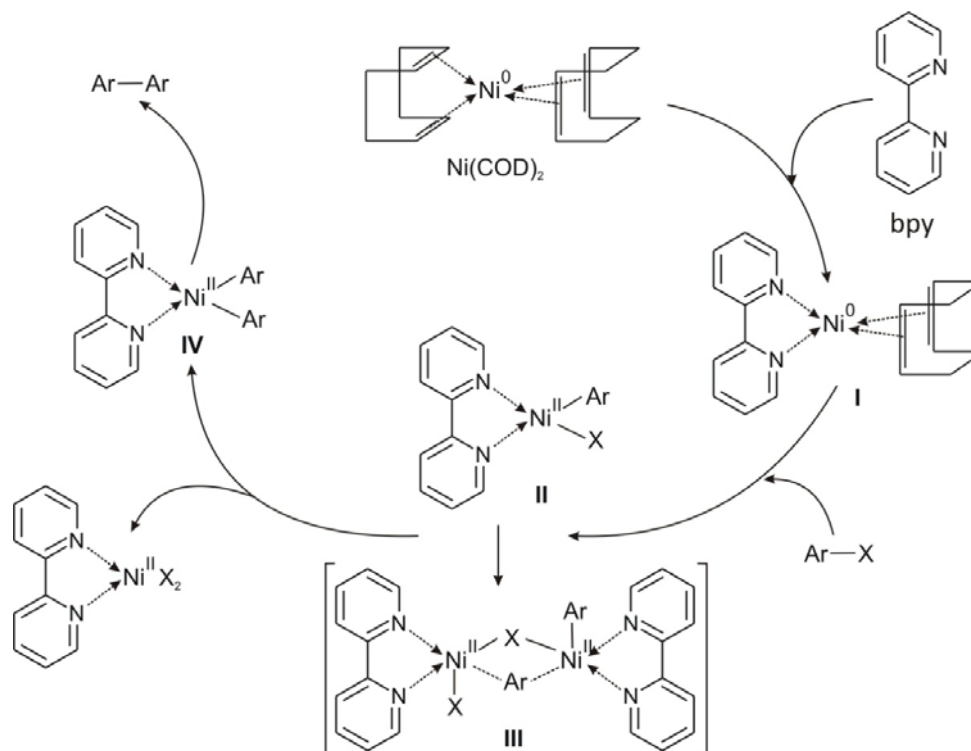


Abbildung 4.8: Ablauf einer Ni(0)-vermittelten Aryl-Aryl-Kupplung (Yamamoto-Kupplung).

Für die Homokupplung des Monobromtriazin **2** zu BTB (**3**) wurde zuerst der Nickelkomplex aus je 1,2 Äquivalenten Ni(COD)₂, 2,2'-Bipyridyl und Cycloocta-1,5-dien in DMF hergestellt. Anschließend wird ein Äquivalent in Toluol gelöstes Bromid zugegeben. Nach 24 h bei einer Temperatur von 80 °C und Aufarbeitung durch Ausschütteln wurde das Produkt **3** in einer Ausbeute von 43 % erhalten. Die Charakterisierung erfolgte sowohl über ¹H und ¹³C-NMR-Spektroskopie als auch über Massenspektrometrie.

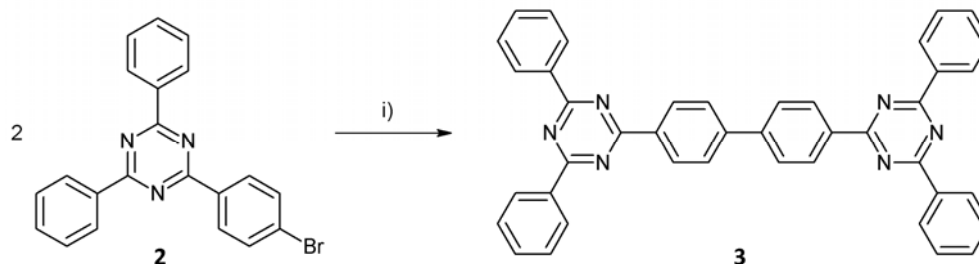


Abbildung 4.9: Yamamoto-Kupplung von **2** zu 4,4'-Bis[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl **3** (BTB). Reaktionsbedingungen: i) Ni(COD)₂, 2,2'-Bipyridyl, Cycloocta-1,5-dien, DMF (wasserfrei), 80 °C, 0,5 h (Katalysator); Toluol (wasserfrei), 80 °C, 24 h.

4.2.2 Synthese der Brückenbausteine

Für die weiteren Bistriazin-Zielverbindungen mussten zuerst die Dicarbonsäuredichloride der Brückenbausteine synthetisiert werden, soweit sie nicht kommerziell erhältlich waren.

Konzept 1: Verdrillung der Biphenylbrücke durch 2,2'-Methylsubstitution

Die Synthese des Disäurechlorids der verdrillten Biphenyleinheit wurde in drei Stufen, ausgehend von 4,4'-Diamino-2,2'-dimethylbiphenyl, erreicht. Im ersten Schritt wird das Diamin zunächst diazotiert und anschließend in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion zum Diiodid (**4**) umgesetzt. Danach folgt eine palladiumkatalysierte Carbonylierung zur Dicarbonsäure (**5**) und schließlich die Reaktion mit Thionylchlorid zum Dicarbonsäuredichlorid (**6**). Alle Reaktionsschritte sind in Abbildung 4.10 zusammengefasst und werden im Folgenden näher erläutert.

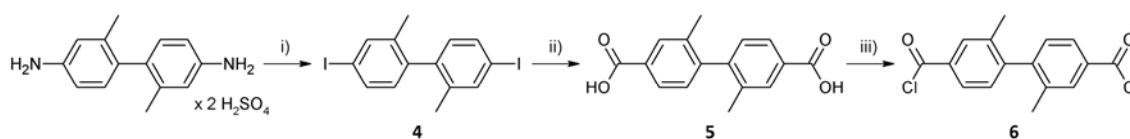


Abbildung 4.10: Synthese der Biphenylbrücke mit Verdrillung durch Methylsubstituenten in 2,2'-Position ausgehend von 4,4'-Diamino-2,2'-dimethylbiphenyl (H₂SO₄-Salz): i) Sandmeyer-ähnliche Reaktion, ii) palladiumkatalysierte Carbonylierung und iii) Säurechlorid durch Umsetzung mit Thionylchlorid. Reaktionsbedingungen: i) 1. NaNO₂, HCl, H₂O, 0-5 °C; 2. I₂, NaI, H₂O, CH₂Cl₂, RT, 48 h; ii) Pd(PPh₃)₂Cl₂, KOH (60 %), CHCl₃, RT, 24 h; iii) SOCl₂, DMF (kat.), Rückfluss, 5 h.

4,4'-Diiodo-2,2'-dimethylbiphenyl (**4**) wurde nach einer Vorschrift von Schmidt et al. hergestellt.^[129] Im ersten Teil der Reaktion werden beide Aminogruppen des Diamins diazotiert. Zunächst wird durch Protonierung der salpetrigen Säure, die üblicherweise

in situ aus Natriumnitrit in salzsaurer Lösung entsteht, und Wasserabspaltung das elektrophile Nitrosylkation (NO^+) als eigentliches Reagenz gebildet.

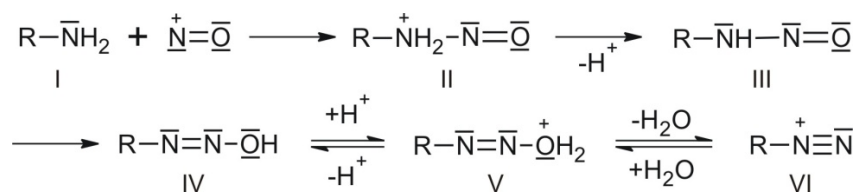
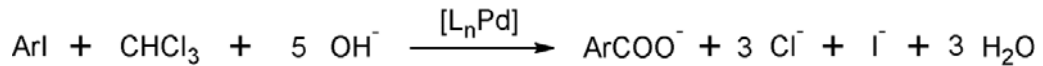


Abbildung 4.11: Mechanismus der Diazotierung primärer Amine.

Anschließend greift das freie Elektronenpaar des Aminstickstoffs (I) den positiv geladenen Stickstoff des Nitrosylkations an. Das entstandene Kation bildet dann unter Deprotonierung und Umlagerung durch intramolekulare Protonenwanderung die entsprechende Isonitrosoform IV (Diazohydroxid). Diese wird in saurer Lösung am Sauerstoffatom protoniert und bildet unter Wasserabspaltung das Diazoniumion VI. Diazoniumsalze aus primären aromatischen Aminen ($\text{R} = \text{Aryl}$) sind im Gegensatz zu den aliphatischen Vertretern aufgrund der Resonanzstabilisierung mit dem aromatischen Kern relativ stabil. Allerdings zerfallen auch sie beim Erwärmen durch Stickstoffabspaltung, deshalb muss die Temperatur der Diazoniumsalz-Lösung immer unter $5\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten werden. Im zweiten Schritt wurde das Diazoniumsalz in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion in das Diiodid überführt. Die Reaktion verläuft nach dem Mechanismus einer radikalischen Kettenreaktion. In der klassischen Sandmeyer-Reaktion wird die Reaktion durch einen Kupfer(I)-Katalysator initiiert. Bei der Verwendung leicht oxidierbarer nukleophiler Reagenzien, wie Iodid, wird dagegen kein Katalysator benötigt, da diese die Reaktion durch Reduktion des Diazoniumions und unter Stickstoffabspaltung selbst initiieren. Die Ausbeute der Synthese von 4,4'-Diiodo-2,2'-dimethylbiphenyl (**4**) betrug nach säulenchromatographischer Aufreinigung 72 %.

Carbonylierungen mit Kohlenmonoxid (CO) sind seit langem eine wichtige Reaktionsklasse in der organischen Synthese. Die Handhabung und Lagerung von Kohlenmonoxid ist allerdings aufgrund seiner Toxizität sehr problematisch.^[130] Eine Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, ohne auf CO als Reagenz zu verzichten, ist, es während der Reaktion in situ zu erzeugen und gleich darauf zu verbrauchen. Die Synthese der 2,2'-Dimethylbiphenyl-4,4'-dicarbonsäure (**5**) aus dem Diiodid folgte einer Vorschrift von Grushin et al.^[131] Sie beschreiben die Carbonylierung aromatischer, vinylicher und benzylicher Halogenide, katalysiert durch CO , welches in situ aus

Chloroform und wässriger Alkali-Lösung in Gegenwart eines tertiären Phosphin-Palladium-Komplexes gebildet wird. Die Reaktion verläuft in einem Zweiphasen-System bei Raumtemperatur und unter Schutzgas ab.



Ein möglicher Mechanismus für die palladium-katalysierte Carbonylierung von Iodarenen mit Chloroform ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Zunächst muss der Pd(II)-Komplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2]$ zu einer Pd(0)-Verbindung reduziert werden, die dann durch oxidative Addition des Iodarens Komplex **I** ergibt. Die Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) erfolgt durch die Substitution zweier Chlorliganden von $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2]$ durch zwei Trichlormethylanionen, gefolgt von der reduktiven Eliminierung von Hexachlorethan. Die Erzeugung des Dichlorcarbenkomplexes **II** ist auf mehreren Wegen denkbar. CCl_2 , das an der Phasengrenzfläche generiert wird, kann direkt an den Palladiumkomplex **I** addiert werden.

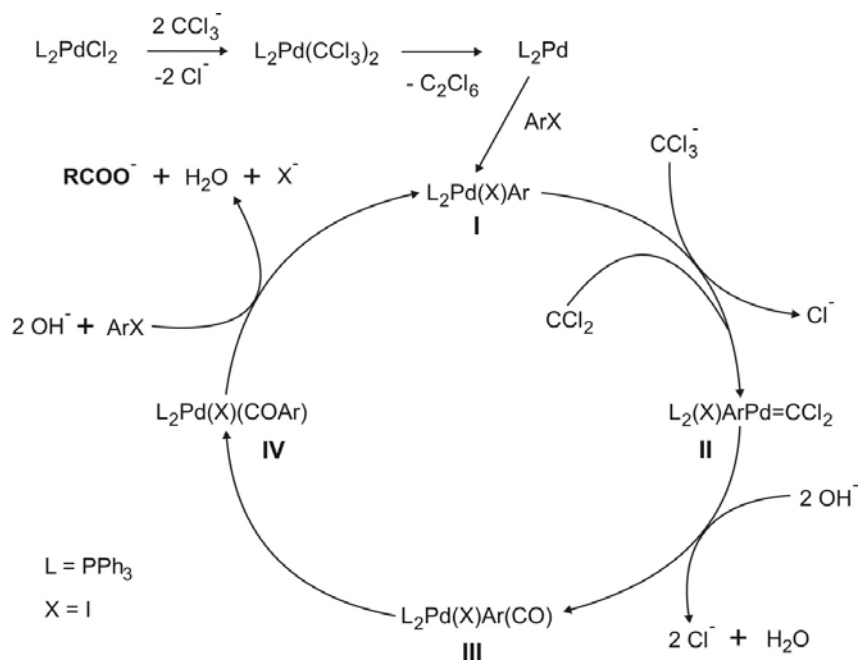


Abbildung 4.12: Mechanismus der Palladium-katalysierten zweiphasigen Carbonylierung von Iodarenen mit Chloroform und wässriger Alkalilösung als CO-Quelle.

Eine andere Möglichkeit wäre die Koordination des Trichlormethylanions an das zentrale Palladium mit anschließender Abspaltung eines Chloridions. Der Dichlorcarbenkomplex **II** hydrolysiert leicht in wässriger Alkalilösung und bildet den Komplex **III**, der schließlich in die Acyl(Aroyl)-Spezies **IV** umgelagert wird. Im letzten

Schritt wird durch Addition des nächsten Iodarens die gebildete Carbonsäure eliminiert und der Katalysezyklus beginnt damit von neuem. Nach der Aufreinigung des Rohprodukts durch mehrfaches Umfällen und Waschen konnte 2,2'-Dimethylbiphenyl-4,4'-dicarbonsäure (**5**) in einer Ausbeute von 38 % isoliert werden.

Die Darstellung von Carbonsäurechloriden erfolgt standardmäßig durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäure mit anorganischen Säurechloriden wie Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid.^[132] Das für die Synthese von **6** gewählte Thionylchlorid ist aus dieser Reihe am wenigsten reaktionsfähig und muss deshalb im Überschuss eingesetzt werden. Durch die Zugabe katalytischer Mengen Dimethylformamid kann seine Wirksamkeit aber noch gesteigert werden. Da Thionylchlorid heftig mit Wasser reagiert, muss unter trockenen Bedingungen gearbeitet werden. Bei der Reaktion reagieren zunächst die Carbonsäure und Thionylchlorid zum entsprechenden Sulfonylchlorid unter Freisetzung von H^+ und Cl^- . Es folgt die Protonierung des Carbonylsauerstoffs und die nukleophile Addition des Chloridions an den Carbonylkohlenstoff. Das Säurechlorid entsteht schließlich durch Abspaltung von SO_2 und HCl .

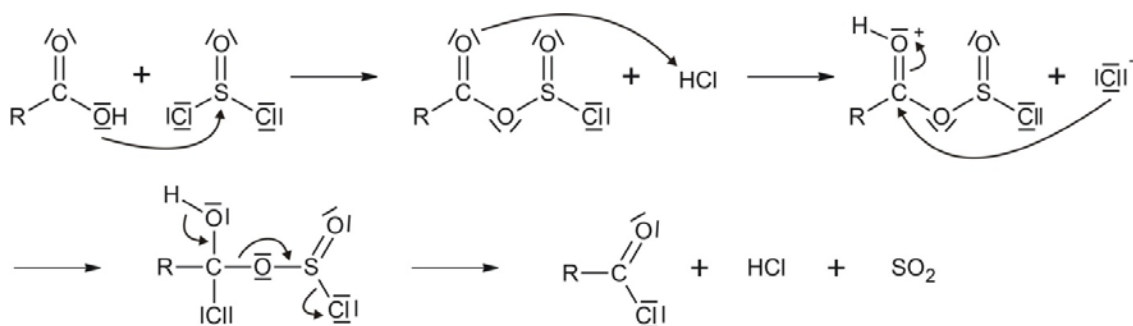


Abbildung 4.13: Mechanismus der Bildung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Überschuss Thionylchlorid soweit wie möglich abdestilliert, die letzten Reste wurden durch Anlegen von Vakuum unter leichtem Erwärmen entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung und Charakterisierung im selben Kolben, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, zum Bistriazin umgesetzt.

Konzept 2: Metaverknüpfung über Phenylbrücke

Das für die Bistriazine **12-15** benötigte Isophthalsäuredichlorid war käuflich erhältlich. 5-Tert-butyl-isophthalsäuredichlorid, das als Brücke für **16** benötigt wird, wurde dagegen aus der entsprechenden Dicarbonsäure wie oben beschrieben mit Thionylchlorid hergestellt.

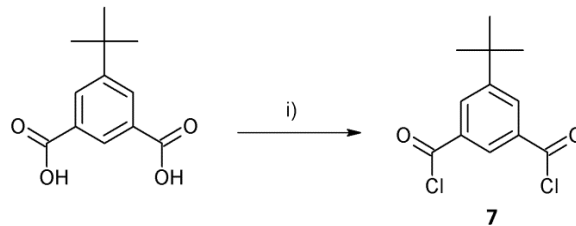


Abbildung 4.14: Synthese von 5-Tert-butyl-isophthalsäuredichlorid. Reaktionsbedingungen: i) SOCl_2 , DMF (kat.), Rückfluss, 5 h.

Konzept 3: 2,8-Dibenzofuranbrücke

Die Vorschrift für die dreistufige Synthese des Disäurechlorids von Dibenzofuran stammt aus einer Patentschrift von W.H. Watson von 1965.^[133]

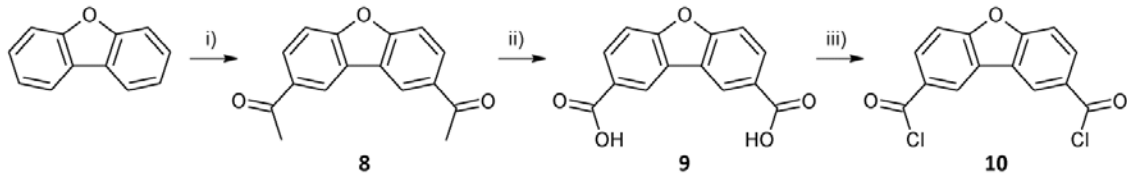


Abbildung 4.15: Synthese von 2,8-Dibenzofurandisäurechlorid (**10**) ausgehend von Dibenzofuran über 2,8-Diacetodibenzofuran (**8**) (Friedel-Crafts-Acylierung) und 2,8-Dibenzofurandicarbonsäure (**9**) Reaktionsbedingungen: i) Acetylchlorid, AlCl_3 , CH_2Cl_2 , $-20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 24 h; ii) KOCl , Dioxan, $65\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h (KOCl -Lösung: $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, K_2CO_3 , KOH , H_2O , RT); iii) SOCl_2 , DMF, Rückfluss, 16 h.

Ausgehend von Dibenzofuran erfolgt zunächst in einer elektrophilen aromatischen Substitution eine Diacylierung unter Friedel-Crafts-Bedingungen in 2- und 8-Position. Als „Katalysator“ werden Lewis-Säuren, hier AlCl_3 , benötigt. Da sowohl das Acylierungsmittel als auch die entstehende Carbonylverbindung einen Komplex mit AlCl_3 bilden, muss AlCl_3 in überstöchiometrischer Menge eingesetzt werden. Der aus Acetylchlorid und AlCl_3 entstandene Komplex kann in einer Gleichgewichtsreaktion in das Acyliumion und den $[\text{AlCl}_4]$ -Komplex dissoziieren. Das Acyliumion, das ein starkes Elektrophil darstellt, reagiert rasch mit dem Aromaten ab. Nach der Substitution ist die Lewis-Säure noch immer am Carbonylsauerstoff koordiniert. Das Produkt wird erst

durch Hydrolyse bei der wässrigen Aufarbeitung freigesetzt. Die Ausbeute nach Umkristallisation betrug 77 %.

Eine häufig verwendete Methode zur Herstellung von Carbonsäuren in Kombination mit vorhergehender Friedel-Crafts-Acylierung ist die Haloform-Reaktion. Dabei wird das Methylketon unter basischen Bedingungen durch Hypochlorit-Ionen unter Verlust eines C-Atoms oxidativ abgebaut. Zunächst erfolgt die komplette Halogenierung der Methylgruppe zum Trihalogenketon. Dieses wird leicht durch nukleophilen Angriff eines Hydroxidions gespalten, da das resultierende Carbanion aufgrund der Stabilisierung durch den $-I$ -Effekt der Halogenatome eine gute Abgangsgruppe darstellt. Das reaktive Carbanion bildet durch Bindung eines Protons das Haloform (in diesem Fall Chloroform), während die Carbonsäure mit der Base ein Salz bildet. Die verwendete Kaliumhypochlorit-Lösung wurde aus Calciumhypochlorit, Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxid nach Literaturvorschrift^[134] hergestellt. Das Produkt 2,8-Dibenzofurandicarbonsäure **9** wurde in guter Ausbeute (91 %) erhalten.

Für die Umsetzung zum Disäurechlorid **10** wurde wieder Thionylchlorid verwendet.

4.2.3 Synthese arylsubstituierter Bis-1,3,5-triazine durch Ringschlussreaktion

Die Synthese der Bis-1,3,5-triazine **11-18** erfolgte in einer zweifachen Ringschlussreaktion der entsprechenden Disäurechloride und vier Äquivalenten Benzonitril-Derivat. Der Reaktionsmechanismus wurde bereits in Kapitel 4.1 näher ausgeführt. Das allgemeine Reaktionsschema und die synthetisierten Verbindungen der verschiedenen Brückenkonzepte sind in Abbildung 4.16 gezeigt.

Für den ersten Schritt der Reaktion wurde zu der Lösung der entsprechenden Disäurechloride und Benzonitrile die Lewissäure unter Eiskühlung getropft. Es hat sich gezeigt, dass unter den Lewissäuren Antimon-(V)-chlorid am besten für diese Ringschlussreaktion geeignet ist. Die schwächere Lewissäure Zinn-(IV)-chlorid zeigte zwar Erfolg bei der Reaktion zu den Bistriazinen **11** und **14**, bei der Synthese von **15** fand dagegen kein Ringschluss mit SnCl_4 statt. Ähnliches beobachteten auch Al-Talib et al.^[135] bei der Synthese der Bis-1,3,5-oxadiazoniumalkane. Die Ammonolyse erfolgte

entweder durch Zugabe des isolierten Salzes zu einer 25 %-igen wässrigen Ammoniaklösung^[136,137] oder durch Einleiten von Ammoniakgas direkt in das Reaktionsgemisch. Der Vorteil des direkten Gaseinleitens ist, dass der Aufarbeitungsschritt des Salzes durch Entfernen des Lösungsmittels und feines Mörsern des Salzes entfällt und damit kaum Material während der Synthese verloren geht. Außerdem ist die sehr feine Verteilung des Salzes in der Reaktionsmischung gut für einen vollständigen Umsatz in der Ammonolyse. Bei der Synthese der Bistriazine wurde daher hauptsächlich gasförmiger Ammoniak verwendet.

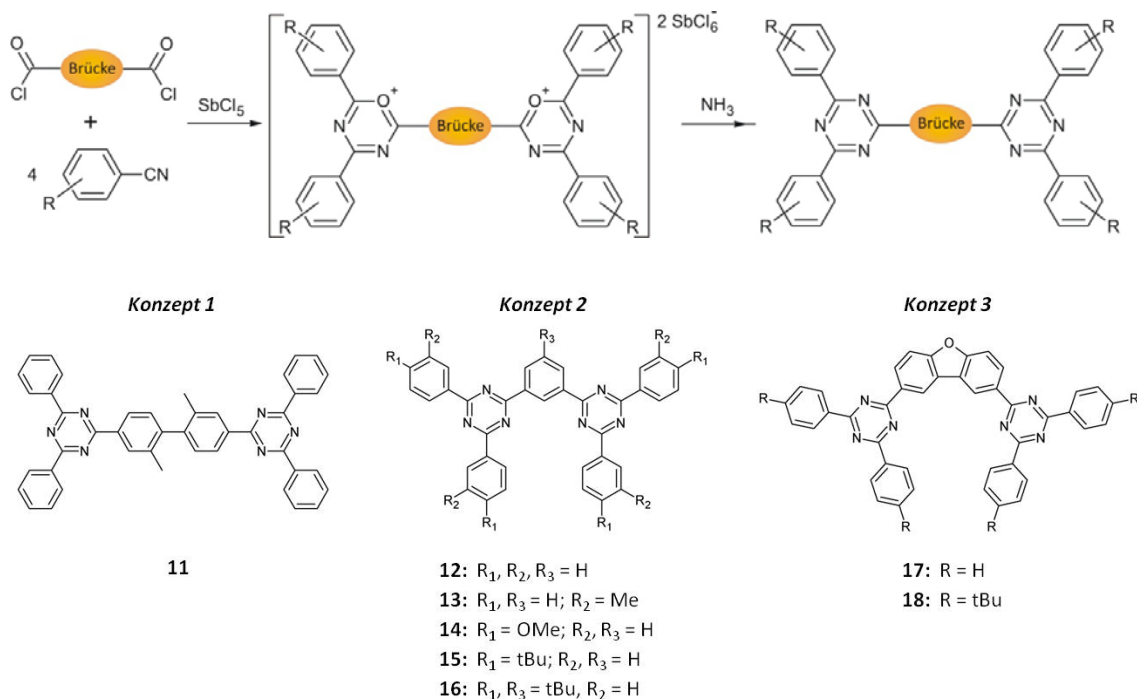


Abbildung 4.16: Oben: Allgemeines Reaktionsschema der Bistriazinsynthese (1. Schritt: Ringschluss zum dikationischen Bis-3,5-Diaza-pyryliumsalz; 2. Schritt: Ammonolyse zum Bistriazin); unten: Übersicht über die hergestellten Zielverbindungen.

Die Ausbeute der Verbindungen wird zum größten Teil über deren Löslichkeit und der damit verbundenen Möglichkeiten zur Aufreinigung bestimmt. Die Aufarbeitung erfolgte für die schlechter löslichen Derivate (**11-14**) durch Soxhletextraktion oder Umkristallisation. Eine Reinigung von **17** war nicht möglich, da kein passendes Lösungsmittel gefunden werden konnte. Alle Derivate mit tert-Butyl-Gruppen waren deutlich besser in gängigen organischen Lösungsmitteln (z. B. THF, CHCl₃) löslich. **15**, **16** und **18** konnten säulenchromatographisch isoliert werden. Die Ausbeuten der aufgereinigten Verbindungen liegen daher breit verteilt in einem Bereich von 5 % (**11**) bis 69 % (**16**) (siehe Abschnitt 10.3.1). Alle synthetisierten Bistriazine wurden mit ¹H-

und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert. In den folgenden Kapiteln werden die thermischen, optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Bistriazine näher diskutiert.

4.3 Thermische Eigenschaften

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Bistriazine **3**, **11-16** und **18** erfolgte mit Hilfe von TGA- (Thermogravimetrie) und DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) mit konstanten Heizraten von 10 K/min unter Stickstoff. Die TGA-Messung gibt Aufschluss über die thermische Stabilität und die Sublimierbarkeit der Verbindungen. Während des Aufheizens von 30 °C auf 650 °C werden die Masseverluste der Proben detektiert. Wichtige Größen sind dabei die Temperatur des einsetzenden Massenverlustes (Onset-Temperatur) sowie der prozentuale Massenverlust am Ende der Messung. Häufig erfolgt eine Zersetzung der Materialien bei hohen Temperaturen, in bestimmten Fällen aber sublimieren sie, bevor sie zersetzt werden können, was an einem annähernd 100 %-igen Massenverlust erkennbar ist.

In Abbildung 4.17 sind exemplarisch die TGA-Kurven der Bistriazine **12** und **16**, die eine Onset-Temperatur von 245 °C bzw. 348 °C aufweisen, gezeigt.

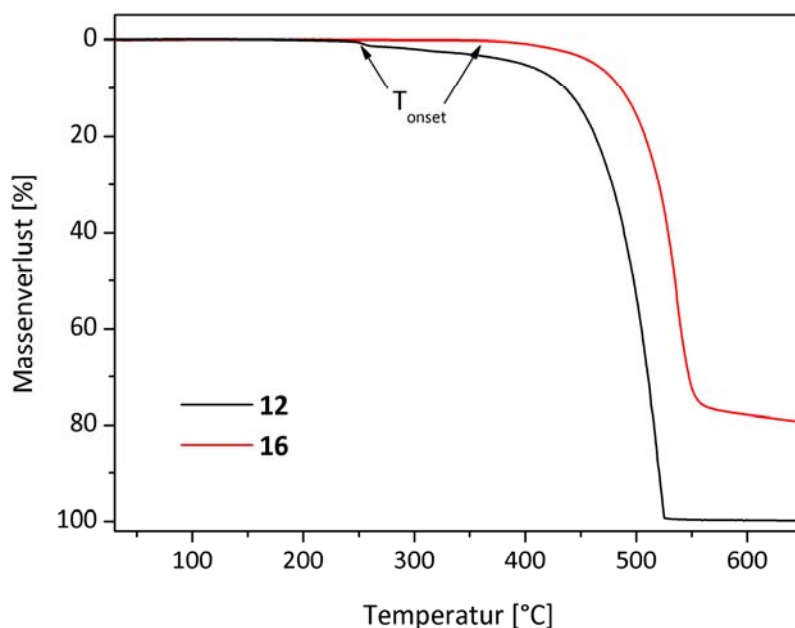


Abbildung 4.17: TGA-Kurven der Bistriazine **12** und **16** (Heizrate 10 K/min, N_2).

Alle untersuchten Bistriazine zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität aus, ihre Onset-Temperaturen liegen im Bereich von 245 °C (**12**) bis 407 °C (**18**). Außerdem weisen die hohen Massenverluste der Verbindungen **3**, **11-13**, **15** und **16** (80 % und 100 %) darauf hin, dass sie aus dem Probengefäß sublimieren, bevor es zu einer Zersetzung kommen kann. Der geringere Massenverlust der Bistriazine **14** und **18** deutet eher auf eine Zersetzung der Substanz während der TGA-Messung hin. Der Beginn des Massenverlusts bzw. der Sublimation liegt meist um den Schmelzpunkt herum oder darüber. Eine Ausnahme ist dabei Verbindung **12** (siehe Abbildung 4.17), bei der die Onset-Temperatur rund 100 °C unterhalb des Schmelzpunkts liegt, was ebenfalls, wie der hohe Massenverlust von beinahe 100 %, für ein Sublimationsverhalten spricht. Durch ihre thermische Stabilität und ihre Sublimationsneigung sind die arylsubstituierten Bistriazine für eine Prozessierung durch Aufdampfen gut geeignet.

Tabelle 4.1: TGA-Daten der Bistriazine **3**, **11-16** und **18** (Heizrate 10 K/min, N₂).

	3	11	12	13	14	15	16	18
T _{onset} [°C]	380	313	245	325	357	355	348	407
Massenverlust bei 650 °C [%]	93,5	86,1	99,8	93,5	29,9	82,8	79,4	56,6

Neben der thermischen Stabilität sind die morphologischen Eigenschaften der Verbindungen ein wichtiger Punkt im Hinblick auf die Bildung stabiler amorpher Filme. Mit Hilfe von DSC-Messungen lassen sich die verschiedenen Übergangstemperaturen sowie deren Enthalpie bestimmen. Für die Beurteilung der Stabilität amorpher Filme ist insbesondere die Lage der Glasübergangstemperatur ein wichtiges Kriterium. Von jeder Probe wurden mit einer konstanten Heiz- bzw. Kühlrate je drei Aufheiz- und Abkühlkurven aufgenommen, um die Ergebnisse zu reproduzieren. Die Bestimmung der Übergangstemperaturen erfolgte jeweils anhand der zweiten Aufheiz- und Abkühlkurve, um mögliche Effekte durch die Aufarbeitung und Probenpräparation auszuschließen.

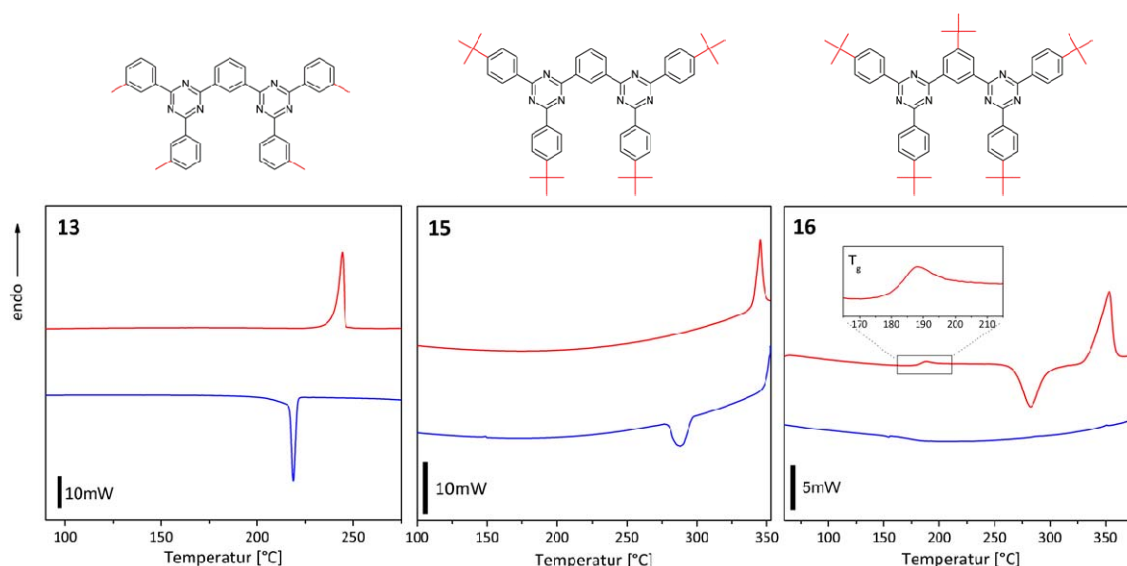
Tabelle 4.2: Ergebnisse der DSC-Messungen: T_g : Glasübergangstemperatur, T_{krist} : Kristallisation beim Aufheizen, T_m : Schmelzpunkt, $T_{rekrist}$: Rekristallisation beim Abkühlen (Heiz-/Kühlrate 10 K/min, N_2).

	3	11	12	13	14	15	16	18
T_g [°C]	--	--	--	--	--	149 ^a	182	--
T_{krist} [°C]	--	--	--	--	--	191/241 ^a	277	--
T_m [°C]	362	328	346	245	285	345	353	400
$T_{rekrist}$ [°C]	352	300	330	219	229	290	-- ^b	366

^anur beim 1. Aufheizen nach sehr schnellem Abkühlen der isotropen Schmelze in flüssigem Stickstoff, Heizrate 20 K/min

^bamorph beim Abkühlen

Mit Ausnahme von **16** zeigen alle Bistriazine bei der gewählten Heizrate von 10 K/min kristallines Verhalten. Die Schmelzpunkte liegen zwischen 245 °C für **13** und 400 °C für **18**. Beim Abkühlen rekristallisieren die Verbindungen wieder. Die Kristallisationsneigung der Verbindungen zeigt eine Abhängigkeit von der gewählten Alkylsubstitution und spiegelt sich in der Temperaturdifferenz zwischen Schmelzen und Rekristallisation (Unterkühlung) wieder. Die unsubstituierten Derivate **3** und **12** zeigen hohe Kristallinität, die Rekristallisation setzt nur 10 °C bzw. 16 °C unterhalb des Schmelzpunkts ein. Außerdem deutet der scharfe Rekristallisationspeak bei 352 °C bzw. 330 °C auf einen schnellen Kristallisationsprozess hin.

**Abbildung 4.18:** DSC-Kurven der Bistriazine **13**, **15** und **16** (von links nach rechts). Dargestellt ist jeweils die zweite Aufheiz- und die zweite Abkühlkurve, die Vergrößerung der Aufheizkurve von **16** zeigt den Glasübergang (Messbedingungen: Heizrate 10 K/min, N_2).

Verbindung **13**, die sich von **12** durch vier Methylsubstituenten in meta-Position an den äußeren Phenylringen unterscheidet, zeigt ebenfalls einen scharfen Rekristallisationspeak, aber eine etwas größere Unterkühlung von 26 °C (Abbildung 4.18). Durch den Austausch der Methylsubstituenten durch vier wesentlich raumerfüllendere tert-Butyl-Substituenten in para-Position wird die Kristallinität weiter unterdrückt. Der breite Rekristallisationspeak von **15** belegt die langsamere Kristallisation der Verbindung, die erst 55 °C unter dem Schmelzpunkt stattfindet. Die insgesamt höheren Übergangstemperaturen sind eine Folge des gestiegenen Molekulargewichts von **15**. In einem zweiten Experiment konnte für **15** auch ein Glasübergang bestimmt werden. Hierfür wurde die Substanz im Probengefäß auf einer Heizplatte geschmolzen und anschließend sehr schnell auf einem in flüssigem Stickstoff stehenden Kupferblock abgekühlt. Dabei wird im Idealfall die isotrope Phase „eingefroren“, d.h. die Verbindung erstarrt amorph. Beim nächsten Aufheizen in der DSC konnte eine Glasübergangstemperatur von 149 °C bestimmt werden (Abbildung 4.19). Anschließend folgen zwei Kristallisationspeaks (191 °C/241 °C) bevor die Substanz schließlich schmilzt. Es wird angenommen, dass **15** zunächst eine metastabile kristalline Phase ausbildet, die dann in eine stabile Kristallphase umgewandelt wird. Bei **3**, **11-14** und **18** war es aufgrund der stärkeren Kristallisationsneigung nicht möglich, einen Glasübergang durch diese Technik zu bestimmen.

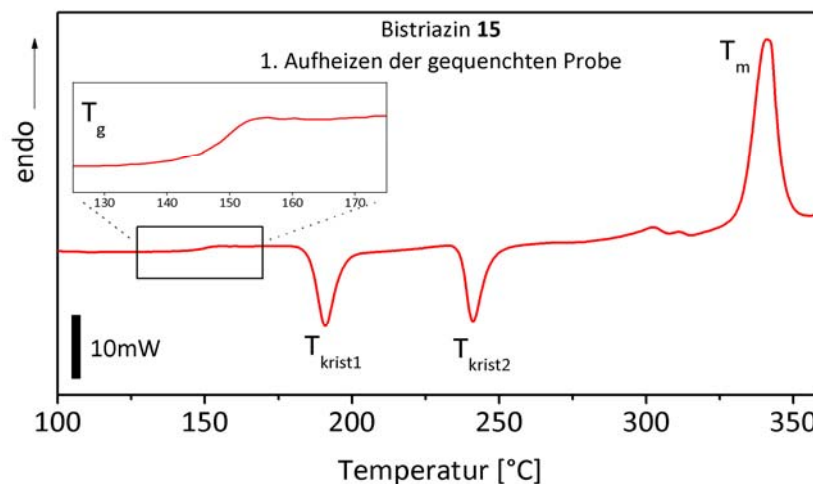


Abbildung 4.19: DSC-Untersuchung von Bistriazin **15** nach sehr schnellem Abkühlen aus der isotropen Schmelze. Dargestellt ist die erste Aufheizkurve und zur Verdeutlichung eine Ausschnittvergrößerung der Glasübergangstemperatur (Messbedingungen: Heizrate 20 K/min, N₂).

Im Gegensatz zu allen anderen Bistriazinen bildet **16** beim Abkühlen in der DSC-Messung ein stabiles amorphes Glas aus. Beim Aufheizen sieht man dann bei 182 °C den Glasübergang gefolgt von Kristallisations- und Schmelzvorgang. Durch die Erhöhung der Anzahl der tert-Butylgruppen von vier (**15**) auf fünf (**16**) ist es gelungen, die Kristallisation beim Abkühlen (bei der gegebenen Heizrate) vollständig zu unterdrücken und ein stabileres Glas zu erzeugen. Die unsubstituierten Grundstrukturen der Bistriazine weisen eine hohe Kristallisationsneigung auf, die durch ihre starre und symmetrische Molekülstruktur begründet werden kann. Durch die Substitution mit raumerfüllenden Alkylsubstituenten konnte amorphes Verhalten erreicht werden. Die Glastemperaturen von **15** und **16** sollten mit 149 °C bzw. 182 °C ausreichend hoch sein, um die Stabilität eines amorphen Films in einer OLED bei Betriebstemperatur zu gewährleisten.

4.4 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in 10⁻⁵-molarer THF-Lösung durchgeführt. Aus der Absorption der Verbindungen lassen sich Aussagen über deren Konjugation treffen. Ein Maß dafür ist die optische Bandlücke $\Delta E(S_0-S_1)$, die aus der Absorptionskante λ_{AK} des Spektrums bestimmt wird. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Optische Eigenschaften der Bistriazine **3**, **11-16** und **18** aus UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen in 10⁻⁵ M THF-Lösung bei RT ($\lambda_{Abs.,max}$: Absorptionsmaxima, λ_{AK} : Absorptionskante, $\lambda_{Fl.,max}$: Peakmaxima des Fluoreszenzspektrums, $\Delta E(S_0-S_1)$: optische Bandlücke)

	3	11	12	13	14	15	16	18
$\lambda_{Abs.,max}$ [nm]	270, 327	276	270	273	306	283	284	286
λ_{AK} [nm]	364	331	303	311	337	316	317	335
$\lambda_{Fl.,max}$ [nm] ^a	370, 385	-	-	-	-	-	-	-
$\Delta E(S_0-S_1)$ [eV] ^b	3,41	3,75	4,09	3,99	3,68	3,92	3,91	3,70

^a Anregung erfolgte jeweils im Absorptionsmaximum

^b ermittelt aus der Absorptionskante

Bei allen Brückenkonzepten konnte eine Verringerung der Konjugation im Vergleich zu **3** erreicht werden. Dies zeigt sich in der Verschiebung der Absorptionskante zu geringeren Wellenlängen bzw. der Vergrößerung der optischen Bandlücke. Durch das Verdrillen der Biphenylbrücke, der größten konjugierten Einheit von **3**, konnte bei **11** die Bandlücke um 0,34 eV vergrößert werden (Konzept 1). In Konzept 2 wird durch die Verwendung der 1,3-Phenylbrücke die Konjugation nochmals verringert. Das unsubstituierte Bistriazin **12** hat mit 4,09 eV die größte Bandlücke in der gesamten Messreihe. Die Absorption der alkylsubstituierten Derivate **13**, **15** und **16** ist leicht bathochrom verschoben, da die Alkylgruppen infolge der Hyperkonjugation als Elektronendonatoren wirken. Es ergeben sich optische Bandlücken zwischen 3,91 eV und 3,99 eV. Eine deutlichere Verschiebung zu höheren Wellenlängen zeigt Verbindung **14**, im Vergleich zur unsubstituierten Variante **12** schrumpft die Bandlücke um 0,41 eV. Dies kann durch den mesomeren Elektronenschub, den die auxochromen Methoxysubstituenten in den para-Positionen der äußeren Phenylringe ausüben, erklärt werden. Die optische Bandlücke von Bistriazin **18** (Konzept 3) liegt im selben Bereich wie bei Bistriazin **11** mit verdrillter Biphenylbrücke. Für die Photolumineszenzmessungen bei Raumtemperatur wurden die hergestellten Lösungen der Bistriazine jeweils im Maximum ihrer Absorption angeregt. Bistriazin **3** fluoresziert im blauen Spektralbereich zwischen 350 nm und 400 nm (siehe Abbildung 4.20). Alle weiteren untersuchten Verbindungen mit geringerer Konjugation zwischen den Triazinringen zeigten keine Fluoreszenz bei Raumtemperatur.

Für die Verwendung der Bistriazine in blauen organischen Leuchtdioden ist der Singulett-Triplett-Abstand der Verbindungen ein wichtiges Kriterium. Das Triplettlevel der Materialien sollte größer sein als das des blauen Emitters, um ein Abfließen der Triplettexzitonen bzw. der Energie zu vermeiden. Die Bestimmung der Triplett-niveaus erfolgte mittels zeitaufgelöster Phosphoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen ($T = 5 \text{ K}$) an 100 %-Filmen der Verbindungen **3**, **16** und **18**. Nach der Anregung durch einen Laserpuls startet die Aufnahme des Phosphoreszenzspektrums etwas zeitlich versetzt erst nach dem Abklingen der Fluoreszenz (time-gated). Durch die niedrige Temperatur wird unerwünschter nicht-strahlender Zerfall der angeregten Zustände zu Gunsten der Signalstärke vermindert. Die Phosphoreszenzmessungen wurden beim Projektpartner BASF in Ludwigshafen und an der LMU München durchgeführt. Die

Triplettenenergien werden aus dem höchstenergetischen Maximum der Spektren bestimmt und liegen hier jeweils etwa 1 eV unterhalb der optischen Bandlücke.

Tabelle 4.4: Bestimmung der Triplettniveaus mittels Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektroskopie an 100 %-Filmen von **3**, **16** und **18** bei 5 K ($\lambda_{\text{Ph,max1}}$: höchstenergetisches Maximum, $\Delta E(T_1-S_0)$: Triplet-Bandlücke).

	3	16	18
$\lambda_{\text{Ph,max1}}$ [nm]	512	437	463
$\Delta E(T_1-S_0)$ [eV]	2,42	2,84	2,68

Die am höchsten konjugierte Vergleichsverbindung **3** zeigt den 0-0-Übergang, der gleichzeitig auch das Maximum des Phosphoreszenzspektrums darstellt, bei 512 nm (2,42 eV). Die vermessenen Bistriazine **16** und **18** besitzen aufgrund der verminderten Konjugation ein höheres Tripletlevel. Für diese Verbindungen wurden Werte von 437 nm (2,84 eV) bzw. 463 nm (2,68 eV) aus den jeweiligen 0-0-Übergängen bestimmt. Die Maxima der Spektren entsprechen in beiden Fällen dem 0-1-Übergang. In Abbildung 4.20 sind exemplarisch die Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Bistriazine **3** und **16** gezeigt.

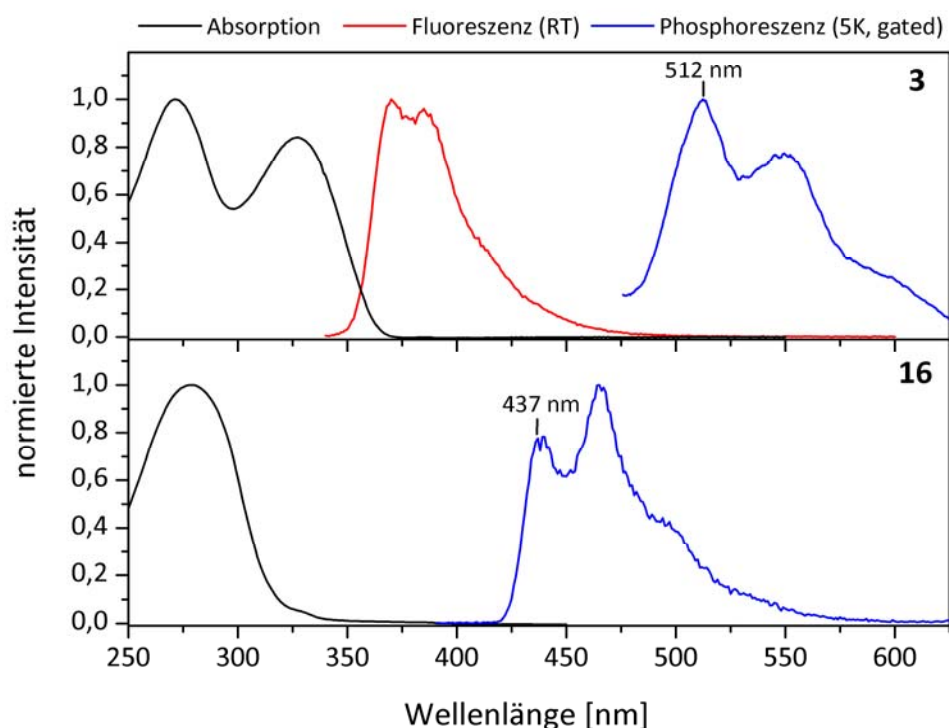


Abbildung 4.20: Photophysikalische Eigenschaften der Bistriazine **3** und **16**: Absorption (schwarz), Fluoreszenz (rot) und Phosphoreszenz (blau) (Messbedingungen: Absorption und Fluoreszenz: 10^{-5} M THF-Lösung bei Raumtemperatur, Phosphoreszenz: 100 %-Film bei 5 K, gated).

Bistriazin **16** und die weiteren Verbindungen aus Konzept 2 (1,3-Phenylbrücke) mit ebenso hoher optischer Bandlücke (**12**, **13**, **15**) und damit zu erwartenden ähnlichen Triplett-niveaus sollten auch für tiefer blaue Phosphoreszenzemitter als Flrpic ($E_T = 2,65$ eV) ausreichend sein.

4.5 Energieniveaus und Stabilität gegen Ladungsträger

4.5.1 Elektrochemische Untersuchungen

Die Cyclovoltammetrie als dynamisches elektroanalytisches Verfahren bietet die Möglichkeit, Elektronentransferreaktionen zu untersuchen. Dabei erhält man im Vergleich zu anderen Methoden (z. B. der Polarographie) neben thermodynamischen Informationen auch Kenntnisse über die Kinetik solcher Reaktionen.^[138] Aus den gemessenen Potentialkurven der Redoxvorgänge lassen sich dann die energetischen Niveaus der Verbindungen bestimmen. Der Messaufbau entspricht einer Dreielektrodenanordnung (Abbildung 4.21a) bestehend aus Platin-Arbeits Elektrode, einer Lösungsmittellektrode mit Platindraht als Gegenelektrode und der Referenzelektrode mit Ag/AgNO₃ in Acetonitril. Bei der Messung wird der Strom von der stationären Arbeits Elektrode über die Gegenelektrode abgeführt, die Referenzelektrode bleibt stromlos und misst das Potential. Die Messungen erfolgten in Argonatmosphäre unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff mit THF (absolut, frisch destilliert) als Lösungsmittel und 0,1 M des Leitsalzes Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆). Durch die Verwendung des Leitsalzes wird eine ausreichende Leitfähigkeit der Lösung erreicht, und zusätzlich werden Migrationsströme vermieden. Die zu untersuchenden Verbindungen liegen in $2 \cdot 10^{-3}$ -molarer Konzentration in der Lösung vor. Ausgehend von einem Anfangspotential wird ein sich zeitlich änderndes Potential bis zu einem Umkehrpotential und wieder zum Ausgangspunkt zurückgeführt. Der zeitliche Potentialverlauf beschreibt dabei meist eine Dreieckskurve (Abbildung 4.21b). Wenn das Standardpotential der analysierten Substanz im vermessenen Potentialbereich liegt, fließt ein Faradayscher Strom. Der Stromverlauf als Funktion der Spannung ergibt das für die untersuchte Verbindung charakteristische Cyclovoltammogramm. Abbildung 4.21c zeigt exemplarisch den

Verlauf einer Reduktion. Beim Erreichen des kathodischen Spitzenpotentials (Minimum der Kurve) wird die neutrale Spezies zum Radikalanion reduziert, und beim Zurückfahren des Potentials erfolgt leicht versetzt am anodischen Spitzenpotential die Rückoxidation zur neutralen Spezies. Der Versatz von Reduktions- und Oxidationspeak ist kinetisch bedingt, da die Reaktionen an den Elektroden diffusionskontrolliert ablaufen.

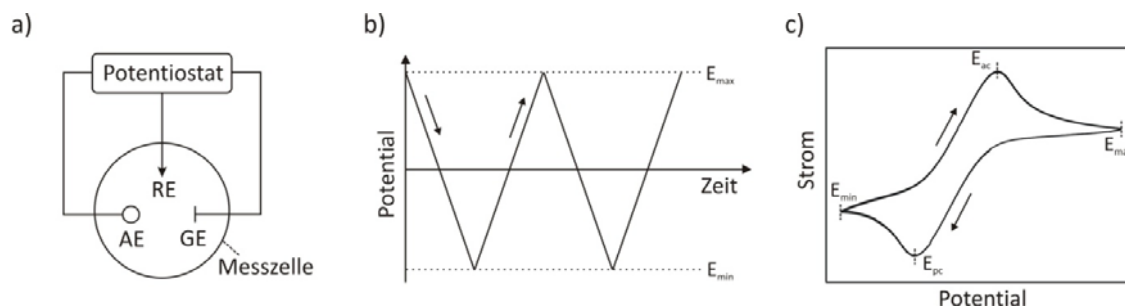


Abbildung 4.21: a) Schematischer Aufbau einer Cyclovoltammetrie-Messapparatur mit Potentiostat, Messzelle und Dreielektrodenanordnung (AE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode, GE: Gegenelektrode); b) Potentialverlauf während der Messung zweier Reduktionszyklen zwischen E_{\max} und E_{\min} (Dreieckspotential); c) typisches Cyclovoltammogramm einer Reduktion (E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{ac} : anodisches Spitzenpotential).

Bei der Messung wird der Lösung Ferrocen/Ferrocenium als interner Standard zugegeben. Das Fc/Fc^+ -System dient als bekannter Bezugspunkt zur Ermittlung der Energieniveaus. In Abbildung 4.22 ist das Cyclovoltammogramm mit zweistufiger reversibler Reduktion des Bistriazins **15** und der Oxidation des internen Standards Ferrocen gezeigt.

Bei der Auswertung werden zunächst die Halbstufenpotentiale des ersten Redoxvorgangs von **15** und von Ferrocen bestimmt. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ errechnet sich aus dem arithmetischen Mittel der jeweiligen anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$).^[138] Die Halbstufenpotentiale von **15** und Ferrocen liegen bei -2,03 V bzw. 0,13 V bezogen auf das Referenzsystem Ag/Ag^+ . Das HOMO-Niveau von Ferrocen ist bekannt und liegt bei -4,8 eV bezüglich des Vakuumniveaus.^[139] Zur Ermittlung des Energieniveaus der untersuchten Substanz wird zunächst ein auf Ferrocen bezogenes Redoxpotential ermittelt, woraus sich dann das HOMO- bzw. LUMO-Niveau berechnen lässt. Mit Ferrocen als Bezugspunkt ergibt sich für **15** ein Redoxpotential ($E_{1/2}$ vs. Fc/Fc^+) von -2,16 V.

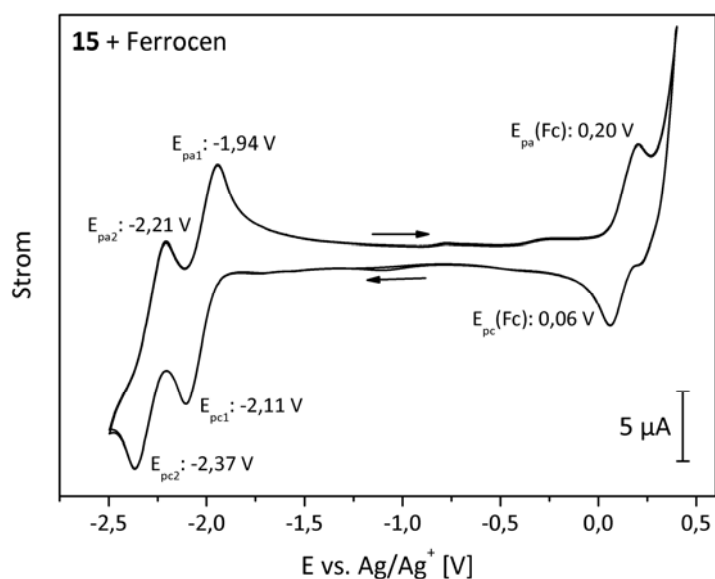


Abbildung 4.22: Cyclovoltammogramm von Bistriazin **15** mit internem Standard Ferrocen in THF mit 0,1 M TBAPF₆ (2 Zyklen, 50 mV/s) zur Bestimmung der Energieniveaus.

Das LUMO-Niveau kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$E(\text{LUMO}) = -4,8 \text{ eV} - E_{1/2, \text{Red. vs. Fc/Fc}^+}$$

Für **15** ergibt sich eine LUMO-Energie von $-4,8 - (-2,16) = -2,64 \text{ eV}$. Da die Oxidation der Verbindung außerhalb des möglichen Messbereichs liegt, erfolgt die Abschätzung des HOMO-Werts aus der Differenz des LUMO-Werts und der optischen Bandlücke. Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen aller untersuchten Bistriazine und deren ermittelte Energieniveaus sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Halbstufenpotentiale und energetische Niveaus (experimentell und aus theoretischen DFT-Berechnungen) der Bistriazine **15**, **16** und **18** (CV-Messungen in THF mit 0,1 M TBAPF₆ gegen Fc/Fc⁺, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s).

	15	16	18
$E_{1/2}$ (1. Reduktion) vs. Ag/Ag ⁺ [V]	-2,03	-2,06	-2,15
$E_{1/2}$ (2. Reduktion) vs. Ag/Ag ⁺ [V]	-2,29	-2,29	--
$E_{1/2}$ (1. Reduktion) vs. Fc/Fc ⁺ [V]	-2,16	-2,19	-2,27
LUMO (exp.) [eV]	-2,64	-2,61	-2,53
LUMO ^a (DFT) [eV]	-2,57	-2,55	-2,53
HOMO ^b (exp.) [eV]	-6,56	-6,52	-6,23
HOMO ^a (DFT) [eV]	-6,57	-6,55	-6,43

^a theoretische Werte aus quantenmechanischen DFT-Rechnungen (B3LYP) (C. Lennartz, BASF)

^b bestimmt aus gemessenem LUMO und optischer Bandlücke

Desweiteren lässt sich aus der Differenz der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale ($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$) bestimmen, ob ein Redox-Prozess elektrochemisch reversibel, quasi-reversibel oder irreversibel ist. Ein reversibler Elektronentransfer liegt vor, wenn dieser Abstand, unabhängig von der Konzentration und der Geschwindigkeit der Potentialänderung, kleiner als 58 mV ist.^[138] Vergrößert sich der Abstand mit steigender Vorschubgeschwindigkeit, bezeichnet man den Elektronentransfer als quasireversibel. Ein irreversibler Transfer ist aufgrund des extrem langsamen Ladungstransfers an der Elektrode durch das Fehlen des Rückoxidations- oder Rückreduktions-Peaks gekennzeichnet. Alle vermessenen Substanzen zeigen quasireversibles Verhalten mit Potentialabständen von etwa 150 mV für beide Reduktionen von **15** und **16** und 220 mV für **18** bei der gewählten Vorschubgeschwindigkeit. Bei der Auswertung der CV-Messungen gilt zu beachten, dass diese in Lösung und nicht im Festkörper durchgeführt wurden; daher können die daraus berechneten HOMO- und LUMO-Werte von den Festkörperwerten in einer OLED abweichen. Vergleicht man die LUMO-Werte aus der CV-Messung mit den theoretischen aus DFT-Rechnungen, zeigt sich in allen drei Fällen aber eine sehr gute Übereinstimmung.

In den Cyclovoltammogrammen (Abbildung 4.23) der drei untersuchten Bistriazine zeigt sich deutlich ein Unterschied in ihrem Reduktionsverhalten, abhängig vom gewählten Brückenkonzept. Bei allen Bistriazinen werden beide Triazineinheiten reduziert. Bei **18** (Konzept 3) findet die Reduktion der Triazinringe aber beim selben Potential statt, der kathodische und anodische Spitzenstrom beträgt jeweils ca. 22 μA . Bei **15** und **16** (Konzept 2) hingegen finden zwei voneinander getrennte Redoxvorgänge statt, deren anodische und kathodische Spitzenströme jeweils in etwa 11 μA betragen, die Gesamtsumme der Ströme ist also für alle drei Verbindungen gleich. Aufgrund der kleineren Brücke in Konzept 2 besteht eine größere Wechselwirkung zwischen den Triazinringen als bei Verbindung **18**. Dadurch ist die Reduktion des zweiten Rings erst bei höherem Potential möglich. Je stärker die Wechselwirkung zwischen zwei Redoxzentren ist, umso größer wird auch der Abstand zwischen den beiden Redoxpotentialen.^[140] Durch die tert-Butyl-Substitution der Phenylbrücke von **16** wird die Wechselwirkung zwischen den Triazinen im Vergleich zu

15 wieder leicht abgeschwächt, dies zeigt sich in einer Verringerung des Abstands von 0,26 V auf 0,23 V.

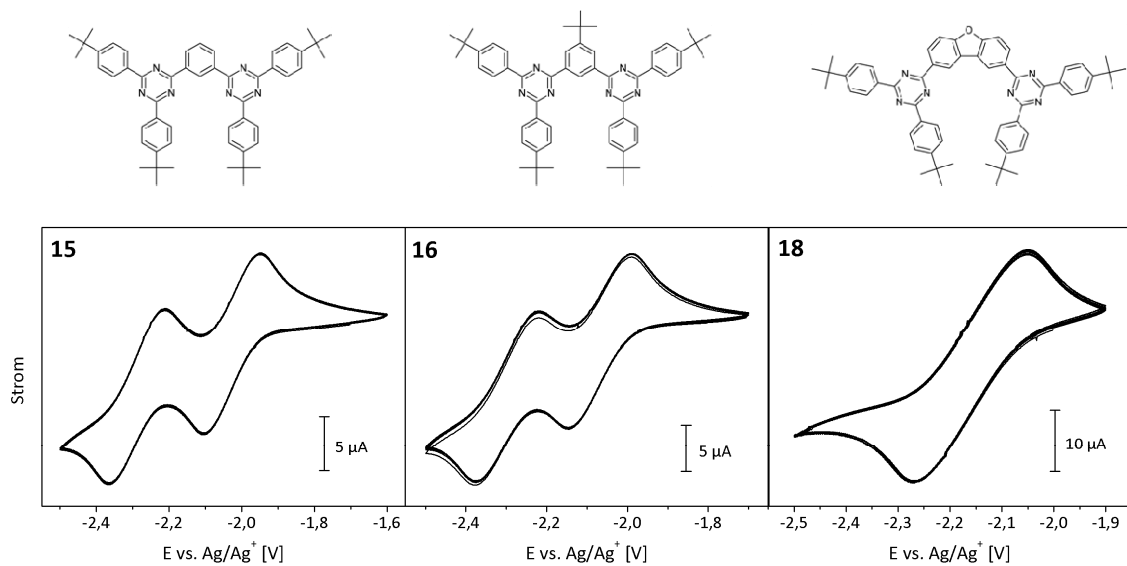


Abbildung 4.23: Cyclovoltammogramme der Bistriazine **15** und **16** mit zweistufiger und **18** mit einstufiger quasireversibler Reduktion (10 Zyklen in THF mit 0,1 M TBAPF₆, 50 mV/s).

Der Ladungstransport in organischen Halbleitern erfolgt über Hüpfprozesse, bei denen ebenso wie bei der Cyclovoltammetrie Radikalkationen und –anionen gebildet werden. Daher kann die Untersuchung der elektrochemischen Stabilität einer Verbindung Hinweise auf die Stabilität des Materials beim Ladungstransport in einer organischen Leuchtdiode geben. Im CV-Experiment wird dafür der Redoxzyklus mehrfach wiederholt. Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 4.23 zeigen jeweils zehn aufeinanderfolgende Reduktionen und Rückoxidationen der Bistriazine. Alle drei untersuchten Derivate sind in Lösung vollständig (quasi-)reversibel reduzierbar und deuten auf eine Stabilität unter dem Einfluss von Elektronen hin. Die Stabilität gegen Löcher konnte im CV-Experiment nicht untersucht werden, da der Potentialbereich der Oxidation außerhalb des Messbereichs der zur Verfügung stehenden Lösungsmittel lag.

4.5.2 Single-carrier Device

Ein stabiles Verhalten bei Reduktion oder Oxidation in den CV-Messungen ist allerdings nicht immer eine Garantie dafür, dass das Material auch im Festkörper stabil gegen Ladungsträger ist. Die einfache und schnell durchzuführende CV-Messung kann aber erste Hinweise auf mögliche Instabilitäten und Reaktionen (z. B. Dimerisierung) der Radikalanionen und –kationen, wie sie auch im Festkörper auftreten könnten, liefern.

Die Überprüfung der Stabilität von Verbindungen im Festkörper kann in einem sog. Single-carrier-Bauteil erfolgen. In diesen vereinfachten Schichtaufbauten können neben der Stabilität auch die Transporteigenschaften einzelner Materialien untersucht werden, bevor diese in die komplexere Struktur einer organischen Leuchtdiode integriert werden. Für den Test wurde Bistriazin **16** ausgewählt, da es die beste morphologische Stabilität der Reihe aufweist und später in eine organische Leuchtdiode eingebaut werden soll. Das „electron-only“-Bauteil besteht aus einer 30 nm dicken Schicht der zu untersuchenden Verbindung, eingerahmt von jeweils 10 nm des als stabil bekannten Elektronenleiters BCP sowie 70 nm des mit Cs_2CO_3 n-dotierten BCP. Als Anode und Kathode wurde ITO bzw. Aluminium verwendet. An das Bauteil wird nun eine Spannung angelegt und gegebenenfalls mit der Zeit nachgeregelt, so dass immer ein konstanter Strom von 1 mA fließt. Der Schichtaufbau und die Zeit-Spannungs-Kurve der Messung sind in Abbildung 4.24 gezeigt. Die über die Zeit gleichbleibende Spannung ist ein Indiz für die Stabilität der Verbindung und bestätigt das Ergebnis der CV-Messung. Instabilitäten und chemische Reaktionen der Radikalanionen würden sich in einem Anstieg der Spannung auswirken.

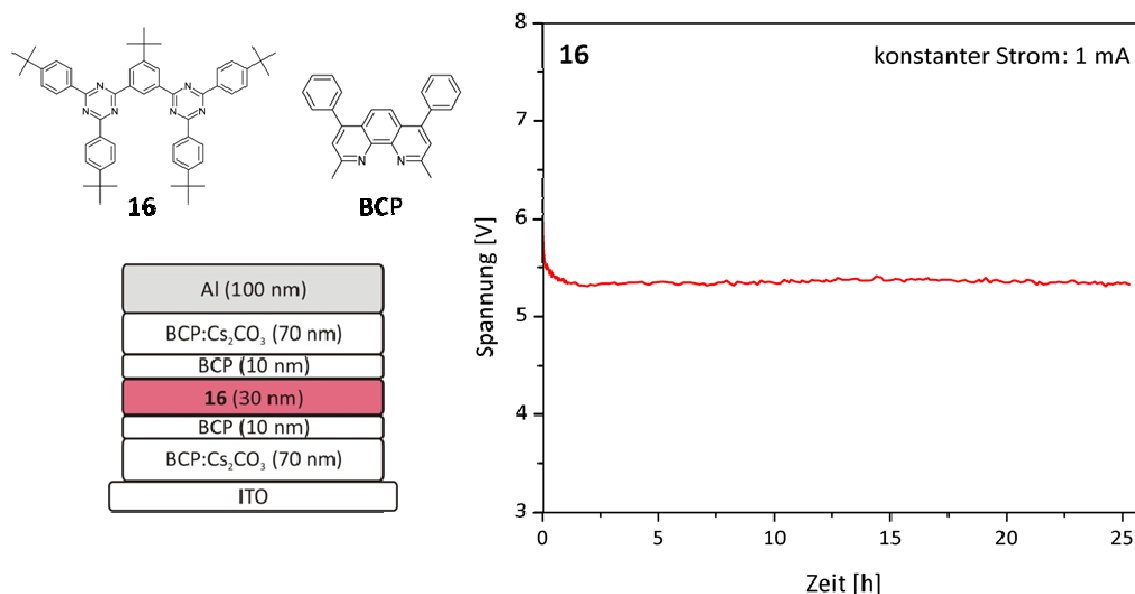


Abbildung 4.24: Electron-only-Device von **16**: Deviceaufbau (links) und zeitabhängiger Spannungsverlauf bei konstantem Strom von 1 mA (rechts).

Die Stabilität gegen Löcher wurde analog in einem „hole-only“-Bauteil mit folgendem Schichtaufbau getestet: ITO / DPBIC:MoO₃ (p-dotiert, 35 nm) / DPBIC (10 nm) / **16** (30 nm) / DPBIC (10 nm) / DPBIC:MoO₃ (p-dotiert, 35 nm) / Al. Allerdings müssen

bereits für einen Strom von 0,1 mA sehr hohe Spannungen (>30 V) angelegt werden. Durch das tief liegende HOMO von **16** (ca. 6,55 eV) ist die Injektionsbarriere mit über 1,3 eV gegenüber DPBIC (Tris[(3-phenyl-1H-benzimidazol-1-yl-2-(3H)-yliden-1,2-phenylen)]^[141] sehr groß. Es ist zu vermuten, dass keine Injektion von Löchern in **16** stattfindet, sondern die Spannung durchschlägt, und es so zum geringen Stromfluss kommt. Die Ergebnisse der Single-Carrier-Bauteile zeigen, dass es sich bei **16** um einen stabilen Elektronenleiter handelt, der gleichzeitig auch als Lochblocker geeignet ist.

Daneben besitzt Verbindung **16** unter den Bistriazinen die höchste Glasübergangstemperatur sowie das höchste Triplettniveau und erfüllt damit die Anforderungen an OLED-Materialien am besten. Daher wurde es als Elektronenleiter und Blocker für Löcher und Exzitonen in blau phosphoreszierende OLEDs getestet. Die Ergebnisse werden in Kapitel 7 gesondert behandelt.

5 Silylsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine

Bei der im Folgenden behandelten Materialklasse der silylsubstituierten Phenyltriazine handelt es sich ebenso wie bei den Bistriazinen im vorigen Kapitel um reine Elektronenleiter. Die Grundstruktur und die verwendeten Brückeneinheiten sind in Abbildung 5.1 gezeigt.

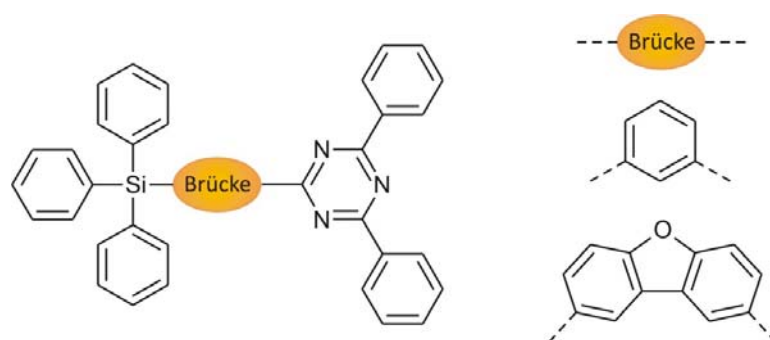


Abbildung 5.1: Schematische Grundstruktur der silylsubstituierten Phenyl-1,3,5-triazine und mit 1,3-Phenyl- bzw. 2,8-Dibenzofuran-Brücke.

Anders als bei den Bistriazinen ist die Brücke hier asymmetrisch substituiert, da eine Diphenyltriazineinheit durch einen Triphenylsilylbaustein ersetzt wird. Dieser ist elektronisch neutral, weist eine große Bandlücke auf und trägt nicht zur Konjugation bei, da die Phenylringe über das Si-Atom entkoppelt sind. Außerdem ist der raumfüllende Triphenylsilyl-Substituent bekannt für seine positiven Auswirkungen auf die morphologische Stabilität und die Löslichkeit der Verbindungen.^[94,97] Der asymmetrische Molekülbau unterstützt dies ebenfalls. Eine weitere Substitution mit tert-Butyl-Gruppen zur Förderung der Löslichkeit wie bei den Bistriazinen ist in diesem Fall daher nicht nötig. Daneben könnte durch das Weglassen einer Akzeptoreinheit eine leichte Anhebung des LUMO-Niveaus im Vergleich zu den Bistriazinen (LUMO ca. 2,5 eV - 2,6 eV) stattfinden. Dadurch wäre bei der Verwendung der Materialien als Elektronenleiter oder Lochblocker die Injektion der Elektronen in die Emissionsschicht erleichtert, da die LUMO-Niveaus der meisten im Projekt eingesetzten Matrixmaterialien und Emitter im Bereich von 2 eV oder darüber liegen.

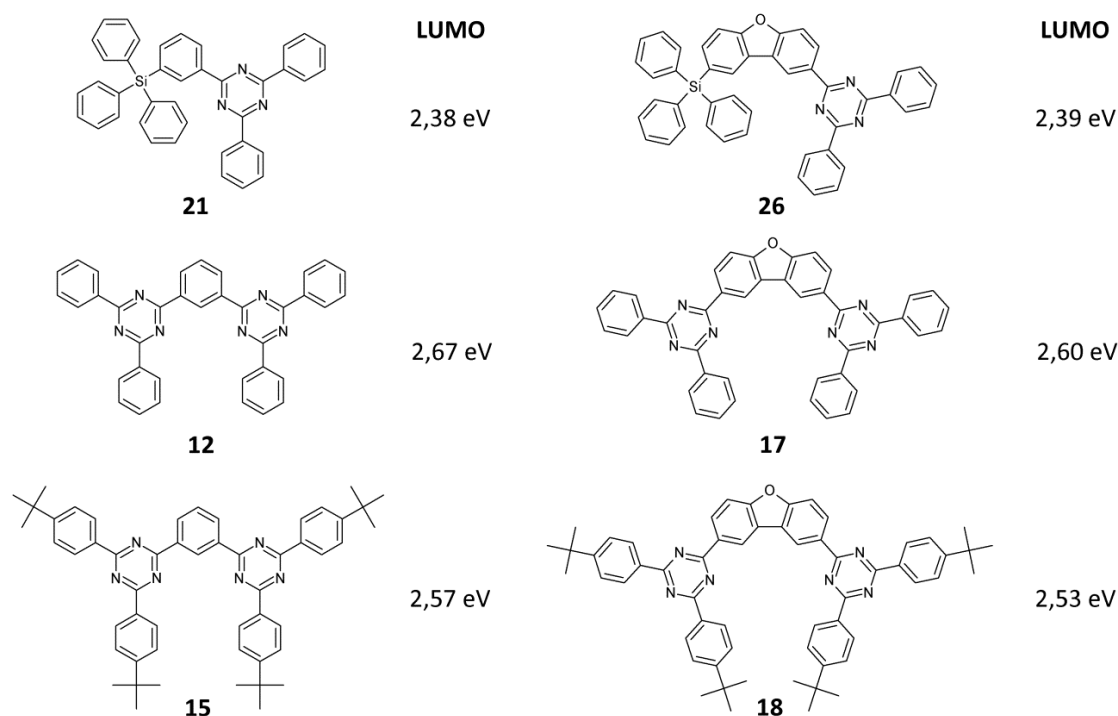


Abbildung 5.2: Vergleich der berechneten LUMO-Niveaus der silylsubstituierten Phenyltriazine mit den entsprechenden Bistriazinen (DFT-Rechnungen mit B3LYP-Funktional: Christian Lennartz, BASF).

Vor Beginn der Synthese wurden die Lagen der Energieniveaus in DFT-Rechnungen bestimmt. Der Vergleich der silylsubstituierten Phenyltriazine **21** und **26** mit den entsprechenden Bistriazinen **12** und **17** zeigt eine Anhebung der LUMO-Energien um 0,29 eV bzw. 0,21 eV. Bezogen auf die besser löslichen tert-Butyl-substituierten Bistriazinderivate **15** und **18** fällt die berechnete Anhebung der LUMO-Energien aufgrund des Einflusses der Alkylsubstituenten etwas geringer aus (0,19 eV bzw. 0,14 eV).

Die von Kang et al.^[142] publizierte Silyl-Triazin-Verbindung DTBT (Abbildung 5.3) besitzt ebenfalls die oben gezeigte Grundstruktur. Mit ihrer Biphenylbrücke stellt sie das Silyl-Analogon zu der Bistriazin-Referenzverbindung BTB (**3**) dar. DTBT wurde als Loch- und Exzitonenblocker in einer OLED mit dem grünen Phosphoreszenzemitter Ir(ppy)₃ und CBP als Matrix eingesetzt. Im Vergleich zu den häufig verwendeten Lochblockermaterialien BAQ und BCP konnte mit DTBT die maximale externe Quanteneffizienz von 8,1 % bzw. 14,5 % auf 17,5 % gesteigert werden. Diese Verbesserung kann vor allem durch das tiefer liegende HOMO von DTBT begründet werden, da hier die Löcher am effizientesten für die Rekombination in der Emissionsschicht gehalten werden. Die Lage des HOMO-Niveaus wird durch den

Triazinteil bestimmt. Geht man über zu blauen Phosphoreszenzemittern, ist das Triplettniveau dieses Materials - analog zu BTB - aufgrund der Konjugation des Biphenyls für effizientes Blocken der Exzitonen nicht ausreichend.

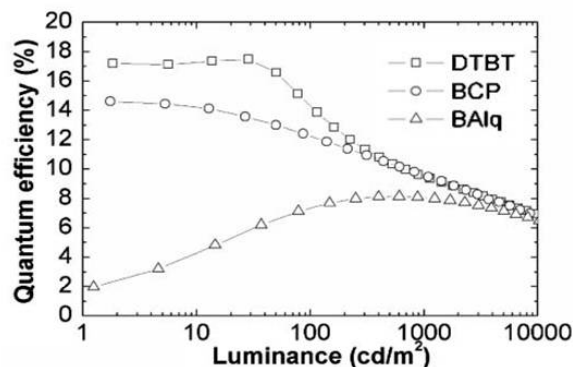
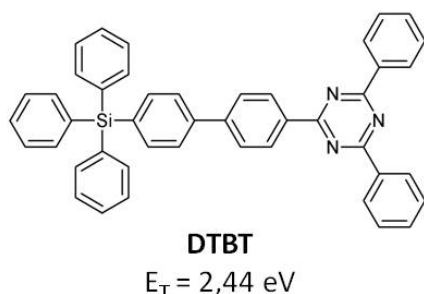


Abbildung 5.3: Links: Struktur des Loch- und Exzitonenblockers 2,4-Diphenyl-6-(4'-triphenylsilylanyl-biphenyl-4-yl)-1,3,5-triazin (**DTBT**) und seine Triplettenergie bestimmt aus Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektroskopie; rechts: externe Quanteneffizienz als Funktion der Helligkeit einer grünen PHOLED mit variierten Lochblockern (Aufbau: ITO//NPD//CBP + 6 % Ir(ppy)₃//**Lochblocker**//Alq₃//LiF//Al).^[142]

Für die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen wird im Vergleich zu DTBT aufgrund der weniger konjugierten Brücken m-Phenyl und Dibenzofuran ein höheres Triplettniveau erwartet, so dass sie für blaue OLEDs als Exzitonen- und Lochblocker bzw. als Elektronenleiter in Frage kommen.

5.1 Synthese der silylsubstituierten Phenyl-1,3,5-triazine

Den Ausgangspunkt der Synthese stellt jeweils die Brückeneinheit, die mit zwei Halogenatomen funktionalisiert ist, dar. Die einzelnen Schritte der Synthese sind in Abbildung 5.4 zusammengefasst. Zunächst wurde die Brücke jeweils an einer Seite mit der Triphenylsilylgruppe substituiert, wobei die zweite funktionelle Gruppe bestehen blieb. Anschließend wurde der jeweilige Boronsäureester hergestellt (Miyaura Borylierung), um im letzten Schritt den Triazinteil in einer Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion mit der Brücke zu verbinden.

Im Folgenden werden die Synthese der Dibenzofuranbrücke und die einzelnen Reaktionsschritte näher ausgeführt.

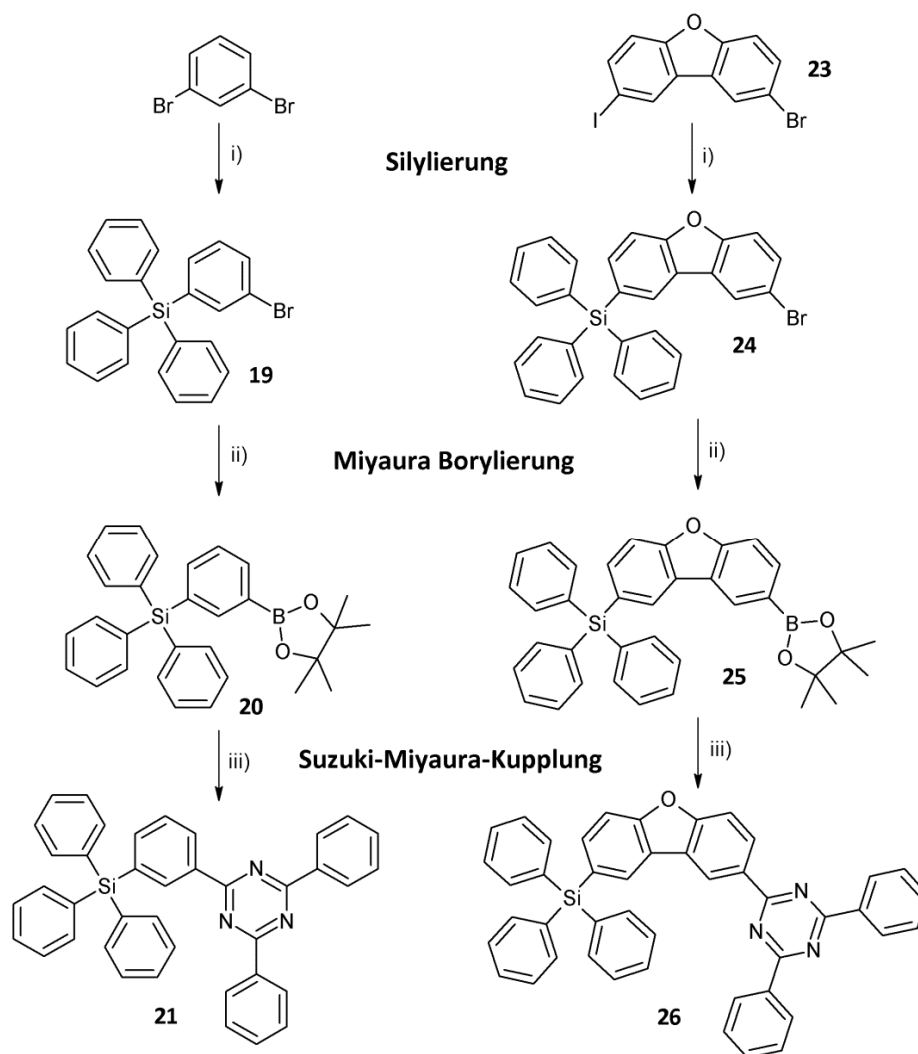


Abbildung 5.4: Synthesestrategie der silylsubstituierten Phenyl-1,3,5-triazine **21** und **26**: Asymmetrische Substitution der difunktionalisierten Brückenbausteine 1,3-Dibrombenzol und 2-Iod-8-Bromdibenzofuran (**23**) durch Silylierung und Suzuki-Miyaura-Kupplung der hergestellten Boronsäureester **20** bzw. **25** mit der Triazinkomponente 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin. Reaktionsbedingungen: i) Triphenylchlorsilan, n-BuLi, Diethylether, **19**: -78 °C → RT, über Nacht bzw. **24**: -15 °C, 2 h; RT, über Nacht; ii) Bis(pinacolato)diboron, PdCl₂(dppf), KOAc, DMAc, 60 °C, 26 h; iii) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, Pd₂(dba)₃, PCy₃, K₃PO₄, Dioxan/Toluol/Wasser, 90 °C, 20 h.

5.1.1 Dihalogenierte Brückeneinheiten

Von den beiden Brückeneinheiten ist 1,3-Dibrombenzol kommerziell erhältlich, 2-Iod-8-bromdibenzofuran wurde in zwei Stufen hergestellt. Die Synthese von **26** beinhaltet also insgesamt fünf Stufen und startet mit Dibenzofuran. Dieses wird zuerst nach Standardvorschrift mit Brom in Essigsäure einfach in 2-Position bromiert. Brom und Dibenzofuran werden dabei im Verhältnis 1:1 eingesetzt, um eine Dibromierung zu vermeiden. 24 % 2-Bromdibenzofuran konnten bei der Synthese direkt sauber

gewonnen werden. Der Rest lag als Gemisch mit dem Edukt vor, konnte aber durch Umkristallisation in Eisessig isoliert werden.

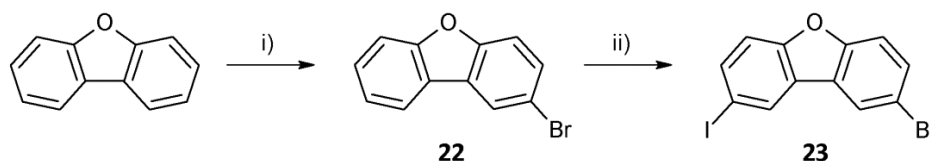


Abbildung 5.5: Asymmetrische Halogensubstitution von Dibenzofuran in 2,8-Position zu 2-Iod-8-bromodibenzofuran (**23**). Reaktionsbedingungen: i) Br_2 , Eisessig, $50\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, über Nacht; ii) HIO_3 , I_2 , CCl_4 , AcOH , H_2SO_4 , Wasser, $70\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h.

Die anschließende Iodierung in 8-Position von 2-Bromdibenzofuran mit Iod und Iodsäure in Essigsäure folgt einer Vorschrift von Wirth et al.^[143] Dabei konnte eine Ausbeute von 75 % erzielt werden.

5.1.2 Monosilylierung

Um eine Monosilylierung der Brückeneinheit zu erreichen, wurde diese mit $n\text{-BuLi}$ und höchstens äquimolaren Mengen Triphenylchlorsilan bei tiefen Temperaturen umgesetzt. Dabei erfolgt durch das stark basische $n\text{-BuLi}$ ein Lithium-Halogen-Austausch an einer Seite der Brückeneinheit und bildet dadurch ein stark nukleophiles Zentrum, was zu einer nukleophilen Substitution mit Triphenylchlorsilan führt. Die Synthese von **19** wurde - ausgehend von 1,3-Dibrombenzol- nach der Standardvorschrift bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dabei konnte eine Ausbeute von 64 % erreicht werden. Die Monosilylierung der Dibenzofuranbrücke **23** folgte einer BASF-Patentschrift.^[144] Allerdings konnte durch die Verwendung des asymmetrisch halogenierten Edukts die Ausbeute im Vergleich zur Literaturvorschrift, die von der symmetrischen Dibromverbindung ausgeht, von 30 % auf 49 % gesteigert werden.

5.1.3 Miyaura-Borylierung

Die für die nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kupplung mit der Triazinkomponente benötigte Aryl-Bor-Verbindung wurde in der sog. Miyaura-Borylierung hergestellt. Bei dieser erhält man Boronsäureester durch eine palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Bis(pinacolato)diboron mit einem Arylhalogenid.^[145] Im Gegensatz zu den

Boronsäuren gelten die Boronester als luftstabil, sind weniger empfindlich bei der Aufarbeitung und überstehen auch eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie. Als Basen bei der Borylierungsreaktion eignen sich besonders KOAc^[145] und KOPh,^[146] um eine selektive Kreuzkupplung zu erhalten. Verwendet man stärkere Basen, wie K₂CO₃ oder K₃PO₄, können Biaryl-Nebenprodukte durch weitere Kupplung des Produkts mit dem Arylhalogenid entstehen. Bis(pinacolato)diboron selbst stellt eine schwache Lewisäure dar. In NMR-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass das Acetoxyanion nicht wie bei der Suzuki-Kupplung an das Boratom unter Bildung einer tetraedrischen, aktivierten Spezies koordiniert. Stattdessen wird nach der oxidativen Addition des Arylhalogenids eine Acetoxy-Palladium(II)-Spezies gebildet, die deutlich reaktiver gegenüber der Transmetallierung mit der Borverbindung ist als das Arylpalladium(II)halogenid. Dies kann zum einen auf die hohe Reaktivität der Pd-O-Bindung, die nach dem HSAB-Prinzip^[147] (**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases) eine Kombination aus weicher Säure (Pd) und harter Base (O) darstellt, zurückgeführt werden. Zum anderen ist eine wesentliche Triebkraft der Reaktion auch die hohe Sauerstoff-Affinität des Bor-Atoms. Nach der Transmetallierung folgen eine Trans/cis-Isomerisierung und schließlich die reduktive Eliminierung des Produkts unter Rückführung des Palladiumkatalysators in den Katalysezyklus (Abbildung 5.6).

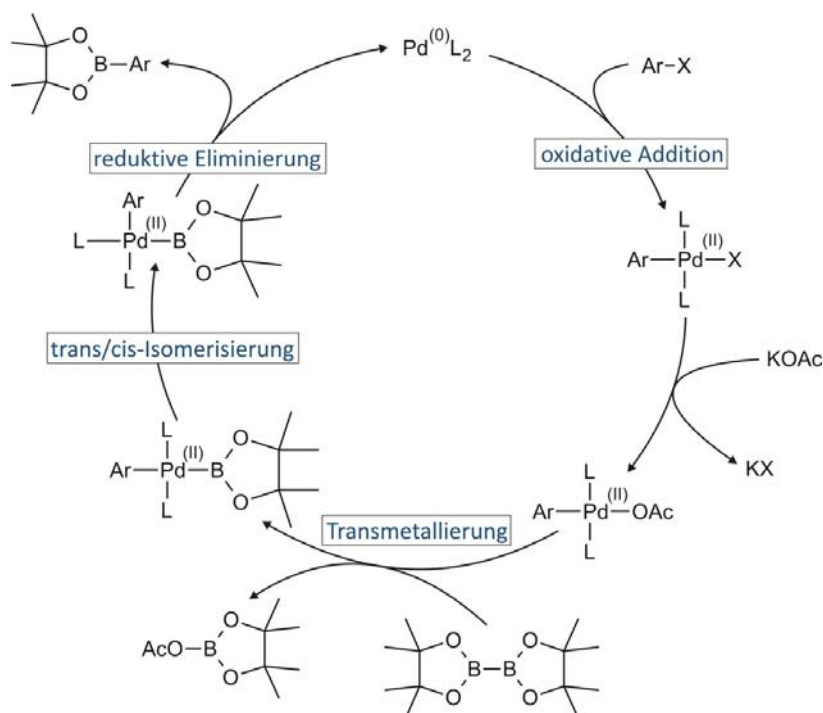


Abbildung 5.6: Katalysezyklus der Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Bis(pinacolato)diboron (Miyaura-Borylierung).

Bei der Synthese von **20** und **25** wurden PdCl₂(dppf) als Katalysator und DMAc als Lösungsmittel eingesetzt. Eine zunächst aufgetretene Nebenreaktion zum Dimer des Bromids durch Weiterreaktion des Produkts konnte durch eine Veränderung des Verhältnisses von eingesetztem Bromid zu Bis(pinacolato)diboron von 1 zu 1,1^[145] auf 1 zu 2,4 verhindert werden. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung der Boronester wurden Hexan/Diethylether-Gemische als Laufmittel verwendet. Die erreichten Ausbeuten betragen 66 % (**20**) bzw. 43 % (**25**).

5.1.4 Suzuki-Miyaura-Kupplung

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung stellt eine häufig verwendete palladium-katalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktionen zwischen Arylhalogeniden und Organoborverbindungen dar.^[148] Als Borverbindung sind neben den anfangs eingesetzten Boronsäuren auch Dialkyl- oder zyklische Boronsäureester möglich. Ein Vorteil gegenüber der verwandten Stille-Kupplung ist die geringere Toxizität der Organoborane im Vergleich zu den für die Stille-Kupplung benötigten Stannane. Neben Arylhalogeniden können auch Pseudohalogenide (z. B. Triflate) als Edukte verwendet werden. Die Reaktivität ist dabei am höchsten für Iodide und am geringsten für Chloride: I > OTf > Br >> Cl. Die oxidative Addition wird meist als geschwindigkeitbestimmender Schritt im Katalysezyklus vermutet.^[148] Aufgrund ihrer zu langsamen oxidativen Addition an Palladium galten Arylchloride, wenn sie nicht durch elektronenarme Heteroaromaten oder elektronenziehende Substituenten aktiviert waren, lange Zeit als unbrauchbar für Pd-katalysierte Reaktionen.^[149] Durch die Kombination des Pd-Katalysators mit sterisch anspruchsvollen Phosphinliganden gelang es jedoch, auch nicht aktivierte Arylchloride in einer Suzuki-Kupplung sogar bei Raumtemperatur umzusetzen.^[150] Essentiell für die Reaktion ist die Anwesenheit einer Base, die die Transmetallierung der Boronsäure oder des Boronsäureesters durch Bildung einer reaktiveren tetraedrischen Borspezies erleichtert.^[148] Der Mechanismus der Suzuki-Kupplung entspricht im Wesentlichen dem katalytischen Zyklus aller übergangsmetallvermittelten Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen. Die zentralen Schritte dabei sind die oxidative Addition, die Transmetallierung und schließlich die reduktive Eliminierung des Produkts. Der Katalysezyklus der Pd(0)-katalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplung ist in Abbildung 5.7 gezeigt.^[148]

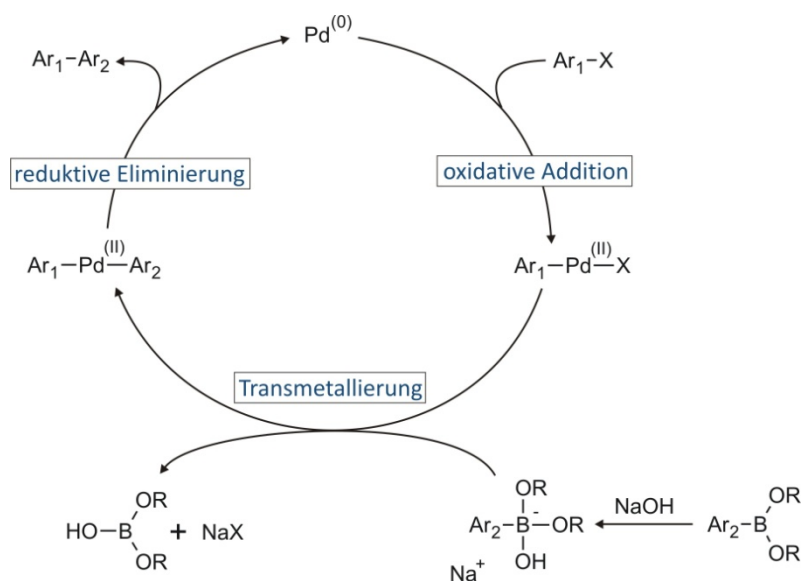


Abbildung 5.7: Schematischer Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.

Für die Kreuzkupplung der im vorherigen Schritt hergestellten Borolane **20** und **25** mit dem Triazinbaustein 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin wurde Tris(dibenzylidenacetone)-di-palladium (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) als Katalysator, Tricyclohexylphosphin (PCy_3) als Ligand und Kaliumphosphat als Base eingesetzt. Mit diesem System wurden für die beiden Zielverbindungen **21** und **26** nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie gute Ausbeuten von 86 % bzw. 88 % erzielt. Zur Charakterisierung wurden sowohl ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische als auch massenspektrometrische Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der thermischen, optischen und elektrochemischen Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

5.2 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der silylsubstituierten Phenyltriazine **21** und **26** wurden mit Hilfe von TGA- und DSC-Messungen bestimmt. Beide Experimente wurden unter Stickstoffatmosphäre und bei konstanten Heiz- bzw. Kühlraten von 10 K/min durchgeführt. Beide Verbindungen zeichnen sich im TGA-Experiment durch hohe thermische Stabilität aus. Der Massenverlust beginnt bei 309 °C (**21**) bzw. 364 °C (**26**) und beträgt bei 650 °C am Ende der Messung in beiden Fällen über 99 % (Tabelle 5.1). Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Verbindungen vollständig aus dem Probengefäß sublimieren, bevor sie zersetzt werden.

Die DSC-Kurven der beiden Verbindungen mit je drei Aufheiz- und Abkühlvorgängen sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Da die Substanzen nach der Synthese und Aufreinigung kristallin vorlagen, lässt sich in beiden Fällen beim ersten Aufheizen ein Schmelzen beobachten. Im Fall von **26** weisen die zwei voneinander getrennten Schmelzpunkte darauf hin, dass sich die Verbindung während der Aufreinigung in unterschiedlichen Kristallmodifikationen angeordnet hat. Beim Abkühlen erstarren die Materialien amorph, d.h. es kommt nicht zu einer Rekristallisation der isotropen Phase. Beim folgenden Aufheizvorgang findet der Glasübergang bei 73 °C (**21**) bzw. 115 °C (**26**) statt, gefolgt von der exothermen Kristallisation und dem erneuten Schmelzen. Bei Verbindung **21** lässt sich dieses Verhalten auch in den folgenden Zyklen reproduzieren. Bei **26** beträgt die Enthalpie der Kristallisation und des Schmelzens beim zweiten Aufheizen mit 26 J/g nur rund ein Drittel der Schmelzenthalpie des ersten Zyklus. Außerdem erhält man nur einen Kristallisations- und Schmelzpeak. Ab dem dritten Aufheizen bleibt die Probe dann komplett amorph, es tritt keine Kristallisation mehr ein und man beobachtet ausschließlich den Glasübergang.

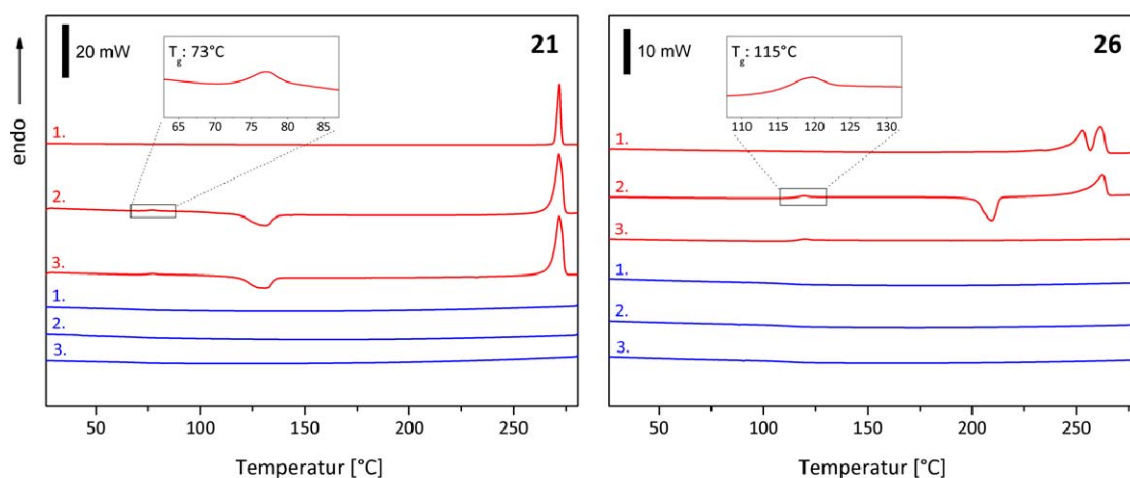


Abbildung 5.8: DSC-Kurven der silylsubstituierten Triazine **21** und **26**. Gezeigt sind jeweils drei Aufheiz- und Abkühlkurven, sowie eine Ausschnittsvergrößerung der zweiten Aufheizkurve zur Veranschaulichung der Glasübergänge (Messbedingungen: Heizrate 10 K/min, N₂).

Im Vergleich zu den Bistriazinen zeigen die hier untersuchten Verbindungen durch die Einführung der Triphenylsilyleinheit und die Asymmetrie der Moleküle eine deutliche Verbesserung des amorphen Verhaltens. Der Anstieg der Glasübergangstemperatur von **21** über **26** zu der Klasse der Bistriazine korreliert mit dem Anstieg des Molekulargewichts und der Molekülgröße der Materialien.^[63]

Die Messdaten aller thermischen Untersuchungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Thermische Daten der silylsubstituierten Phenyl-1,3,5-triazine **21** und **26** aus DSC- und TGA-Messungen: T_g : Glasübergangstemperatur, T_m : Schmelzpunkt, T_{krist} : Kristallisation beim Aufheizen, T_{onset} : Beginn des Massenverlusts (DSC: Heiz-/Kühlrate 10 K/min, N_2 ; TGA: Heizrate 10 K/min, N_2).

	T_g [°C]	T_m [°C]	T_{krist} [°C]	T_{onset} [°C]	Massenverlust bei 650 °C [%]
21	73	272	130	309	100
26	115	253 ^a /262 ^{a,b}	209 ^b	364	99,6

^a beobachtet beim 1. Aufheizen

^b beobachtet beim 2. Aufheizen

Bei der Verwendung in OLEDs sind hohe Glasübergangstemperaturen der Materialien entscheidend für die Lebensdauer des Bauteils, da diese auch von der morphologischen Stabilität der Schichten abhängt. Der Glasübergang von **26** liegt ausreichend hoch über der Betriebstemperatur. Bei Verbindung **21** dagegen liegt er etwas zu niedrig, könnte aber durch eine geeignete Modifikation der Molekülstruktur, z. B. eine Vergrößerung durch tert-Butyl-Substituenten, noch gesteigert werden.

5.3 Optische Eigenschaften

Zur photophysikalischen Charakterisierung wurden die Verbindungen **21** und **26** mittels UV/Vis-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektroskopie analysiert. Absorption und Fluoreszenz wurde jeweils bei Raumtemperatur an 100 %-igen Filmen gemessen. Die Präparation der Filme erfolgte aus 2 Gew.-%-igen THF-Lösungen der Materialien, die durch Spincoating (60 s bei 1000 U/min; 10 s bei 3000 U/min) auf Quarzglas-Objektträgern aufgebracht wurden. Die Phosphoreszenzspektren wurden bei 5 K ebenfalls an 100 %-Filmen, wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben, beim Projektpartner BASF aufgenommen.

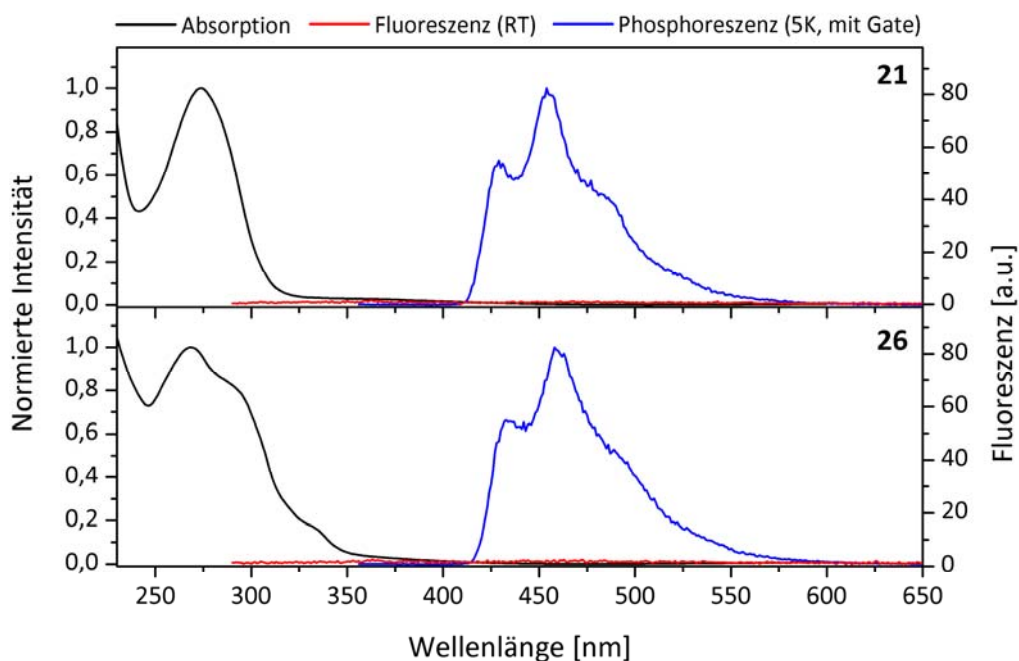


Abbildung 5.9: Photophysikalische Eigenschaften der silylsubstituierten Phenyltriazine **21** und **26**: Absorption (schwarz), Fluoreszenz (rot) und Phosphoreszenz (blau) (Messbedingungen: Absorption und Fluoreszenz: 100 % Film bei Raumtemperatur, Phosphoreszenz: 100 %-Film bei 5 K, gated).

Die Maxima der Absorptionsspektren von **21** und **26** liegen bei ähnlichen Wellenlängen (Tabelle 5.2). Im Gegensatz zu **21** zeigt **26** aber eine breitere Absorptionskurve mit längerwelligen Schultern bis etwa 350 nm, die sich durch ein größeres konjugiertes System durch die Brückeneinheit Dibenzofuran erklären lassen. Die aus den Absorptionskanten der Spektren bestimmten optischen Bandlücken liegen bei 4,0 eV für **21** und 3,54 eV für **26**. Wie die Bistriazine zeigen die silylsubstituierten Phenyltriazine bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz.

Tabelle 5.2: Optische Eigenschaften der silylsubstituierten Phenyltriazine **21** und **26** aus UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie an 100 %-Filmen bei RT und Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektroskopie an 100 %-Filmen bei 5 K ($\lambda_{\text{Abs.,max}}$: Absorptionsmaxima, λ_{AK} : Absorptionskante, $\Delta E(S_0-S_1)$: optische Bandlücke, $\lambda_{\text{Ph.,max1}}$: höchstenergetisches Maximum der Phosphoreszenz, $\Delta E(T_1-S_0)$: Triplett-Bandlücke).

	$\lambda_{\text{Abs.,max}}$ [nm]	λ_{AK} [nm]	$\Delta E(S_0-S_1)$ [eV]	$\lambda_{\text{Ph.,max1}}$ [nm]	$\Delta E(T_1-S_0)$ [eV]
21	274	310	4,0	426	2,91
26	268	350	3,54	427	2,90

Zur Bestimmung der Triplettenergie wird das höchstenergetische Maximum des Phosphoreszenzspektrums herangezogen. Dies entspricht bei beiden untersuchten Verbindungen jeweils dem 0-0-Übergang der Phosphoreszenz und liegt für **21** bei

426 nm (2,91 eV) bzw. 427 nm (2,90 eV) für **26**. Trotz der unterschiedlichen optischen Bandlücke ist die Triplettenergie also nahezu identisch. Das globale Maximum der Spektren ist jeweils dem 0-1-Übergang zuzuordnen. Die Triplettenergien der silylsubstituierten sind noch etwas höher als die höchste, die in der Klasse der Bistriazine gemessen wurde (**16**: 2,84 eV). Vergleicht man die beiden Verbindungen mit Dibenzofuranbrücke **26** und **18**, ist neben der Verbesserung der thermischen Eigenschaften auch eine deutliche Anhebung des Tripletteneiveaus um 0,22 eV zu verzeichnen. Die hohen Triplettenergien dieser Substanzklasse ermöglichen auch eine Kombination mit tiefer blauen Emittern.

5.4 Cyclovoltammetrie

Zur Analyse des Reduktionsverhaltens und Bestimmung der Energieniveaus wurden auch die Zielverbindungen dieses Kapitels cyclovoltammetrisch untersucht. Die Cyclovoltammogramme mit je zehn Reduktionszyklen der Verbindungen **21** und **26** sind in Abbildung 5.10 zu sehen.

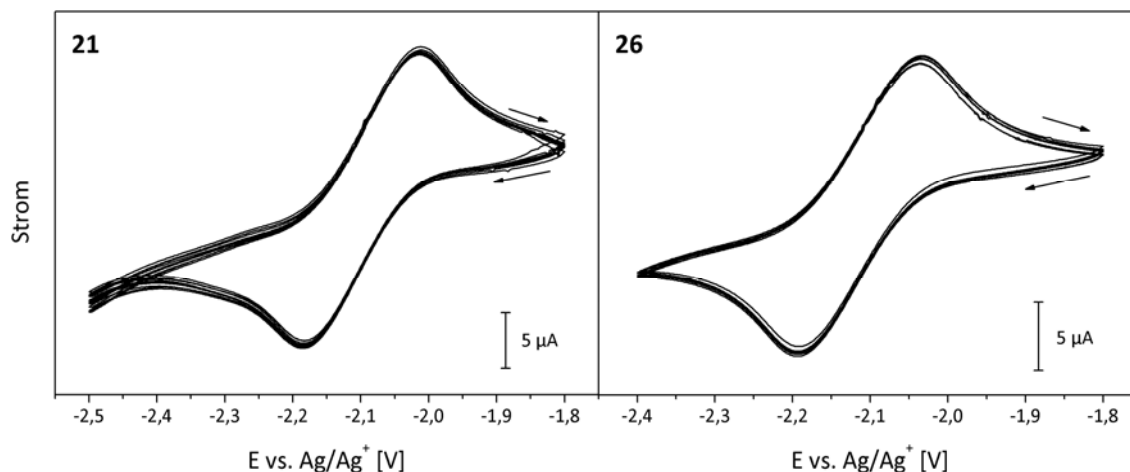


Abbildung 5.10: Cyclovoltammogramme der Reduktion der silylsubstituierten Phenyltriazine **21** und **26** (10 Zyklen in THF mit 0,1 M TBAPF₆, 50 mV/s).

Beide Verbindungen zeigen quasi-reversibles Verhalten in der Reduktion. Die Differenzen der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale liegen zwischen 160 mV und 170 mV. Die hohe Stabilität der Radikalanionen im CV-Experiment deutet darauf hin, dass es sich bei den untersuchten Materialien um stabile Elektronenleiter

handelt. Tabelle 5.3 fasst die CV-Messdaten und die daraus ermittelten Energieniveaus zusammen und vergleicht diese mit den Theoriewerten aus DFT-Rechnungen.

Tabelle 5.3: Halbstufenpotentiale und energetische Niveaus (experimentell und aus theoretischen DFT-Rechnungen) der silylsubstituierten Phenyltriazine **21** und **26** (CV-Messungen in THF mit 0,1 M TBAPF₆ gegen Fc/Fc⁺, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s).

	$E_{1/2}$ vs. Ag/Ag ⁺ [V]	$E_{1/2}$ vs. Fc/Fc ⁺ [V]	LUMO _{exp} [eV]	LUMO _{DFT} ^a [eV]	HOMO _{exp} ^b [eV]	HOMO _{DFT} ^a [eV]
21	-2,10	-2,22	-2,58	-2,38	-6,58	-6,76
26	-2,12	-2,25	-2,55	-2,39	-6,09	-6,53

^a theoretische Werte aus quantenmechanischen DFT-Rechnungen (B3LYP-Funktional; C. Lennartz, BASF)

^b bestimmt aus gemessenem LUMO und optischer Bandlücke

Die experimentell bestimmten LUMO-Werte liegen um etwa 0,2 eV unter den quantenmechanisch berechneten. Das bedeutet, dass die LUMO-Niveaus der silylsubstituierten Phenyltriazine und der Bistriazine im Rahmen der Messungengenauigkeiten nahezu identisch sind. Die Werte der vergleichbaren Bistriazine **15** und **18** aus dem CV-Experiment lagen bei -2,64 bzw. -2,53 eV und stimmten im Gegensatz zu den Silylderivaten gut mit den theoretisch ermittelten Werten überein. Ursprünglich bestand die Annahme, dass durch Weglassen einer Triazinakzeptoreinheit und Ersatz durch einen elektronisch neutralen Substituenten die Akzeptorstärke des Moleküls verringert wird und damit eine Anhebung des LUMO-Niveaus eintritt. Die CV-Messungen zeigen aber, dass dies allein nicht ausreicht und in einem solchen Fall die Anzahl der Triazineinheiten keinen Einfluss hat. Nichtsdestotrotz sind die silylsubstituierten Phenyltriazine durch ihre hohen Triplettenergien für blaue Phosphoreszenz-OLEDs geeignet, sollten aber mit energetisch passenden Emittiermatrix-Systemen kombiniert werden, um zu hohe Injektionsbarrieren zu vermeiden.

Weitere Tests der silylsubstituierten Phenyltriazine als Elektronenleiter und/oder Exzitonen- bzw. Lochblocker in OLED-Bauteilen konnten aufgrund des Projektendes aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

6 Donorsubstituierte Phenyl-1,3,5-Triazine

Alle bisher vorgestellten Triazinmaterialien waren ausschließlich reine Elektronenleiter. Da Lochinjektion und -transport aufgrund des sehr niedrigen HOMO-Niveaus hier kaum möglich ist, sind diese Triazine als alleinige Matrixmaterialien weniger geeignet. Um einen ausbalancierten Ladungstransport und eine breite Rekombinationszone in der OLED zu erhalten, werden oft bipolare Verbindungen als Matrix eingesetzt. Bei der Kombination von Donor- und Akzeptoreinheit ist darauf zu achten, dass diese nicht konjugierend, z. B. über eine meta-Verknüpfung, verbunden werden, um einen Abfall der Triplettenergie zu vermeiden.^[105] Es ist bekannt, dass die Donorsubstitution von 1,3,5-Triazinen z. B. mit Carbazol oder Diphenylamin zu Materialien mit bipolaren Transporteigenschaften und hohen Triplettenergien führt.^[103,104,151] Allerdings liegt bei diesen Verbindungen das Ionisierungspotential mit ca. 6 eV für eine gute Lochinjektion immer noch zu niedrig, was u. a. dazu führt, dass die Einsatzspannung hoch ist und die Rekombinationszone nahe am Lochleiter liegt. Rothmann et al. konnten durch die Verwendung zweier Carbazol- und eines Phenoxy-carbazolsubstituenten am Triazin einen ausbalancierten Ladungstransport durch die Aufteilung der Transportprozesse auf verschiedene Teile im Molekül unter Beibehaltung einer hohen Triplettenergie erreichen.^[152]

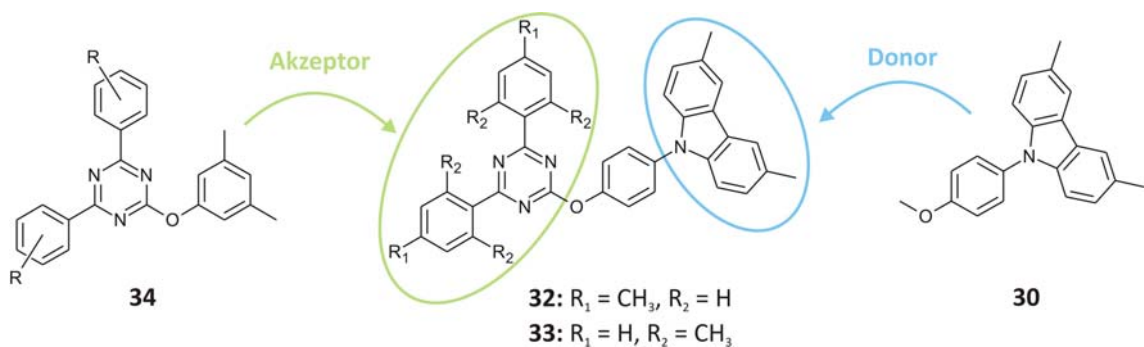


Abbildung 6.1: Bipolares Matrixmaterial durch Kombination von Phenyltriazin und Phenoxy-carbazol als Akzeptor- und Donoreinheit.

Dieses Konzept soll im Rahmen dieser Arbeit auch auf die Materialklasse der phenylsubstituierten Triazine übertragen werden. Neben zwei Phenylsubstituenten

trägt der Triazinring zusätzlich den Phenoxy-carbazol-Substituenten, der als Donoreinheit fungiert. Die durch die Kombination von Donor und Akzeptor entstandene Grundstruktur ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Die Methylsubstitution der Phenylringe in ortho-Stellung zum Triazin im Fall von **33** erzwingt deren Herausdrehen aus der Triazinebene um etwa 45°. Normalerweise liegt die Diphenyltriazineinheit annähernd planar vor. Durch die Kombination von elektronenarmen Phenyltriazineinheiten und der elektronenreichen Phenoxy-carbazoleinheit sollen bipolare Matrixmaterialien erhalten werden. Die Etherverbindung verhindert eine Konjugation der beiden Molekülteile zugunsten einer hohen Triplettenergie. Die Trennung von Oxidations- und Reduktionszentren - bzw. des Ladungstransports - soll mittels Cyclovoltammetrie und in DFT-Rechnungen nachgewiesen werden. Außerdem werden die Verbindungen thermisch und optisch auf ihre Eignung als OLED-Material für blaue Phosphoreszenzemitter untersucht.

6.1 Synthese

6.1.1 Synthese der donorsubstituierten Phenyl-1,3,5-Triazine

Für die donorsubstituierten Phenyl-1,3,5-Triazine wurden zunächst die Edukte, zwei verschiedene Diphenyltriazine und der Donorsubstituent Hydroxycarbazol, hergestellt.

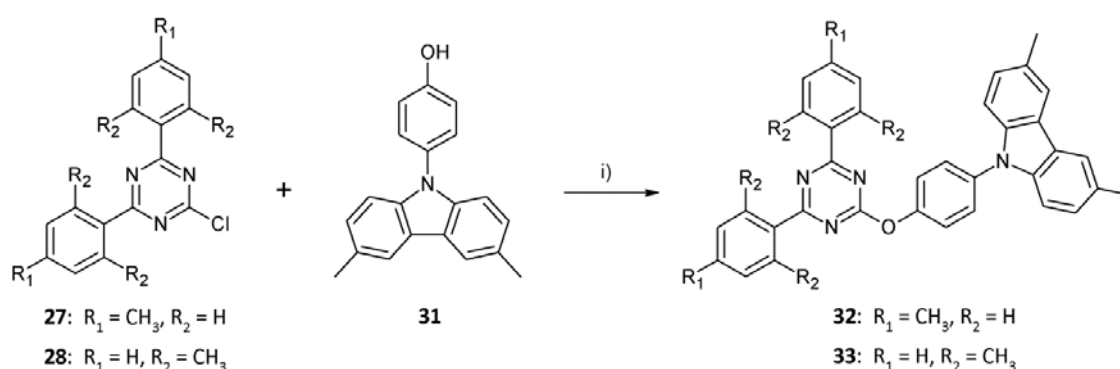


Abbildung 6.2: Synthese der Phenoxy-carbazol-substituierten Phenyltriazine 2-[4-(3,6-Dimethylcarbazol-9-yl)-phenoxy]-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**32**) und 2-[4-(3,6-dimethylcarbazol-9-yl)-phenoxy]-4,6-di-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (**33**). Reaktionsbedingungen: i) NaOH, Wasser, Aceton, 65 °C, RT.

Die Synthesen der beiden Bausteine sind in den nachfolgenden Kapiteln 6.1.2 und 6.1.3 beschrieben. Bei der nukleophilen Substitution des verbliebenen Chlors am

Triazin mit dem Alkoholat des Donors handelt es sich um eine Ethersynthese nach Williamson. Die Alkoholatlösung wurde aus **31** und wässriger NaOH erzeugt. Diese wird danach dem jeweiligen in Aceton gelösten Diphenyltriazin zugetropft.

6.1.2 Synthese der Diphenyltriazin-Bausteine

Die Herstellung der Diphenyltriazin-Bausteine erfolgte durch zweifache Substitution von Cyanursäurechlorid mit dem jeweiligen Phenylsubstituenten in einer Grignardreaktion.^[153] Dafür wurde zunächst das Grignardreagenz aus dem substituierten Phenylbromid und Magnesiumspänen erzeugt. Dabei wird ein Magnesiumatom in die Halogen-Kohlenstoff-Bindung inseriert, wodurch der Kohlenstoff der Grignardverbindung negativ polarisiert wird. Anschließend wird durch den nukleophilen Angriff dieser Verbindung auf ein elektrophiles Kohlenstoffatom des Cyanursäurechlorids die neue C-C-Bindung geknüpft. Durch das Äquivalentverhältnis der Edukte lässt sich die Anzahl der Substituenten des Produkts steuern. Für die zweifach substituierten Triazine ist ein Verhältnis Cyanursäurechlorid/Phenylbromid von 1/3 nötig.

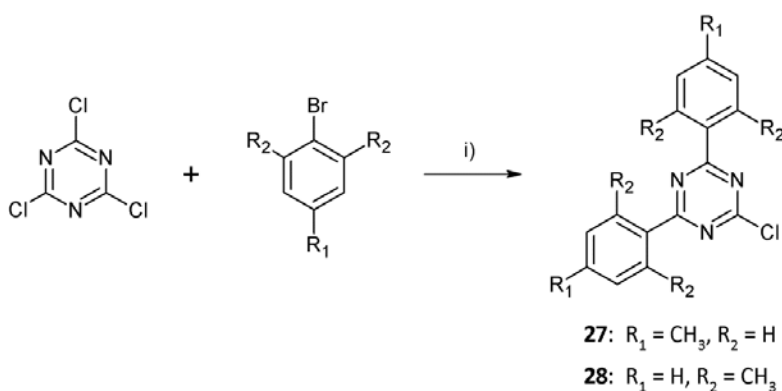


Abbildung 6.3: Synthese von 2-Chlor-4,6-di(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**27**) und 2-Chlor-4,6-di(2,6-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (**28**) durch zweifache Substitution von Cyanursäurechlorid in einer Grignardreaktion. Reaktionsbedingungen: i) Mg-Späne, THF (abs.), 1. Rückfluss, 1,5 h (Herstellung des Grignardreagenz); 2. RT, DC-Kontrolle.

6.1.3 Synthese des Donorsubstituenten

Die Synthese von 3,6-Dimethylcarbazol **29** erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde aus p-Tolylhydrazin und 4-Methylcyclohexanon das 3,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol wie von Rogers et al.^[154] beschrieben hergestellt. Die Synthese von

Carbazolen über Tetrahydrocarbazolverbindungen wurde 1908 erstmals von W. Borsche ausführlich untersucht.^[155]

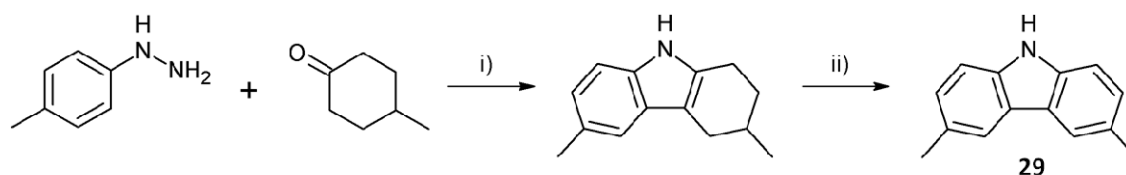


Abbildung 6.4: Synthese von 3,6-Dimethylcarbazol (**29**) über 3,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (Borsche Synthese) und anschließende Dehydrierung mit Palladium auf Aktivkohle. Reaktionsbedingungen: i) Essigsäure, 80 °C, 1 h; ii) 1,2,4-Trimethylbenzol, 100 °C; 10 % Pd auf Aktivkohle, 170 °C, 22 h.

Die Borsche-Synthese ist als ein Spezialfall der Fischer-Indol-Synthese zu betrachten und erfolgt nach dem in Abbildung 6.5 gezeigten Mechanismus.

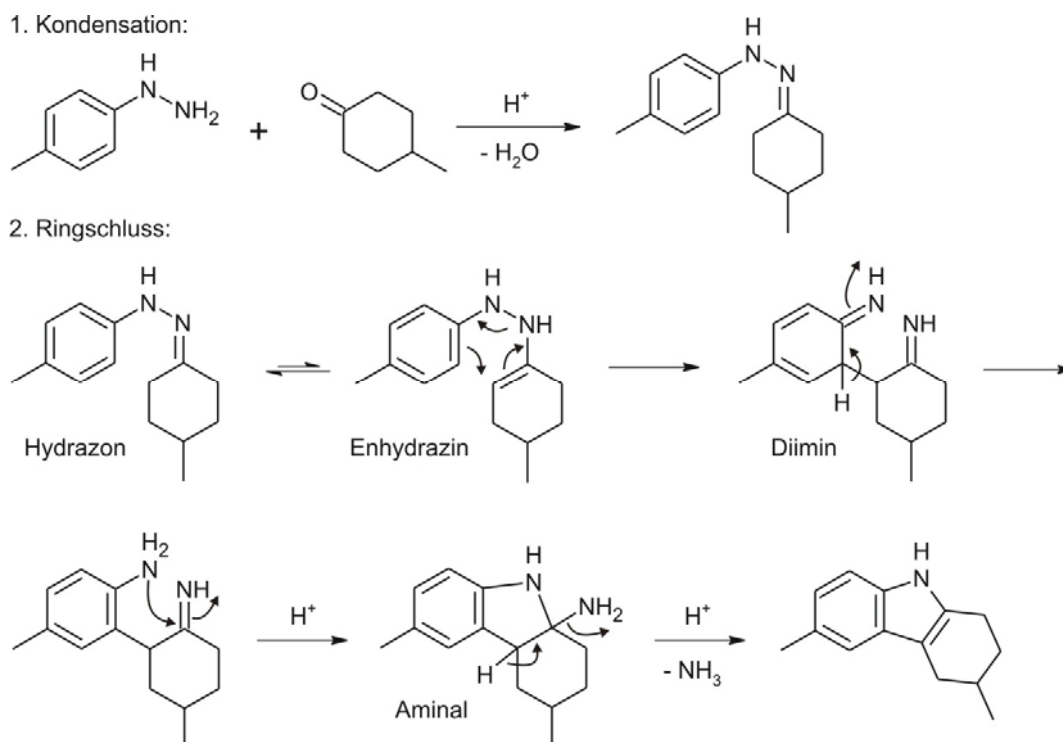


Abbildung 6.5: Mechanismus der Bildung des Dimethyltetrahydrocarbazols (Borsche-Synthese).

Zuerst wird in einer säurekatalysierten Kondensation von Hydrazin und Cyclohexanon unter Wasserabspaltung ein Hydrazone gebildet. Dieses steht im Gleichgewicht mit dem weniger bevorzugten Enhydrazin-Tautomer. Beim Erhitzen wird durch eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung (Diaz-Cope-Umlagerung) ein instabiles, nicht aromatisches Diimin gebildet, das durch die nachfolgende Tautomerisierung seine Aromatizität zurück erhält. Im Folgenden wird durch eine intramolekulare säurekatalysierte

Addition des Amin-Stickstoffs an das Imin der Ring geschlossen. Das erzeugte Aminal wird durch säurekatalysierte Abspaltung von Ammoniak in das Tetrahydrocarbazol überführt. Den zweiten Schritt der Synthese von **29** stellt die Aromatisierung der Tetrahydrocarbazolverbindung dar. Dies geschieht durch Dehydrierung mit einem Palladium-Katalysator auf Aktivkohle nach einer Vorschrift von Horning et al.^[156]

Die Synthese von 9-(4-Methoxyphenyl)-3,6-dimethylcarbazol **30** erfolgt in einer Ullmann-Kupplung von 3,6-Dimethylcarbazol **29** und 4-Iodanisol nach einer Arbeit von Buchwald et al.^[157] mit Kupfer(I)-iodid als Katalysator. Desweiteren wird für diese Reaktion eine Base (K_3PO_4) und ein Ligand (trans-1,2-Diaminocyclohexan) benötigt.

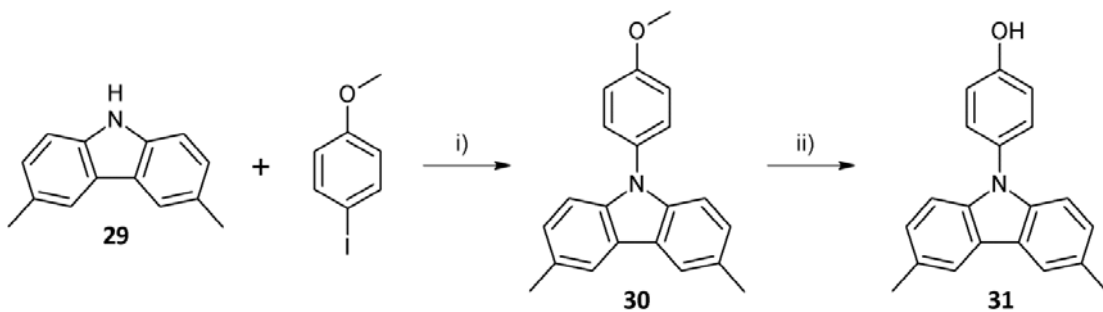


Abbildung 6.6: Ullmann-Kupplung von 3,6-Dimethylcarbazol und Iodanisol zu 9-(4-Methoxyphenyl)-3,6-dimethylcarbazol (**30**) und Demethylierung des Methylethers mit Bortribromid zu 9-(4-Hydroxyphenyl)-3,6-dimethylcarbazol. Reaktionsbedingungen: i) CuI , K_3PO_4 , trans-1,2-Diaminocyclohexan, 1,4-Dioxan, Rückfluss, 22 h; ii) BBr_3 , CH_2Cl_2 , RT, über Nacht.

Der Katalysezyklus der Ullmann-Reaktion ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Als erstes wird das Kupfer(I) unter Basenkatalyse an das Nukleophil **29** addiert. Durch oxidative Addition des Arylhalogenids entsteht ein Kupfer(III)-Komplex, aus dem anschließend das Produkt **30** reaktiv eliminiert wird. Die Reaktivität der Reaktion ist abhängig von der Wahl der Base und des Liganden.

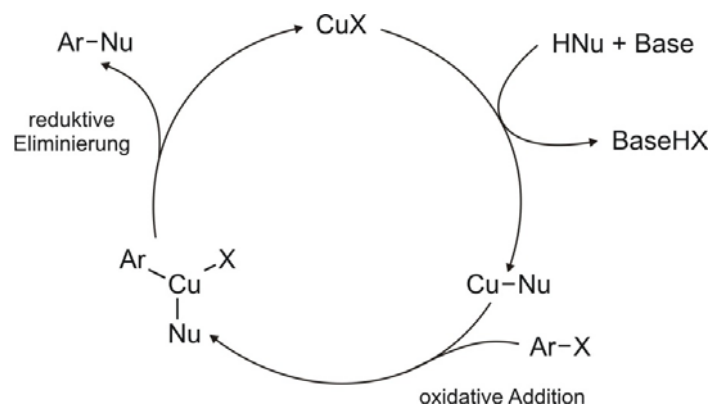


Abbildung 6.7: Katalysezyklus der Ullmann-Reaktion.

Die letzte Stufe in der Synthese des Donorsubstituenten **31** ist die Demethylierung des Aryl-Methyl-Ethers **30** mit Bortribromid, um eine Hydroxyfunktionalität zu erhalten.^[158]

Bortribromid bildet dabei zunächst mit dem Ethersauerstoff einen Komplex, der anschließend zu Methylbromid und einer Boralkoholatverbindung gespalten wird. Bei der wässrigen Aufarbeitung entsteht durch Hydrolyse das Produkt **31** sowie Borsäure und Bromwasserstoff.

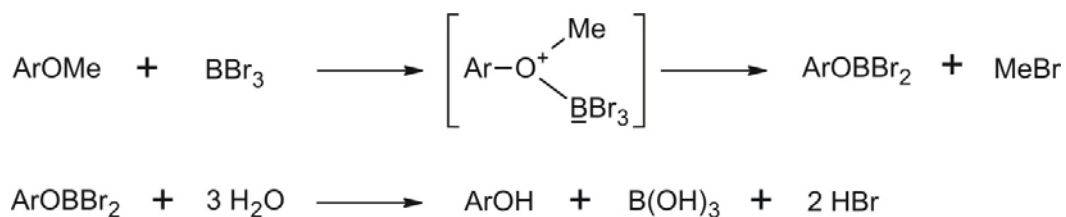


Abbildung 6.8: Etherspaltung mit Bortribromid.

6.1.4 Synthese von 2-(3,5-Dimethylphenoxy)-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin

Die Herstellung von **34** als Referenzverbindung ohne Donorsubstituent erfolgte - wie in 6.1.1 beschrieben - in einer Williamson Ethersynthese durch Umsetzung von **27** mit dem Alkoholat von 3,5-Dimethylphenol.

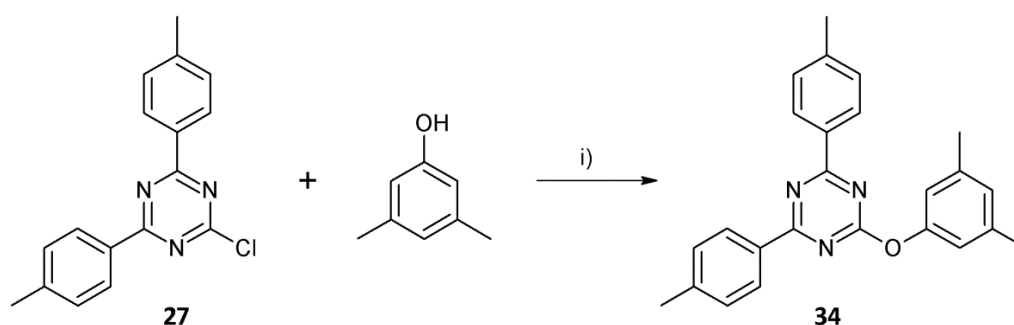


Abbildung 6.9: Synthese der phoxysubstituierten Triazinverbindung 2-(3,5-Dimethylphenoxy)-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin **34** ohne Donoreinheit; Reaktionsbedingungen: i) NaOH, Wasser, Aceton, 65 °C, RT.

6.2 Thermische Eigenschaften

Zur thermischen Charakterisierung wurden von den Verbindungen **32** und **33** TGA- und DSC-Messungen unter Standardbedingungen (Heiz-/Kühlrate 10 K/min, N₂), wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Thermische Daten der donorsubstituierten Phenyltriazine **32** und **33** aus DSC- und TGA-Messungen: T_g: Glasübergangstemperatur, T_m: Schmelzpunkt, T_{onset}: Beginn des Massenverlusts (DSC: Heiz-/Kühlrate 10 K/min, N₂; TGA: Heizrate 10 K/min, N₂).

	T _g [°C]	T _m [°C]	T _{onset} [°C]	Massenverlust bei 650 °C [%]
32	90	205 ^a	324	74,7
33	80	--	299	80,2

^a beobachtet beim 1. Aufheizen

Beide untersuchten Verbindungen zeigen in der thermogravimetrischen Analyse eine hohe thermische Stabilität bis mind. 300 °C. Die großen Massenverluste sind typisch für einen Sublimationsvorgang während des Aufheizens. In der DSC-Messung verhalten sich beide Substanzen nach dem ersten Aufheizen in allen weiteren Messzyklen vollständig amorph mit einem Glasübergang von 90 °C (**32**) bzw. 80 °C (**33**).

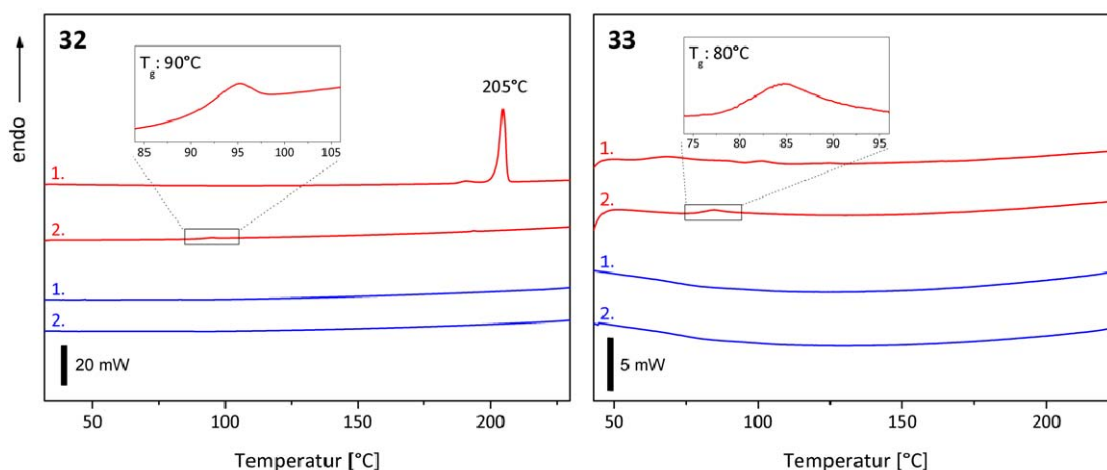


Abbildung 6.10: DSC-Kurven der Phenoxy-carbazol-substituierten Phenyltriazine **32** und **33**. Gezeigt sind jeweils die erste und zweite Aufheiz- und Abkühlkurve, sowie eine Ausschnittsvergrößerung der zweiten Aufheizkurve zur Veranschaulichung der Glasübergänge (Messbedingungen: Heizrate 10 K/min, N₂).

Da Verbindung **32** nach der Aufarbeitung als kristalliner Feststoff erhalten wird, erscheint beim erstmaligen Aufheizen ein Schmelzpeak bei 205 °C. **33** hat aufgrund der Verdrillung der Phenylringe, die durch die Methylgruppen in ortho-Stellung zum Triazin erzwungen wird, eine geringere Kristallisationsneigung als **32** und zeigt auch beim ersten Aufheizen keinen Schmelzvorgang, da es nach der Aufarbeitung direkt als transparentes Glas erhalten wird.

Die Glasübergangstemperaturen beider Substanzen liegen noch knapp im Bereich der möglichen Betriebstemperaturen einer organischen Leuchtdiode.^[159,160] Es sollte aber aufgrund des ausgeprägten amorphen Charakters der Materialien kaum eine Gefahr der Kristallisation während des Betriebs der OLED bestehen.

6.3 Optische Eigenschaften

Zur photophysikalischen Charakterisierung der beiden potentiellen Matrixmaterialien wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Abbildung 6.11 zeigt die Absorptionskurven von 100 %-Filmen der Verbindungen **32** und **33**. Daneben wurden zusätzlich die Donoreinheit Phenoxy-carbazol (**30**) und 2-(3,5-Dimethylphenoxy)-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**34**), das dem Triazinteil von **32** entspricht, vermessen. Das Spektrum von **32** entspricht im Wesentlichen einer Addition der beiden Molekülteile. Die längerwelligen Anteile der Absorption oberhalb von 320 nm werden ausschließlich von der Donoreinheit bestimmt. Da **33** die gleiche Donoreinheit besitzt, ist das Absorptionsverhalten der beiden donorsubstituierten Phenyltriazine in diesem Bereich nahezu identisch. Aus demselben Grund sind auch die optischen Bandlücken, bestimmt aus den Absorptionskanten, mit 3,38 eV ($\lambda_{AK} = 367$ nm) für **32** und 3,41 eV ($\lambda_{AK} = 364$ nm) für **33** sehr ähnlich. Die Absorption von **33** entspricht bereits oberhalb von etwa 290 nm nur dem Donorteil, da hier die Triazineinheit aufgrund der niedrigeren Konjugation, die durch die herausgedrehten *o,o*-disubstituierten Phenylringe bedingt ist, erst bei geringeren Wellenlängen absorbiert.

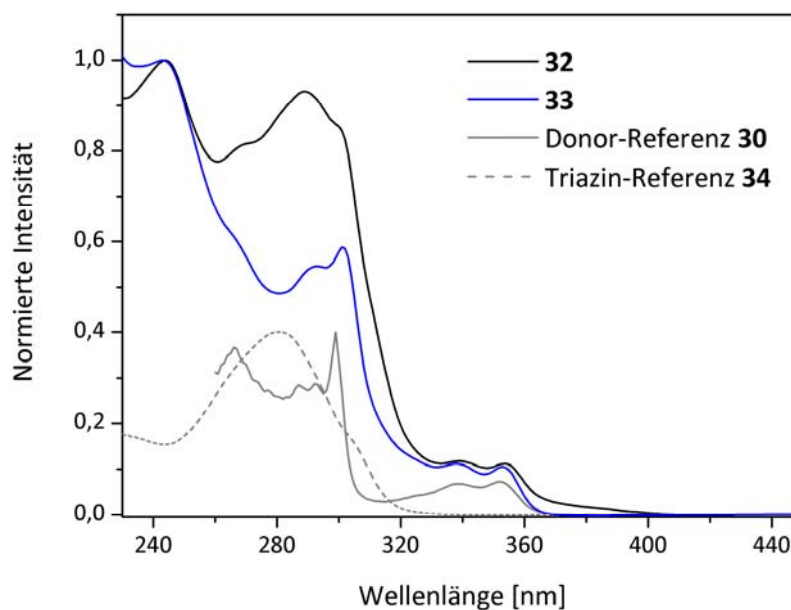


Abbildung 6.11: Absorption der donorsubstituierten Phenyltriazine **32** und **33**, sowie der Phenoxy-carbazoleinheit **30** und der p-Methylphenyltriazin-Referenz **34**. (Filme auf Quarzglas, Präparation: 2 Gew.-% THF-Lösung, Spincoating: 60 s bei 1000 U/min; 10 s bei 3000 U/min)

Zur Untersuchung der Fluoreszenz wurden auch hier zunächst die dem Donor- und Akzeptorteil entsprechenden Referenzverbindungen vermessen. Das Phenyltriazin **34** zeigt bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz, sondern geht strahlungslos in den Grundzustand über. Gleiches Verhalten wurde auch bei den Triazinen der beiden vorherigen Kapitel beobachtet. Die Fluoreszenz der reinen Donorverbindung Phenoxy-carbazol (**30**) in Cyclohexanlösung (blaue Kurve in Abbildung 6.12) besitzt eine strukturierte Kurvenform mit einem absoluten Maximum bei 365 nm, das dem 0-0-Übergang entspricht. Im Gegensatz dazu zeigen die Substanzen **32** und **33** im 100 %-Film eine sehr breite und unstrukturierte Emission mit einem Maximum bei etwa 450 nm (schwarze Kurven). Die Form der Spektren und die Rotverschiebung im Vergleich zu **30** deuten darauf hin, dass es sich um Excimer-Fluoreszenz handelt. Excimere erstrecken sich über zwei identische Chromophore und sind nur im angeregten Zustand stabil. Im Grundzustand haben die Chromophore eine abstoßende Wirkung zueinander.^[161] Es ist bekannt, dass Carbazole dazu neigen, Excimere zu bilden.^[162,163] Tani et al. haben anhand von Carbazolophanen als Modellverbindungen zwei mögliche Excimertypen, die sich in ihrer räumlichen Anordnung unterscheiden, untersucht.^[164] Überlappen die Carbazole nur teilweise über einen Phenylring, liegt das Maximum der breiten unstrukturierten Emission bei 405 nm. Die zweite Möglichkeit stellt die sandwichartige, deckungsgleiche Überlappung der Carbazole mit einem

Fluoreszenzmaximum bei 457 nm dar. Die hierzu sehr ähnlichen Emissionen von **32** und **33** ($\lambda_{\text{max}} \sim 450$ nm) weisen darauf hin, dass die Carbazolexcimere in Sandwich-Geometrie vorliegen.

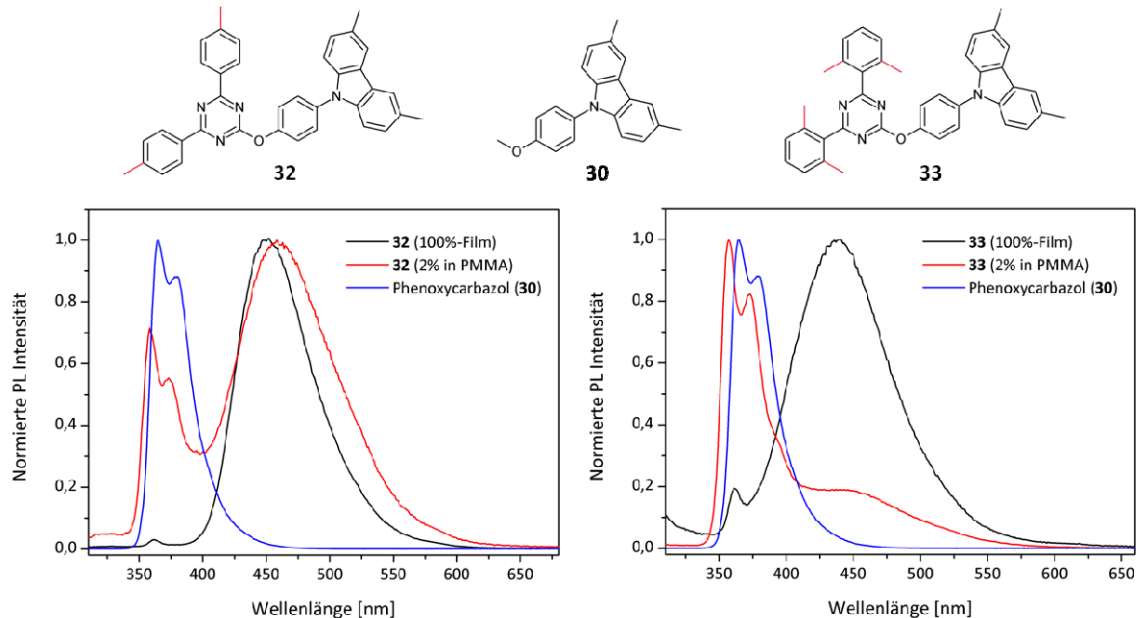


Abbildung 6.12: Photolumineszenz der donorsubstituierten Phenyltriazine (100 %-Film und 2 % in PMMA) und der Donoreinheit Phenoxycarbazol als Referenz (10^{-5} M Lösung in Cyclohexan) bei Raumtemperatur. (Filme von **32** und **33** auf Quarzglas, Präparation: 2 wt-% THF-Lösung, Spincoating: 60 s bei 1000 U/min; 10 s bei 3000 U/min)

Der Peak mit geringer Intensität zwischen 350 nm und 370 nm zeigt, dass im 100 %-Film in beiden Fällen zum kleinen Teil auch die Fluoreszenz einzelner Moleküle beobachtet wird. Als weiterer Nachweis des Vorhandenseins von Excimeren wurden die Substanzen durch Einbetten in PMMA verdünnt (rote Kurven). Durch die Verringerung der Konzentration nimmt die Zahl der Excimere ab, was zu einer Veränderung der Emissionsanteile von Monomer und Excimer führt. Für Verbindung **32** wächst im 2 %-Film der Monomeranteil, die Emission des Excimers überwiegt aber noch immer. Bei **33** dagegen ist diese sehr stark verringert, und die strukturierte Emission des Monomers dominiert. Dieses Verhalten kann auf die aus der Ebene herausgedrehten *o,o*-disubstituierten Phenylringe des Triazins von **33** zurückgeführt werden, die das Molekül insgesamt sperriger machen und die Bildung von Excimeren im Vergleich zu **32**, dessen Triazineinheit annähernd planar vorliegt, erschweren. Bei der Referenzverbindung **30** treten aufgrund der großen Verdünnung in Lösung keine Excimere auf. Insgesamt entspricht die Emission der Monomere der von

Phenoxy-carbazol, sie ist aber wegen des Triazinteils, der einen starken Elektronenakzeptor darstellt, um 7 nm leicht blauverschoben.

Um die Eignung als Matrixmaterial zu überprüfen, wurden Quanteneffizienzmessungen an Kombinationen der Verbindungen **32** und **33** mit zwei verschiedenen Emittern (BASF-Hellblau: $E_T = 2,61$ eV; Ir(dbfmi): $E_T = 2,79$ eV) beim Projektpartner BASF (G. Wagenblast) durchgeführt. Dafür wurden Filme der donorsubstituierten Phenyltriazine, dotiert mit 8 % des Emitters, hergestellt. In allen Fällen wurden relativ geringe Quantenaubeuten erhalten. Für den hellblauen Emitter in der Matrix **32** liegt die Effizienz mit nur 11 % am niedrigsten, in Kombination mit **33** liegt sie bei 34 %. Die Systeme mit dem tiefblauen Emitter Ir(dbfmi) zeigen ähnliche Quanteneffizienzen von 30 % (**32**) bzw. 24 % (**33**). Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, dass auch im angeregten Triplettzustand Carbazolexcimere vorliegen.^[164,165] Ist dieser Zustand unterhalb des Triplett-niveaus des Emitters lokalisiert, können Triplettexcitonen darüber strahlungslos verloren gehen; es kommt zu einer (teilweisen) Löschung der Photolumineszenz des Emitters. Eine genauere Untersuchung und Nachweis der Triplettexcimere sind in phosphoreszenzspektroskopischen Messungen bei tiefen Temperaturen an reinen und verdünnten Filmen möglich.

6.4 Cyclovoltammetrie

Zur Untersuchung des Oxidations- und Reduktionsverhaltens der donorsubstituierten Phenyltriazine und der beiden Referenzverbindungen wurden cyclovoltammetrische Messungen in Dichlormethan (Oxidation) und THF (Reduktion) durchgeführt. Ferrocen/Ferrocenium diente jeweils als interner Standard zur Bestimmung der Energieniveaus. Im Multizyklus-Experiment zeigen beide Verbindungen quasireversibles Oxidations- und Reduktionsverhalten (Abbildung 6.13). Aufgrund der Analogie zum Ladungstransport lässt dies auf deren Stabilität unter dem Einfluss von Elektronen und Löchern schließen. Die Ergebnisse aller CV-Messungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Halbstufenpotentiale vs. Fc/Fc^+ und energetische Niveaus der donorsubstituierten Phenyltriazine **32** und **33**, sowie der Donor- und Triazinreferenzverbindung **30** und **34** (Messbedingungen: Reduktionen in THF, Oxidationen in CH_2Cl_2 , jeweils mit 0,1 M TBAPF_6 gegen Fc/Fc^+ , Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s).

	30	34	32	33
$E_{1/2}$ (Ox) vs. Fc/Fc^+ [V]	0,70		0,76	0,78
$E_{1/2}$ (Red) vs. Fc/Fc^+ [V]		-2,31	-2,26	-2,48
HOMO [eV]	-5,50	-6,21 ^a	-5,56	-5,58
LUMO [eV]	-2,08 ^a	-2,49	-2,54	-2,32

^a bestimmt aus gemessenem HOMO bzw. LUMO und optischer Bandlücke (**30**: 3,42 eV; **34**: 3,90 eV)

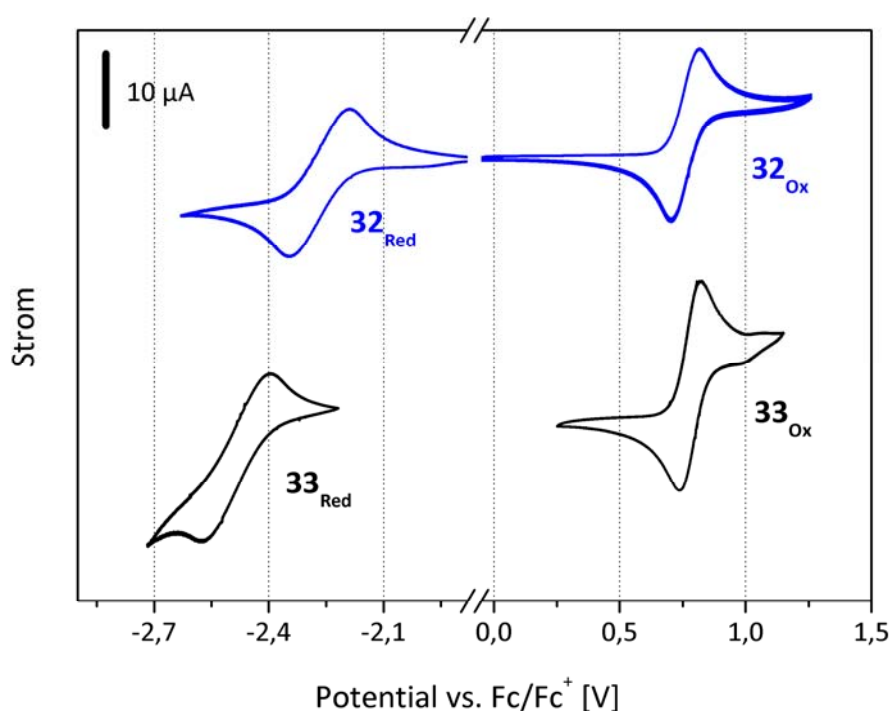


Abbildung 6.13: Cyclovoltammogramme von Reduktion und Oxidation der donorsubstituierten Phenyltriazine **32** und **33** (jeweils 5 Zyklen in THF (Reduktion) bzw. CH_2Cl_2 (Oxidation) mit 0,1 M TBAPF_6 , 50 mV/s).

Die Halbstufenpotentiale von **32** und **33** in Relation zum internen Standard Ferrocen liegen beinahe identisch bei 0,76 V bzw. 0,78 V. Dies entspricht einem Ionisationspotential (IP) der Verbindungen von 5,56 eV bzw. 5,58 eV. Das sehr ähnliche Oxidationsverhalten der Donor-Referenz Phenoxycarbazol (**30**) deutet darauf hin, dass die Oxidation ausschließlich der Donoreinheit zugeschrieben werden kann. Der Vergleich von **32** mit den beiden Referenzverbindungen **30** und **34** ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Durch die Analogie zur Triazinreferenz **34** lässt sich die Reduktion von **32** dem Triazinteil des Moleküls zuordnen. Das Halbstufenpotential von -2,26 V vs.

Fc/Fc^+ entspricht einer Elektronenaffinität (EA) von 2,54 eV. Die herausgedrehten Phenylringe der Triazineinheit von Verbindung **33** resultieren in einem kleineren konjugierten System, was dazu führt, dass die Reduktion erst bei höherem Potential stattfindet ($E_{1/2}$ vs. Fc/Fc^+ : -2,48 V; EA: 2,32 eV). Die CV-Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass der Ladungstransport auf unterschiedlichen, voneinander getrennten Molekülteilen stattfindet.

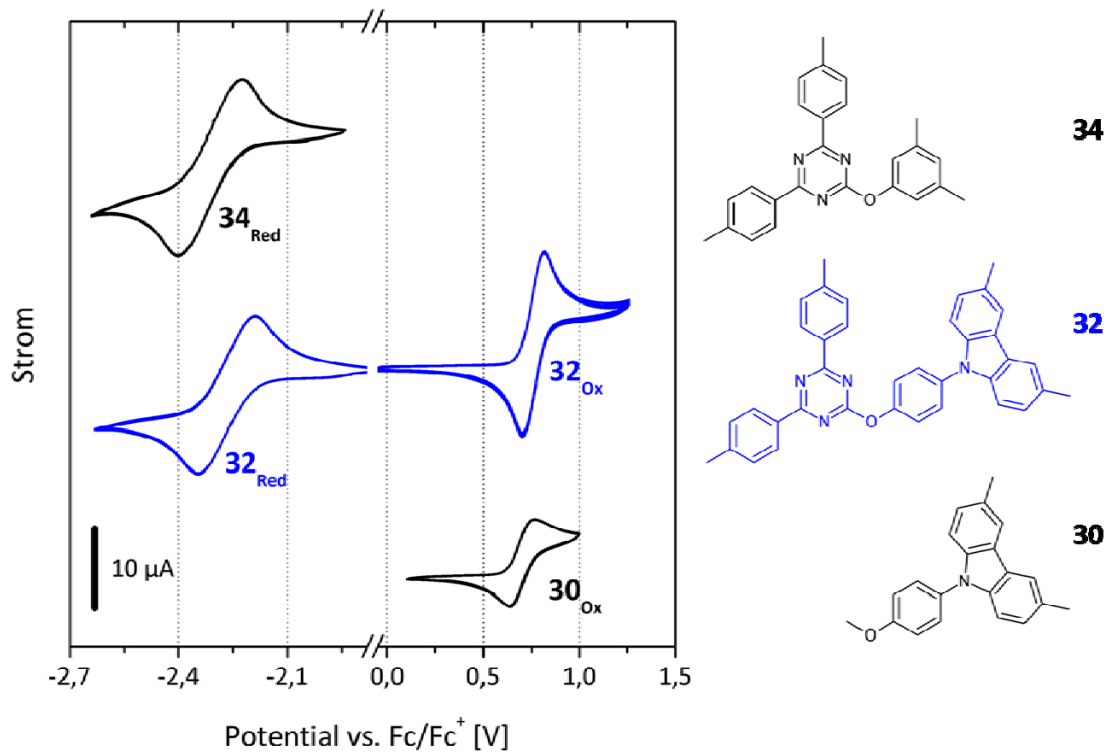


Abbildung 6.14: Potential-Strom-Verläufe der Reduktion und Oxidation von **32** im Vergleich zur Reduktion von **34** und Oxidation von **30**. (jeweils 5 Zyklen in THF (Reduktion) bzw. CH_2Cl_2 (Oxidation) mit 0,1 M TBAPF₆, 50 mV/s)

Untermauert wird dies zusätzlich von den DFT-Rechnungen zur Elektronendichteverteilung in HOMO und LUMO der donorsubstituierten Phenyltriazine. Die Visualisierung dieser Verteilung in Abbildung 6.15 zeigt deutlich, dass das HOMO ausschließlich auf den Phenoxy-carbazolteil und das LUMO ausschließlich auf den Triazinteil beschränkt sind. Der Transport von Löchern und Elektronen in diesen bipolaren Materialien findet also vollständig voneinander getrennt statt.

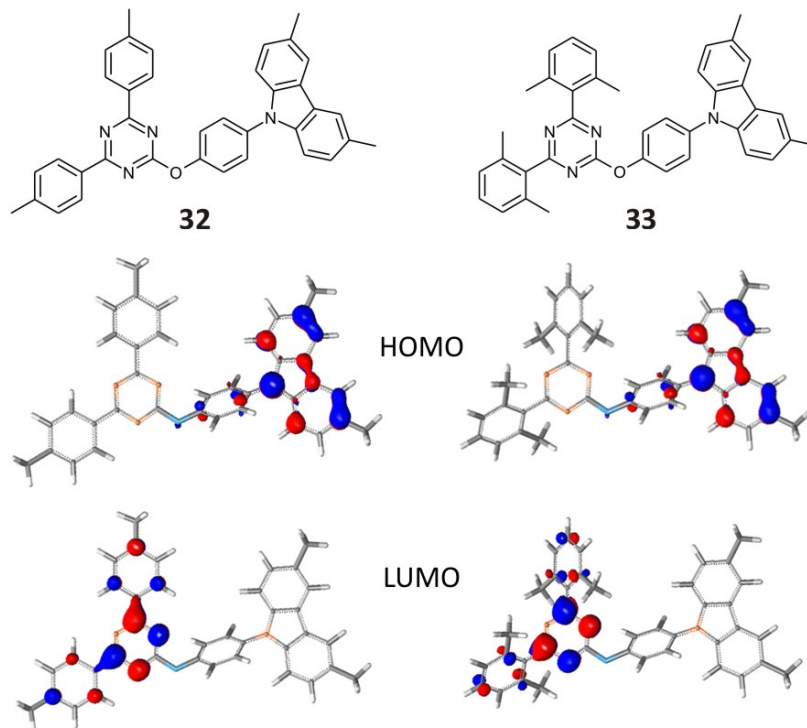


Abbildung 6.15: Visualisierte Elektronendichteverteilung von HOMO und LUMO der donorsubstituierten Phenyltriazine **32** und **33** aus DFT-Rechnungen (C. Lennartz, BASF).

Da die untersuchten Verbindungen selbst hellblaue Emitter quenchen, wurde von weiterführenden Tests mit **32** und **33** als Matrixmaterial in organischen Leuchtdioden abgesehen. Um die Materialklasse der donorsubstituierten Phenyltriazine als Matrixmaterialien für OLEDs nutzbar zu machen, könnte die Bildung von Excimeren im angeregten Zustand durch Modifikation der Struktur unterdrückt werden, sodass ein Quenchen der Emitter verhindert wird. Dies könnte etwa durch einen Austausch der Methylsubstituenten in 3- und 6-Position des Carbazols mit raumerfüllenderen Gruppen, wie z. B. tert-Butyl, geschehen, so dass eine Überlappung sterisch nicht mehr möglich ist.

7 Aryltriazine in organischen Leuchtdioden

Zum Abschluss des Materialscreenings steht immer der Test der aussichtsreichsten Kandidaten der bisherigen Untersuchungen in OLEDs mit Phosphoreszenzfarbstoffen. Aus der Materialklasse der Bistriazine (Kapitel 4) erfüllt Verbindung **16** die Voraussetzungen für die Verwendung in blauen PHOLEDs am besten. **16** wurde zum einen als reiner Elektronenleiter (7.2) und zum anderen als Loch- und Exzitonenblocker (7.3) in Kombination mit unterschiedlichen blauen Phosphoreszenzemittern getestet. Zusätzlich wurde die Bistriazin-Referenzverbindung BTB (**3**) als Elektronenleiter und elektronenleitende Matrix in einen OLED-Aufbau mit orangem Phosphoreszenzemitter integriert (7.1). Eine Untersuchung der silylsubstituierten Phenyltriazine (Kapitel 5) in blauen Phosphoreszenz-OLEDs konnte aus zeitlichen Gründen aufgrund des Projektabschlusses nicht mehr realisiert werden.

Die Herstellung und Charakterisierung der verschiedenen Bauteile wurde jeweils von Projektpartnern durchgeführt. BTB wurde von Hassan Gargouri an der TU Braunschweig (Institut für Hochfrequenztechnik) untersucht. Die vorgestellten Devices wurden von Christian Schildknecht und Soichi Watanabe bei der BASF SE gebaut und vermessen.

7.1 BTB als Matrix und Elektronenleiter für den orange-roten Emitter ADS076

Für die Untersuchung von **3** (BTB) hinsichtlich seiner Eignung als Elektronentransportmaterial und elektronenleitende Matrix wurde der orange-rote Emitter Iridium(III)bis-(2-methyldibenzo-[f,h]-quinoxalin)(acetylacetonat) (ADS 076)^[166] gewählt. Der verwendete Schichtaufbau wurde mit α -NPD als Lochleiter und TPBI als Elektronenleiter an der TU Braunschweig für diesen Emitter optimiert. Die Emissionsschicht bestand dabei aus zwei verschiedenen Schichten mit den beiden Transportmaterialien als Matrix, in die jeweils der Emitter ADS 076 eindotiert wurde.

Das Bistriazin **3** wurde als Ersatz für TPBI als Elektronenleiter und Matrix in diesem Aufbau getestet. Der Schichtaufbau der hergestellten Bauteile sowie die Strukturen des Emitters und der verwendeten Transport- und Matrixmaterialien sind in Abbildung 7.1 gezeigt.

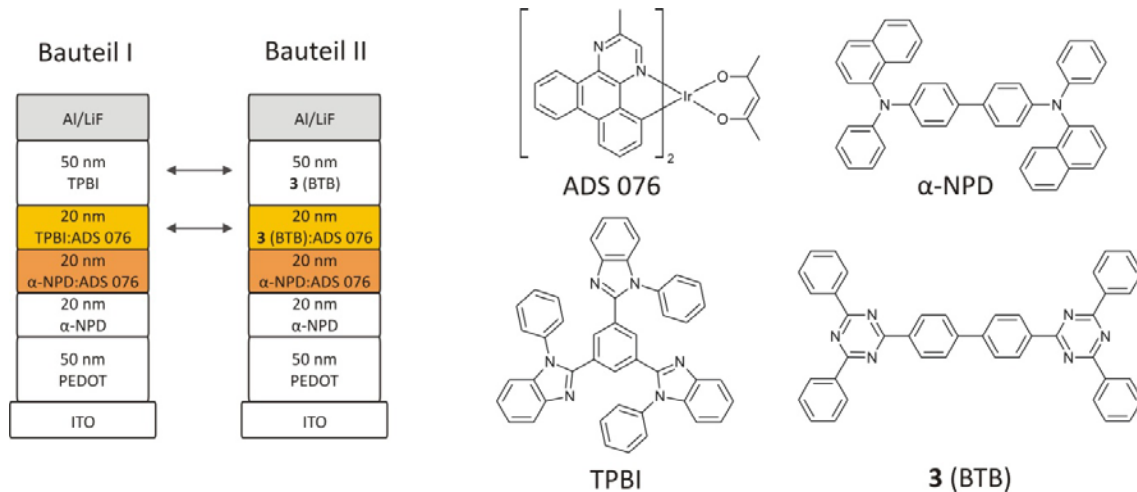


Abbildung 7.1: Links: Aufbau der Bauteile mit TPBI und **3** (BTB) als Elektronenleiter und Matrixmaterial; rechts: Strukturen der verwendeten Materialien.

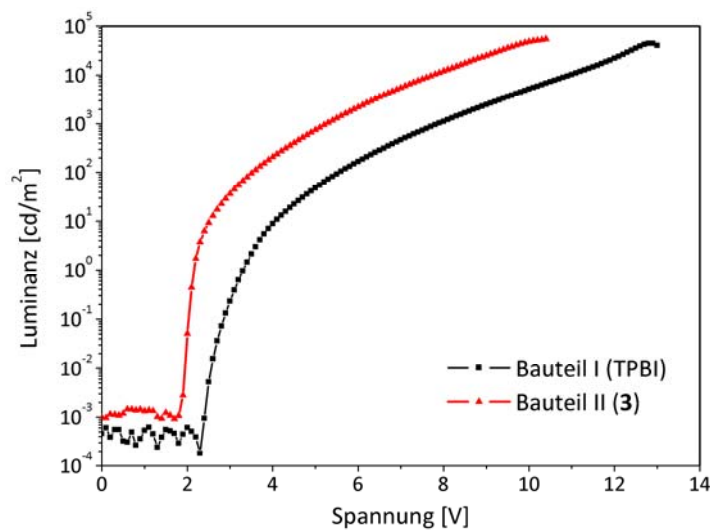


Abbildung 7.2: Luminanz-Spannungs-Charakteristik der Bauteile mit TPBI und **3**.

Die Einsatzspannung beider Bauteile liegt in etwa bei 2 V. Aus der Luminanz-Spannungs-Charakteristik wird deutlich, dass für das Bauteil mit **3** bei gleicher Spannung immer größere Helligkeiten erzielt werden als mit TPBI. Abbildung 7.3 zeigt den photometrischen Wirkungsgrad und die externe Quanteneffizienz in Abhängigkeit der Luminanz. Die Effizienzmaxima liegen für beide OLEDs nahe der Einsatzspannung bei geringen Helligkeiten. Vergleicht man die einzelnen Effizienzen bei 1000 cd/m^2

(Tabelle 7.1), wird durch die Verwendung von **3** gegenüber TPBI eine deutliche Effizienzsteigerung erreicht.

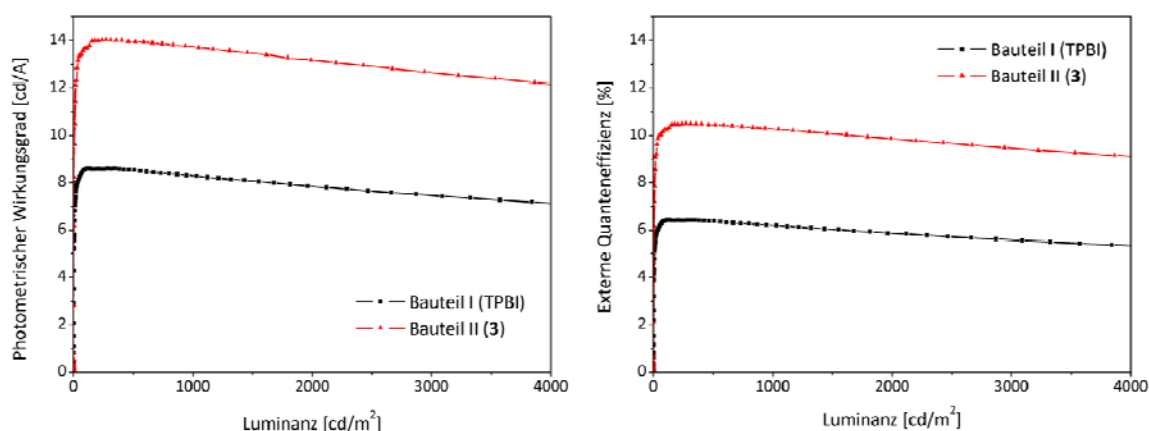


Abbildung 7.3: Photometrischer Wirkungsgrad (links) und Externe Quanteneffizienz (rechts) der OLEDs mit TPBI und BTB (**3**)

Tabelle 7.1: Effizienzen der Bauteile mit TPBI und BTB (**3**) als Matrix und Elektronenleiter bei 1000 cd/m^2 .

	Photometrischer Wirkungsgrad [cd/A]	Luminanz-wirkungsgrad [lm/W]	Externe Quanteneffizienz [%]
Bauteil I (TPBI)	8	3	6
Bauteil II (3)	14	8	10

Desweiteren wurde die Lebensdauer der Bauteile untersucht. Dafür wird die Veränderung der Helligkeit, ausgehend von 1000 cd/m^2 als Startwert, bei konstanter Stromdichte über die Zeit aufgezeichnet. Die Lebensdauer entspricht der Zeitspanne, nach der die Leuchtdichte 50 % des Ausgangswerts erreicht hat. Das Bauteil mit TPBI erreicht diesen Wert innerhalb von etwa 155 Stunden. Dagegen zeigt das Device mit **3** als Matrix und Elektronenleiter eine wesentlich langsamere Degradation und liegt nach derselben Zeit immer noch bei 85 % der Startleuchtdichte. Nach einer Extrapolation der Messwerte aus den ersten 200 Stunden liegt die erwartete Lebensdauer von **3** bei etwa 1300 Stunden.

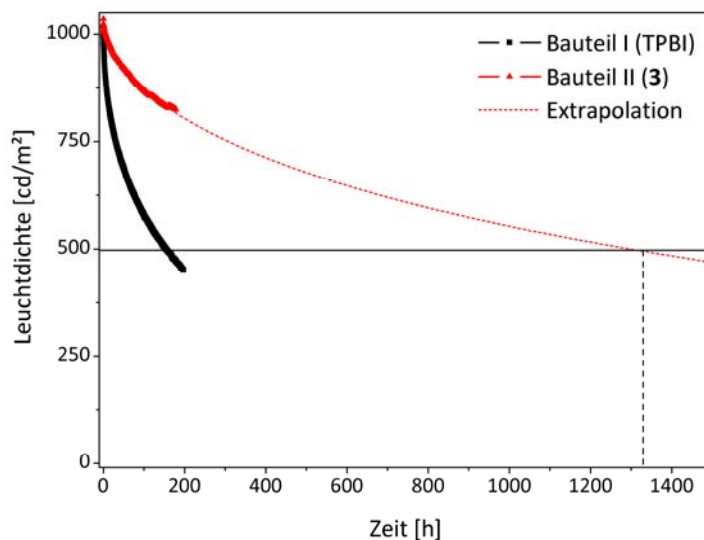


Abbildung 7.4: Messung und Extrapolation der Lebensdauer der OLEDs mit einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 .

Die Ergebnisse bestätigen die Stabilität von Bistriazinen unter dem Einfluss von Elektronen und zeigen das Potential dieser Verbindungsklasse für den Einsatz in OLEDs. Für blaue OLEDs wäre die Triplettenergie des hier verwendeten Bistriazins allerdings zu niedrig.

7.2 Bistriazin 16 als Elektronenleiter für blaue Emittter

Für den Test von Bistriazin **16** als Elektronenleiter mit blauem Phosphoreszenzemitter wurde ein bei BASF bereits optimierter Schichtaufbau gewählt und lediglich der dort verwendete Elektronenleiter BCP gegen das zu untersuchende Material ausgetauscht. Um die Ergebnisse einschätzen zu können, wurde ebenfalls eine OLED mit BCP gebaut und vermessen. Die beiden OLEDs sind folgendermaßen aufgebaut: Auf das ITO-Glassubstrat wurde durch Spincoating eine BASF-eigene Lochinjektionsverbindung aufgebracht, gefolgt von 35 nm mit MoO_3 p-dotiertem DPBIC (Tris[(3-phenyl-1H-benzimidazol-1-yl-2-(3H)-yliden-1,2-phenylen) als Lochtransportschicht. Als Exzitonen- und Elektronenblocker fungiert eine 10 nm dicke Schicht reines DPBIC. Die 40 nm dicke Emissionsschicht besteht aus einem blauen Phosphoreszenzemitter (BASF Blau I, $E_T = 535 \text{ nm}$), der zu 18 % in eine passende Matrix (BASF Matrix I) dotiert wurde. Nach 10 nm 2,8-Bis(triphenylsilyl)-dibenzofuran (DBFSi) als Exzitonen- und Lochblocker folgen dann als Elektronenleiter entweder BCP oder Bistriazin **16** (20 nm). Zum Abschluss wurden als Kathode 0,7 nm LiF und 100 nm Aluminium abgeschieden.

Abbildung 7.5 zeigt den Aufbau der beiden Bauteile im Energieniveaudiagramm sowie die chemischen Strukturen der verwendeten Materialien.

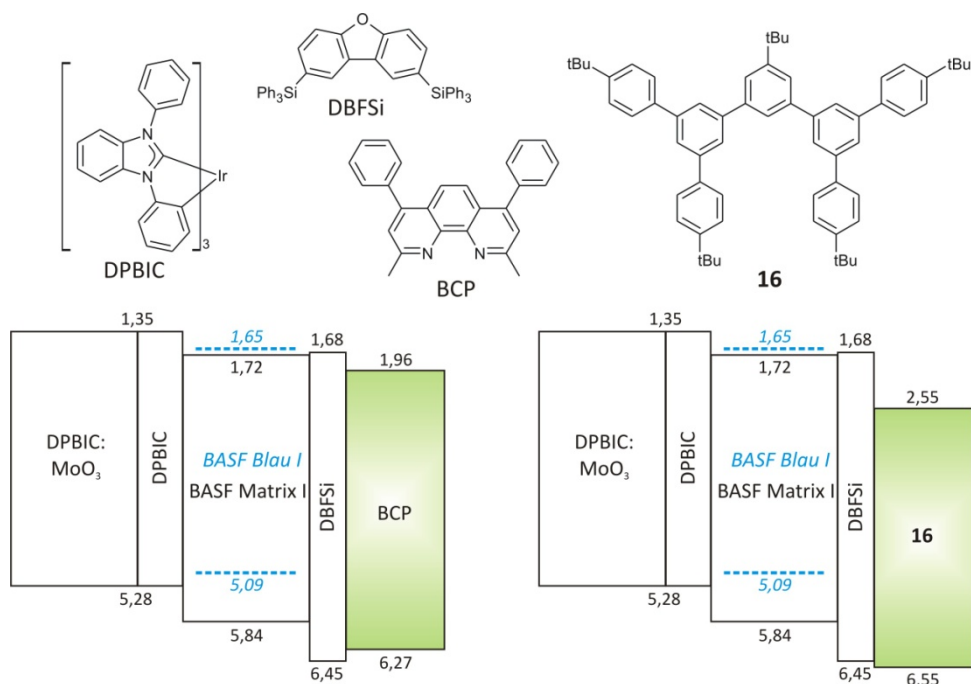


Abbildung 7.5: Oben: Chemische Strukturen der in den OLEDs eingesetzten Materialien; **unten:** Energieniveaudiagramme der OLED-Bauteile mit BCP bzw. **16** als Elektronenleiter. Die Werte der Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten stammen aus Berechnungen; die gestrichelten Linien stellen die Energieniveaus des Emitters dar.

Die Auftragungen der Luminanz und der Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung (Abbildung 7.6 oben) zeigen deutlich, dass für die OLED mit **16** als Elektronenleiter höhere Spannungen nötig sind als für das BCP-Bauteil, um gleiche Leucht- bzw. Stromdichten zu erreichen. Der Unterschied liegt bei der Einsatzspannung bereits bei 1 V und vergrößert sich mit steigender Spannung immer mehr. Für eine Leuchtdichte von 300 cd/m² muss beispielsweise eine 4 V höhere Spannung angelegt werden. Die Ursache der hohen Spannungen ist offensichtlich, wenn man das Energieniveauschema der beiden Bauteile betrachtet. Im optimierten Bauteil mit BCP sind die Materialien genau aufeinander abgestimmt, sodass der Transport von Elektronen und Löchern nicht durch zu hohe Injektionsbarrieren zwischen den Schichten behindert wird. Beim Austausch von BCP mit **16** wächst aber die Injektionsbarriere für Elektronen in das Blockermaterial DBFSi aufgrund des tief liegenden LUMO-Niveaus des Bistriazin von 0,28 V auf 0,87 V an. Für die Überwindung der größeren Barriere müssen nun höhere Spannungen angelegt werden.

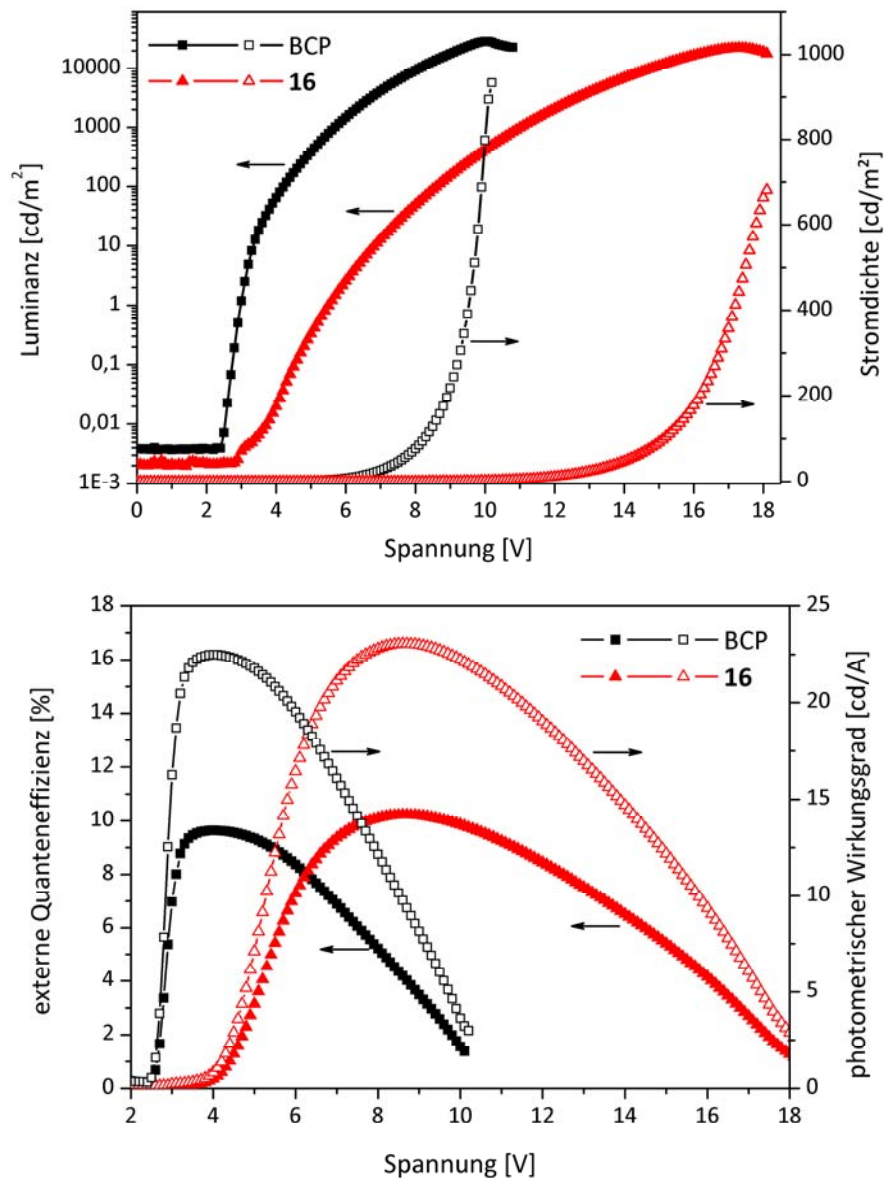


Abbildung 7.6:Oben: Luminanz-Spannungs- und Stromdichte-Spannungscharakteristik und unten: externe Quanteneffizienz und photometrischer Wirkungsgrad der OLEDs mit BCP und **16** als Elektronenleiter.

Der photometrische Wirkungsgrad und die externe Quanteneffizienz erreichen für das BCP-Device ihr Maximum bei 22,5 cd/A bzw. 9,7 % bei einer Spannung von 4,1 V. Die maximalen Effizienzwerte für die OLED mit **16** liegen leicht darüber bei 23,1 cd/A bzw. 10,2 % und werden bei einer Spannung von 8,7 V erreicht. Abgesehen von der hohen Spannung durch die zu große Injektionsbarriere zeigen die erreichten Effizienzen die grundsätzliche Eignung der Klasse der Bistriazine für den Einsatz in OLEDs. Die Lebensdauern der Bauteile bei 300 cd/m² liegen bei 2750 h für BCP und 1240 h für **16**. Zur die Ermittlung dieser Werte wurden zunächst die Lebensdauern bei vier verschiedenen höheren Leuchtdichten gemessen und anschließend daraus eine

Regressionsgerade erstellt. Die kürzere Lebensdauer des Bauteils mit **16** ist ebenfalls auf die höhere Spannung zurückzuführen, weil hierdurch die einzelnen Schichten im Vergleich zum BCP-Bauteil bei gleichen Leuchtdichten größeren Belastungen ausgesetzt sind, und das Bauteil schneller degradiert.

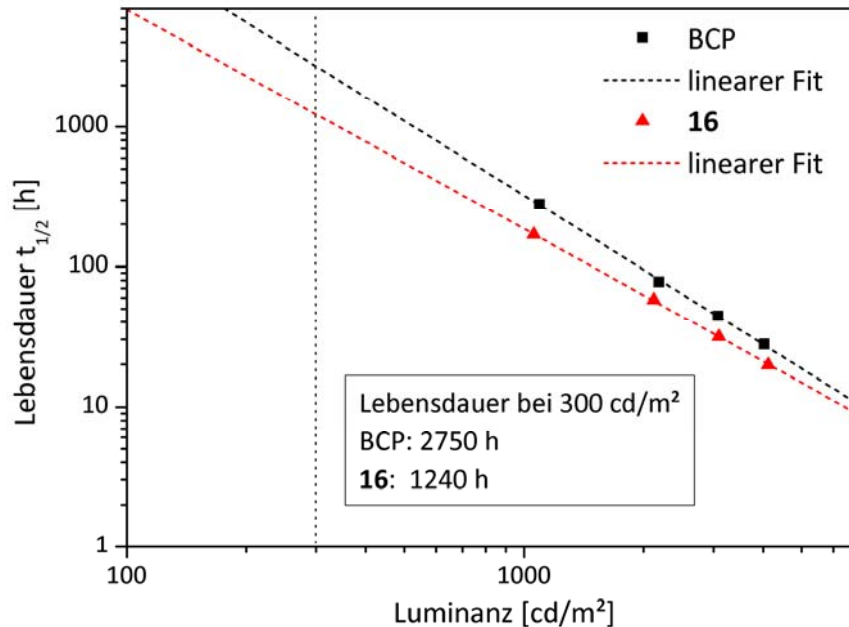


Abbildung 7.7: Lebensdauer der OLEDs mit BCP und **16** als Elektronenleiter. Messungen der Lebensdauer bei 1000 cd/m^2 , 2000 cd/m^2 , 3000 cd/m^2 und 4000 cd/m^2 und lineare Regression der Messwerte.

Zur Vermeidung der hohen Spannungen muss darauf geachtet werden, dass die Injektionsbarriere für Elektronen vom Elektronenleiter in die angrenzende Schicht klein bleibt. Eine Möglichkeit zur Erleichterung der Injektion unter Beibehaltung des beschriebenen Schichtaufbaus wäre die Einführung einer zusätzlichen Elektronenleiter-Schicht mit einer Elektronenaffinität die zwischen der von Bistriazin **16** und DBFSi liegt, und die somit als eine Stufe wirkt. Da es aber generell besser ist, weniger Schichten zu verwenden, sollten Bistriazine eher mit Emitter- oder Matrixmaterialien bzw. Blockern kombiniert werden, die selbst ähnlich tief liegende LUMO-Niveaus aufweisen und die Injektion bereits bei niedrigen Spannungen ermöglichen. Die meisten bekannten blauen Emitter und Matrixmaterialien besitzen aber eine Elektronenaffinität oberhalb von 2 eV, daher wäre ein anderer Ansatz, durch gezielte Veränderungen der Molekülstruktur (z. B. durch Donorsubstituenten) das LUMO-Niveau der Phenyl-(bis)-triazine anzuheben und damit ihre Einsatzmöglichkeiten zu vergrößern.

7.3 Bistriazin **16** als Loch- und Exzitonenblocker für blaue Emitter

Die Überprüfung der Leistungsfähigkeit von Bistriazin **16** als Blockermaterial wurde in dem in Abbildung 7.8 gezeigten Schichtaufbau durchgeführt. Es wurden vier Bauteile hergestellt, bei denen das Verhältnis der beiden Matrixmaterialien variiert wurde, um die Ladungsbalance zu optimieren. Bei der Herstellung wurde zunächst ein ITO-Glassubstrat mit der BASF-Lochinjektionsschicht im Spincoating-Verfahren beschichtet. Darauf folgen 35 nm mit MoO₃ p-dotiertes DPBIC als Lochtransportschicht und 10 nm reines DPBIC als Exzitonen- und Elektronenblocker. Die 20 nm dicke Emissionsschicht besteht aus dem blauen BASF-Emitter II (E_T = 460 nm), der zu 30 % in ein Matrixsystem aus der BASF-Matrix II und DPBIC, dessen Zusammensetzung variiert wurde, dotiert wurde. Die Bauteile A bis D enthalten jeweils Anteile von 5 %, 8 %, 11 % oder 14 % DPBIC in der Emissionsschicht. Vom zu untersuchenden Bistriazin **16** wurden 5 nm als Loch- und Exzitonenblocker aufgebracht, gefolgt von 20 nm eines BASF-eigenen Elektronenleiters auf Pyrimidin-Basis und 100 nm CsF/Aluminium als Kathode.

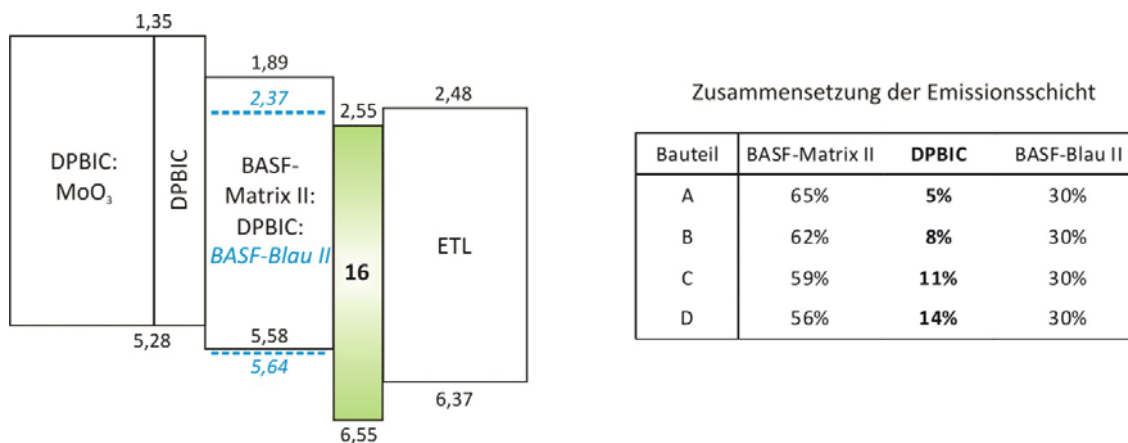


Abbildung 7.8: links: Energieschema des OLED-Aufbaus mit Bistriazin **16** als Loch- und Exzitonenblocker; rechts: Überblick über die Materialzusammensetzung der Emissionsschichten aller hergestellten Bauteile.

In diesem Aufbau passen die angrenzenden Schichten hinsichtlich der Elektroneninjektion energetisch gut zum getesteten Blockermaterial. Der verwendete blaue Emitter weist selbst ein tief liegendes LUMO-Niveau auf, so dass die Elektronen vom Blocker direkt in den Emitter injiziert werden und nicht in die Matrix. Durch die passenden Energieniveaus sind die Barrieren zwischen den Schichten gering, und die

Betriebsspannung bleibt bei deutlich niedrigeren Werten. Die Verläufe der Luminanz-Spannungs-Charakteristiken (Abbildung 7.9 links) aller vier Bauteile sind sehr ähnlich, die Einsatzspannung liegt jeweils bei etwa 2,2 V. Für eine Leuchtdichte von 300 cd/m^2 benötigt man Spannungen von 3,50 V (Bauteil A) bis 3,64 V (Bauteil D). Im Maximum werden Luminanzen von 107.000 cd/m^2 (bei 8,6 V) für Bauteil A, 113.000 cd/m^2 (8,7 V) für B, 104.000 cd/m^2 (8,4 V) für C und 102.000 cd/m^2 (8,3 V) für D erreicht.

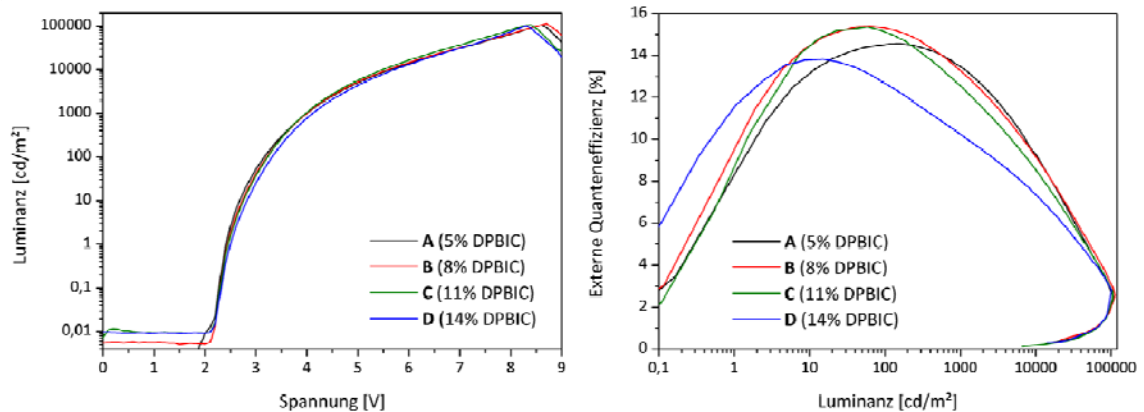


Abbildung 7.9: Luminanz-Spannungs-Charakteristik (links) und externe Quanteneffizienz in Abhängigkeit der Luminanz (rechts) der OLEDs mit **16** als Loch- und Exzitonenblocker und unterschiedlichen DPBIC-Anteilen in der Emissionsschicht.

Das Beimischen des Lochleiters DPBIC zum Matrixmaterial trägt ebenfalls zu einer niedrigen Betriebsspannung bei, da die Injektion von Löchern in die Emissionsschicht erleichtert wird. Wird der Anteil an DPBIC erhöht, gelangen mehr Löcher in die Emissionsschicht und verschieben die Rekombinationszone Richtung Kathode. So lässt sich die Ladungsbalance optimieren und untersuchen, wie das Blockermaterial Bistriazin **16** unter dem „Druck“ von Löchern bzw. Exzitonen, d.h. bei dicht angrenzender Rekombinationszone, reagiert. Die Messdaten aller Bauteile bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 sind in Tabelle 7.2 verglichen.

Tabelle 7.2: Leistungsdaten der OLED mit Bistriazin **16** als Loch- und Exzitonenblocker und variiertes DPBIC-Konzentration in der Emissionsschicht bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 .

Bauteil	DPBIC [%]	Spannung [V]	EQE [%]	Effizienz [cd/A]	Effizienz [lm/W]	Lebensdauer [h]
A	5	3,50	14,38	24,66	27,54	1900
B	8	3,53	14,67	25,07	28,21	2200
C	11	3,53	14,14	23,90	26,90	2100
D	14	3,64	11,55	19,20	22,16	2100

Mit 14,67 % externer Quantenausbeute sowie einem photometrischen bzw. Luminanz-Wirkungsgrad von 25,07 cd/A bzw. 28,21 lm/W zeigt Bauteil B mit 8 % DPBIC die beste Leistung. Auch seine Lebensdauer ist mit rund 2200 Stunden am höchsten. Bei erhöhter Lochleitung durch einen höheren DPBIC-Anteil (14 %, Bauteil D) sinkt die EQE auf 11,55 % (bzw. 19,20 cd/A; 22,16 lm/W) ab. Es ist anzunehmen, dass die Triplettenergie von **16** ($E_T = 437$ nm) für effizientes Blocken unter „Druck“ nicht hoch genug ist und deshalb durch Exzitonenverluste über den Blocker die Effizienz gemindert wird. Insgesamt zeigt dieses Experiment aber, dass sich mit Bistriazinen effiziente und stabile blaue OLEDs herstellen lassen, wenn die Injektionsbarrieren nicht zu hoch sind und der Ladungstransport ausbalanciert ist.

8 Zusammenfassung

Als Beleuchtungstechnologie der Zukunft stellen organische Leuchtdioden eine effiziente Alternative zur Glühlampe dar und eröffnen darüber hinaus aufgrund ihrer Eigenschaft als Flächenstrahler gänzlich neue Design- und Anwendungsmöglichkeiten. Weißes Licht in OLEDs wird meist durch Kombination von Emittern der drei Primärfarben rot, grün und blau erzeugt. Für rot und grün sind bereits zahlreiche stabile Matrix-Emitter-Systeme sowie Transport- und Blockermaterialien bekannt. Stabile blaue Emitter und zu diesen kompatible Materialien sind dagegen rar und stehen deshalb im Fokus der Materialentwicklung. Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer niedermolekularer Verbindungen auf Basis arylsubstituierter 1,3,5-Triazine als Elektronenleiter, Lochblocker oder Matrixmaterial für OLEDs mit blauen Phosphoreszenzemittern. Für den Einsatz in diesen müssen die Materialien ein komplexes Anforderungsprofil erfüllen: neben der thermischen und chemischen Stabilität ist bei Verwendung von blauen Phosphoreszenzemittern vor allem ein ausreichend hohes Triplettniveau eine wichtige Voraussetzung. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Aryl-1,3,5-triazine können aufgrund der Verknüpfung von Diphenyltriazin als Grundeinheit mit elektronisch unterschiedlichen Substituenten über verschiedene Brückeneinheiten in drei Materialklassen eingeteilt werden.

Arylsubstituierte Bis-1,3,5-triazine

Diese symmetrisch aufgebaute Verbindungsklasse ergab sich durch die Verknüpfung zweier Diphenyltriazineinheiten über verschiedene aromatische Brücken und basiert auf der Struktur des literaturbekannten Elektronenleiters BTB^[74], der eine Biphenylbrücke - und damit ein für blau nicht ausreichendes Triplettniveau - besitzt. In dieser Arbeit sollten durch die Einführung neuer Brückeneinheiten eine Verringerung der Konjugation und somit eine Anhebung des Triplettniveaus erreicht werden, um die Bis-1,3,5-triazine auch in Kombination mit blauen Phosphoreszenzemittern verwenden zu können. Hierfür wurden drei verschiedene Konzepte verfolgt: Eine Verdrillung des

Biphenyls durch Methylgruppen in 2- und 2'-Position (Verbindung **11**), eine meta-Anknüpfung über einen Phenylring (**12-16**) sowie die Verwendung von Dibenzofuran als Heteroaromaten mit geringerer Konjugation als Biphenyl (**17, 18**).

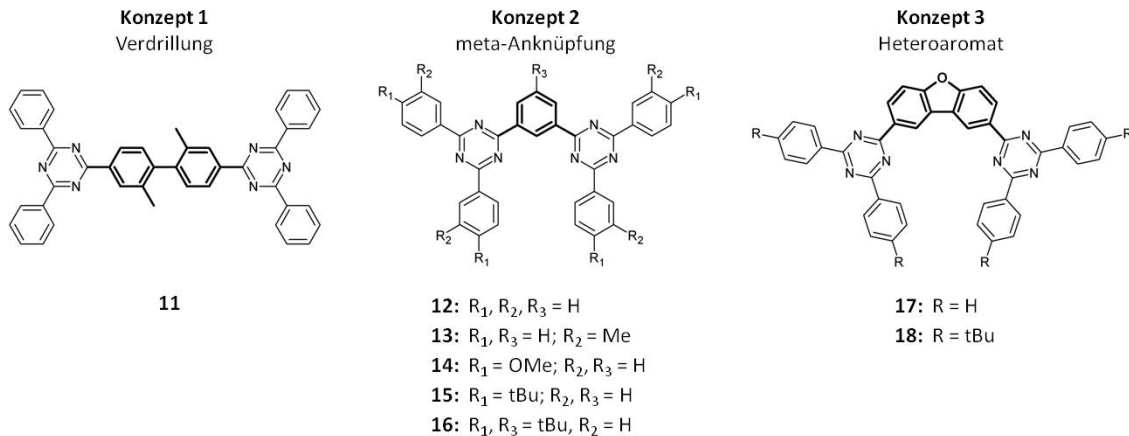


Abbildung 8.1: Unterschiedlichen Konzepte zur Verminderung der Konjugation und Übersicht der synthetisierten Bis-1,3,5-triazinderivate.

Die Synthese der Bistriazine erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde in einer Ringschlussreaktion aus den jeweiligen Disäurechloriden der Brückeneinheit und dem gewünschten Benzonitrilderivat das 3,5-Diaza-pyryliumsalz gebildet. Die anschließende Ammonolyse lieferte schließlich das entsprechende Bistriazin. Durch Alkylsubstitution der äußeren Phenylringe konnte die Löslichkeit der Materialien stark verbessert werden.

Alle Verbindungen zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität und eine für den späteren Aufdampfprozess vorteilhafte Sublimationsneigung aus. Im DSC-Experiment zeigten alle unsubstituierten Bistriazine - bedingt durch die starre und symmetrische Molekülstruktur - eine hohe Kristallisationsneigung. Durch die Substitution mit raumerfüllenden tert-Butylgruppen gelang es bei den Bistriazinen **15** und **16**, diese Neigung zu unterdrücken und amorphe Filme mit hohen Glasübergangstemperaturen von 149 °C bzw. 182 °C zu erhalten. In den optischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mit dem Konzept der meta-Anknüpfung die größte Verringerung der Konjugation erreicht wird. Die dafür maßgeblichen optischen Bandlücken lagen zwischen 3,9 eV und 4,1 eV. Die Konjugation bestimmt ebenso das Triplettniveau, das für einen effizienten Betrieb der OLEDs höher liegen muss als das Triplettniveau des Emitters. Verglichen mit BTB wurde für das meta-verknüpfte Derivat **16** die größte

Anhebung der Triplettenergie von 2,42 eV auf 2,84 eV gemessen. In cyclovoltammetrischen Messungen wurden die Lage der Energieniveaus bestimmt und die Stabilität der Materialien bei wiederholten Redoxvorgängen untersucht. Das quasi-reversible Reduktionsverhalten unterschied sich je nach Stärke der Triazin-Triazin-Wechselwirkung über die Brückeneinheit. Die Reduktion der Bistriazine mit meta-Phenylbrücke erfolgte in einem zweistufigen Prozess, bei allen weiteren war die Reduktion einstufig. Durch die tief liegenden HOMO-Niveaus von 6,4 eV - 6,6 eV eignet sich diese Materialklasse gut als Lochblocker. Die Stabilität der Bistriazine unter dem Einfluss von Elektronen wurde sowohl im CV-Experiment als auch im „Single-Carrier“-Bauteil nachgewiesen.

Silylsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine

Diese Materialklasse ging aus den Bistriazinen durch Austausch einer Diphenyltriazineinheit mit der elektronisch neutralen Triphenylsilylgruppe hervor. Der neue Substituent sowie die dadurch erzielte Asymmetrie der Moleküle sollten vor allem zu einer Verbesserung der morphologischen Eigenschaften und des Löslichkeitsverhalten führen.

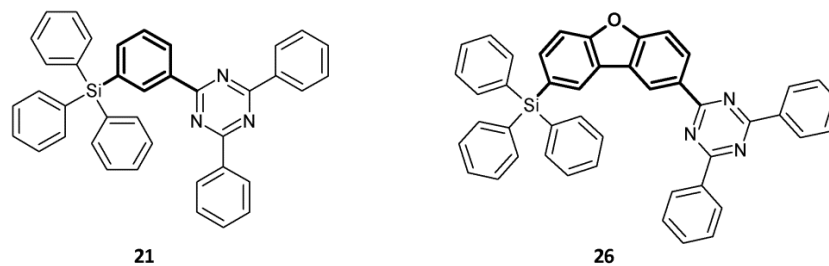


Abbildung 8.2: Silylsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine 2,4-Diphenyl-6-(3'-triphenylsilylphenyl)-1,3,5-triazin (**21**) und 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-8-triphenylsilyldibenzofuran (**26**)

Die silylsubstituierten Phenyltriazine wurden über Substitutions- und Kupplungsreaktionen hergestellt. Ausgehend von der dihalogenierten Brückeneinheit wurde zunächst eine funktionelle Gruppe durch den Triphenylsilylsubstituenten ausgetauscht. Die zweite wurde zum Boronester umgesetzt, um schließlich in einer Suzuki-Kupplung den Diphenyltriazinsubstituenten einzuführen.

Im Vergleich zu den Bistriazinen konnte die Löslichkeit der Materialien deutlich verbessert und die Kristallisationsneigung gesenkt werden. Beide Verbindungen bilden

amorphe Filme mit Glasübergangstemperaturen von 73 °C bzw. 115 °C aus. Ihre Triplettenergien von 2,91 eV bzw. 2,90 eV liegen über denen der Bistriazine und sind daher auch in Kombination mit tiefer blauen Phosphoreszenzemitern verwendbar. Die aus DFT-Rechnungen erwartete leichte Anhebung der LUMO-Niveaus konnte in den cyclovoltammetrischen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Es ergaben sich zu den Bistriazinen nahezu identische Werte im Bereich von 2,5 eV bis 2,6 eV. Durch wiederholte Reduktionsvorgänge konnte gezeigt werden, dass es sich bei den untersuchten Verbindungen ebenfalls um stabile Elektronenleiter handelt.

Donorsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine

Durch Kombination von Diphenyltriazin als Akzeptor und Phenylcarbazol als Donor sollte ein bipolares Matrixmaterial erzielt werden. Die beiden Einheiten sind dabei nicht konjugativ über eine Etherbindung verknüpft, um ein Absinken der Triplettenergie zu vermeiden. Die Geometrie der Triazineinheit wird durch die Methylsubstitution bestimmt. Bei **32** liegt sie annähernd planar vor, im Fall von **33** dagegen wird durch die Methylgruppen in ortho-Stellung ein Herausdrehen der Phenylringe aus der Triazinebene um etwa 45° erzwungen.

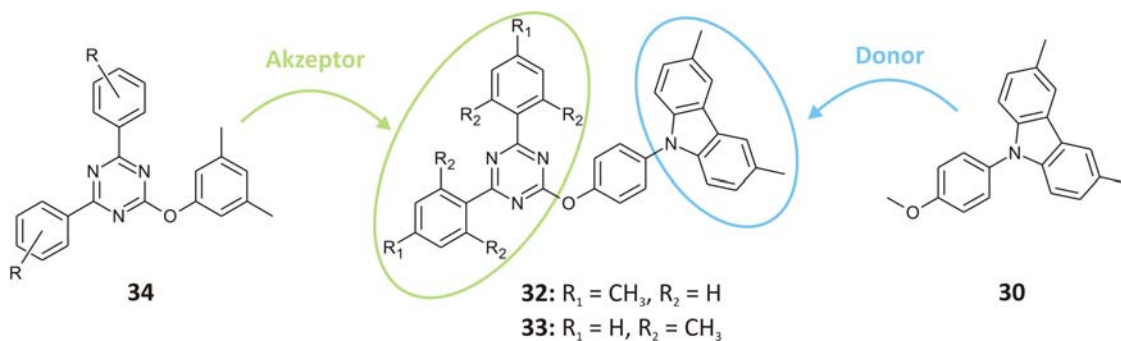


Abbildung 8.3: Kombination von Triazin als Akzeptor und Phenylcarbazol als Donor zu bipolaren Matrixmaterialien.

Die Herstellung der Matrixmaterialien ging von Cyanursäurechlorid aus, welches zunächst zweifach mit den entsprechenden Phenylbromiden in einer Grignardreaktion umgesetzt wurde. Der verbliebene Chlorsubstituent des Triazins wurde anschließend durch nukleophile Substitution mit der Phenoxy-carbazol-Donoreinheit ersetzt.

Die donorsubstituierten Phenyltriazine **32** und **33** zeigen von allen untersuchten Verbindungen in dieser Arbeit die geringste Neigung zur Kristallisation. Sie bilden stabile amorphe Filme mit Glasübergangstemperaturen von 90 °C bzw. 80 °C aus. Die

breiten und unstrukturierten Fluoreszenzspektren, die im Vergleich zum Lösungsspektrum der Donor-Referenz auch deutlich rotverschoben sind, wurden Carbazolexcimeren zugeordnet. Die gemessenen Emissionsmaxima stimmten mit dem Literaturwert für Excimere, bei denen zwei Carbazole sandwichartig überlappen, überein. Ein weiterer Nachweis für das Vorliegen von Excimeren konnte durch die Untersuchung von verdünnten Proben erbracht werden. Für beide Verbindungen wurden bei geringerer Konzentration eine Abnahme der Excimerfluoreszenz und eine Zunahme der Monomerfluoreszenz beobachtet. In cyclovoltammetrischen Untersuchungen und in quantenmechanischen Rechnungen wurde nachgewiesen, dass Loch- und Elektronentransport auf zwei vollständig voneinander getrennten Molekülteilen stattfinden. Da beide Verbindungen in Voruntersuchungen selbst hellblaue Emitter stark quenchten, konnten sie nicht als Matrix in blau phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden eingesetzt werden. Die Quantenausbeuten der untersuchten Matrix-Emitter-Systeme lagen bei maximal 34 %.

Abschließend wurde ein Material aus der Klasse der Bistriazine als Elektronenleiter und Blocker für Löcher und Exzitonen in organischen Leuchtdioden mit blauen Phosphoreszenzemittern getestet. Verbindung **16** erfüllt die Anforderungen an OLED-Materialien am besten, u. a. durch die höchste Glasübergangstemperatur und den größten Singulett-Triplett-Abstand in dieser Klasse. Das Device mit Bistriazin **16** als Elektronenleiter benötigte im Vergleich zum Standardelektronenleiter BCP eine etwa 3-4 V höhere Betriebsspannung. Grund dafür war eine zu große Injektionsbarriere, die durch das besonders tief liegende LUMO-Niveau von **16** erzeugt wurde. Trotz der hohen Spannungen wurden annähernd vergleichbare Effizienzen und Lebensdauern für BCP und **16** erreicht. Für den Test als Blockermaterial wurde ein anderer blauer Emitter verwendet, der selbst ein niedriges LUMO aufweist, so dass die Elektronen von **16** mit geringer Barriere direkt in den Emitter injiziert werden und die Betriebsspannung klein bleibt. Für das beste Bauteil mit optimierter Ladungsträgerbalance wurden eine externe Quantenausbeute von 14,7 % (bei 300 cd/m²) und eine maximale Leuchtdichte von 113.000 cd/m² erzielt.

9 Summary

As the lighting technology of the future, organic light-emitting diodes represent an efficient alternative for incandescent lightbulbs. Beyond that, OLEDs allow for completely new designs and applications, because they are surface-emitting panels. White light is usually generated by the combination of emitters of the three primary colors red, green and blue. For red and green, numerous stable host-emitter-systems as well as transport and blocker materials are known. However, stable blue emitters and matching materials are still rare and are therefore in the focus of materials research and development. This thesis deals with the synthesis and characterization of novel low molecular weight arylsubstituted 1,3,5-triazines as electron conductors, hole blockers or host materials for blue phosphorescent OLEDs. For this purpose the materials have to fulfil a complex profile of requirements: besides thermal and chemical stability, a triplet energy, which exceeds the triplet energy of the blue phosphorescent emitter, is one of the major criteria. The synthesized aryl-1,3,5-triazines discussed within this thesis can be divided substituents into three classes of materials, due to the connection of the basic diphenyltriazine unit over various bridges with electronically different.

Arylsubstituted Bis-1,3,5-triazines

This symmetric class of materials resulted from the linkage of two diphenyltriazine units over various aromatic bridges. It is based on the structure of the electron conductor BTB reported in literature,^[74] which has an insufficient triplet level for blue because of its biphenyl bridge. For the use of bis-1,3,5-triazines in combination with blue phosphorescent emitters, new bridging units had to be introduced to achieve a confinement of the conjugation and consequentially an increase of the triplet levels. There were three different approaches: A twist of the biphenyl unit by the introduction of methyl groups in 2- and 2'-position (compound **11**), a meta-linkage with a phenyl ring (**12-16**) and the use of dibenzofuran as a heteroaromatic compound with less conjugation than biphenyl (**17, 18**).

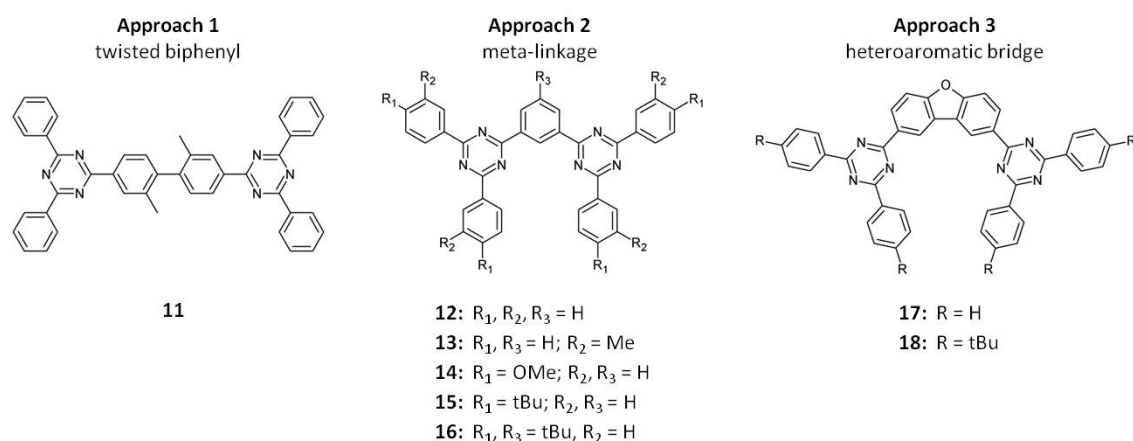


Abbildung 9.1: Different approaches to confine the conjugation and overview of the synthesized bis-1,3,5-triazines.

The bistriazines were synthesized in two steps. Firstly, the 3,5-diaza-pyrylium salt was built from the respective diacid chlorides of the bridges and benzonitrile via a ring-closure reaction. The subsequent ammonolysis provided the appropriate bistriazine. The solubility of the materials could be improved greatly by alkyl substitution of the outer phenyl rings.

All compounds are characterized by high thermal stability and their tendency to sublime, which enables the processing by vapor deposition. In the DSC experiment the unsubstituted bistriazine derivatives showed a high tendency to crystallize due to the rigid molecular structure and symmetry. For bistriazines **15** and **16** this tendency could be avoided by substituting them with bulky tert-butyl groups. Amorphous films with glass transition temperatures of 149 °C and 182 °C respectively could be obtained. Optical investigation showed that the approach of meta-linkage provided the greatest reduction of conjugation. The optical bandgaps ranged between 3.9 eV and 4.1 eV. The conjugation also defines the triplet level, which should be higher than that of the emitter in order to ensure efficient operation of OLEDs. Compared to BTB, the meta-linked derivative **16** showed the most significant increase in the triplet energy from 2.42 eV to 2.84 eV. The position of the energy levels and the stability of the materials upon repeated redox cycles were investigated by cyclic voltammetry measurements. Depending on the strength of triazine-triazine interaction over the bridge, a different, quasi-reversible reduction behavior was obtained. The bistriazines with a meta-phenyl bridge were reduced in a two-step process, while all other only show one reduction peak. Due to the low HOMO levels of 6.4 eV – 6.6 eV, this class of materials is well

suites as a hole blocker. The stability of the bistriazines under the influence of electrons was proven in CV-experiments as well as in single-carrier devices.

Silylsubstituted phenyl-1,3,5-triazines

This class of materials arose from the class of bistriazines by replacement of one diphenyltriazine unit with the electronically neutral triphenylsilyl group. The new substituent and the asymmetry of the molecules should primarily lead to an improvement in the morphological properties and solubility.

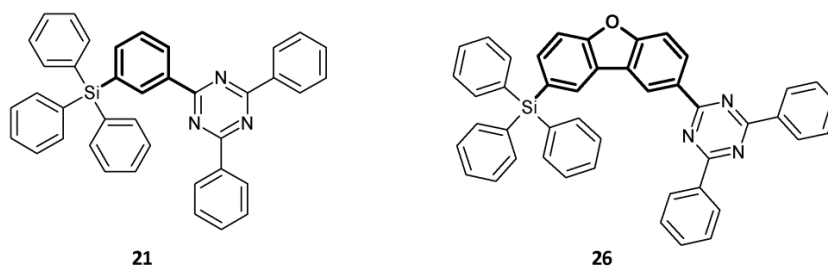


Abbildung 9.2: Silylsubstituted phenyl-1,3,5-triazines 2,4-diphenyl-6-(3'-triphenylsilylphenyl)-1,3,5-triazine (**21**) and 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-8-triphenylsilyldibenzofuran (**26**)

The silylsubstituted phenyltriazines were synthesized in substitution and coupling reactions. Starting from the dihalogenated bridging unit, initially one functional group was replaced by the triphenylsilyl substituent. The second was converted into the boronic ester to finally introduce the diphenyltriazine substituent via Suzuki-coupling.

In comparison to the bistriazines, the solubility of the materials could be significantly improved and the tendency to crystallize be reduced. Both compounds form amorphous films with glass transition temperatures of 73 °C and 115 °C respectively. Their triplet energies of 2.91 eV and 2.90 eV are above those of the bistriazines and therefore enable the combination with deeper blue phosphorescent emitters. The slight increase of the LUMO level, which was expected from DFT calculations, could not be confirmed in cyclic voltammetry. The measurements revealed almost identical values in the range from 2.5 eV to 2.6 eV. Repeated reduction cycles indicated that the evaluated compounds are also stable electron conductors.

Donorsubstituted phenyl-1,3,5-triazines

The combination of diphenyltriazine as an acceptor and phenylcarbazole as a donor should lead to a bipolar host material. The units were attached via a non-conjugated

ether bond, in order to avoid a decrease in the triplet energy. The geometry of the triazine unit is determined by the methyl substitution. In **32** it is almost planar, whereas in the case of **33** the phenyl rings are twisted, due to the methyl groups in ortho-position, by about 45° related to the triazine plane.

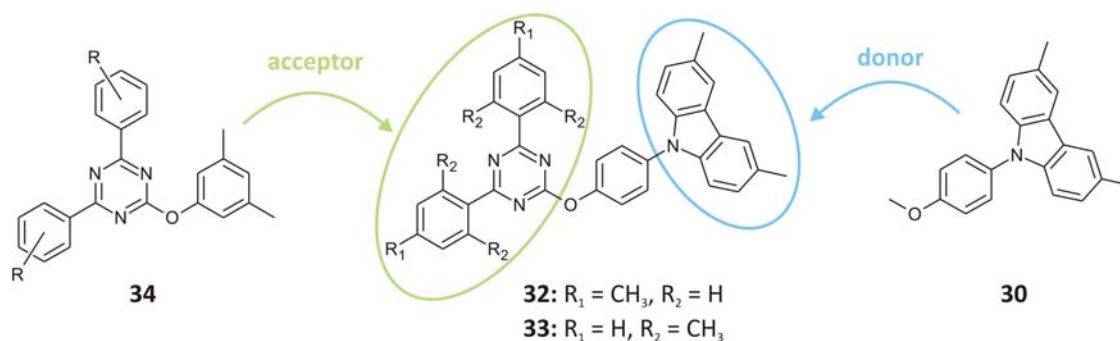


Abbildung 9.3: Bipolar host materials by combination of diphenyltriazine as acceptor and phenylcarbazole as donor part.

The preparation of the host materials began with cyanuric chloride, which was at first reacted twice with the appropriate phenyl bromide in a Grignard reaction. The remaining chlorine was then replaced with the phenoxy-carbazole donor via nucleophilic substitution.

The donor-substituted phenyltriazines **32** and **33** show the lowest tendency to crystallize of all compounds analyzed in this work. They form stable amorphous films with glass transition temperatures of 90 °C and 80 °C, respectively. The broad and unstructured fluorescence spectra, which are significantly red-shifted compared to the spectrum of the donor reference in solution, were assigned to excimers of carbazole. The emission maxima were consistent with the value for sandwich overlap of two carbazoles reported by literature. Further, the existence of excimers was proven by the investigation of diluted samples. For both compounds a decrease of the excimer fluorescence and an increase of the monomer fluorescence were observed. Cyclic voltammetry measurements and quantum mechanical calculations verified that hole and electron transport take place on completely separated parts of the molecule. Since both compounds showed strong quenching even of light blue emitters, they could not be used as host materials in blue phosphorescent organic light-emitting diodes. The quantum yield of the investigated host-emitter systems were below 34 %.

Finally, a material from the class of bistriazines was tested as electron conductor and blocker for holes and excitons in organic light-emitting diodes with blue phosphorescent emitters. The requirements for OLED material are best met by compound **16**, as it exhibits the highest glass transition temperature and the largest singlet-triplet splitting in this class. The device with bistriazine **16** required an operating voltage approximately 3-4 V higher than that of the standard electron conductor BCP. This was due to the large injection barrier, which was created by the notably low-lying LUMO level of **16**. Despite these high voltages, almost comparable efficiencies and lifetimes for BCP and **16** were achieved. For the test as blocker, a different blue emitter was used. This emitter exhibits a low LUMO level itself, which leads to a direct injection of electrons from **16** into the emitter with almost no barrier and thus the operating voltage remains small. For the best device with an optimized charge carrier balance, an external quantum efficiency of 14.7 % (at 300 cd/m²) and a maximum luminance of 113,000 cd/m² could be achieved.

10 Experimenteller Teil

10.1 Messgeräte und Hilfsmittel

¹ H-NMR-Spektroskopie	Bruker AC250 (250 MHz) Bruker AC300 (300 MHz)
¹³ C-NMR-Spektroskopie	Bruker AC250 (62,5 MHz) Bruker AC300 (75 MHz)
Massenspektrometrie	Finnigan Mat 8500, MAT 112 S Varian mit El- Ionisierung
Oligomer-GPC	HPLC-Pumpe: WATERS modell 510; Detektoren: UV- Detektor bei 254 nm (WATERS modell 486) und Differential RI-Detektor (WATERS modell 410); Säulen: PL-Gel (Porengröße: 100, 500 Å; Partikelgröße: 5 µm; Länge: 60 cm); Elutionsmittel: THF (stab.); Flussrate: 0,5 ml/min; Eichung mit Polystyrolstandards
Flashchromatographie	Kieselgel 60M, Korngröße 0,04-0,063 mm / 230-400 mesh ASTM (MACHEREY-NAGEL)
Dünnschichtchromatographie	Polygram SIL G/UV ₂₅₄ Fertigfolien; 0,2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator (MACHEREY-NAGEL) DC-Alufohlen, Kieselgel 60 F ₂₅₄ (MERCK) Reversed Phase: DC-Alufohlen, RP-18 F _{254s} (MERCK)
Sublimation	Turbomolekularpumpe: Leybold PT 151/361 KIT Dreizonenofen: Carbolite HZS 12/450 mit digitalen PID- Reglern E2132
TGA	Mettler Toledo TGA/SDTA851e (Standardmessung unter N ₂ , Heizrate: 10 K/min)
DSC	Perkin Elmer Diamond DSC (Standardmessung unter N ₂ , Heiz-/Kühlrate: 10 K/min)
UV/Vis-Spektroskopie	HITACHI U-3000 Spectrophotometer

Fluoreszenzspektroskopie	SHIMADZU RF-5301 PC Spectrofluorometer
Spin-Coater	SIEMENS Coros OP15 mit CONVAK1001
Cyclovoltammetrie	EG&G Princeton Applied Reserch Potentiostat/ Galvanostat Model 263 A; Referenzelektrode: AgNO ₃ ; Interner Standard: Ferrocen/Ferrocenium; Leitsalz: Tetrabutylammoniumhexa-fluorophosphat (0,1 mol/l); Probenkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l; Standardvor- schubgeschwindigkeit: 50 mV/s

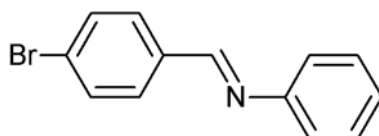
10.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Als Schutzgas wurde Argon (Linde 4.8) verwendet, das über Molekularsieb (3 Å) und Kalium auf Aluminiumoxid nachgereinigt wurde. Tetrahydrofuran wurde zur Trocknung über KOH erhitzt, destilliert und anschließend mehrere Tage über Kalium unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre gerührt. Diethylether wurde jeweils direkt vor der Verwendung über über Alox B absolutiert. Alle weiteren trockenen Lösungsmittel wurden gekauft. Sonstige nicht wasserfreie Lösungsmittel, soweit sie nicht in ausreichender Reinheit erhältlich waren, wurden vor der Verwendung über Füllkörperkolonnen destilliert und ohne weitere Trocknung eingesetzt. 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin wurde freundlicherweise von der BASF AG (Basel, Dr. Schäfer) zur Verfügung gestellt. Alle weiteren Ausgangskemikalien waren kommerziell erhältlich (Aldrich, Acros, ABCR, Alfa Aesar) und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

10.3 Synthesen

10.3.1 Arylsubstituierte Bis-1,3,5-triazine

4-Brom-N-benzylidenanilin (**1**)

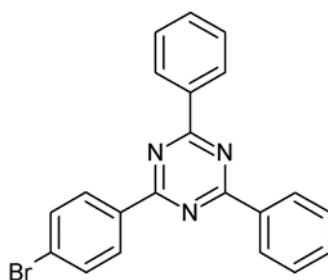


18,50 (0,1 mol) 4-Brombenzaldehyd und 12,11 g (0,13 mol) Anilin werden in 400 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wird 6,5 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in Ethanol umkristallisiert.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 8,33 (s, 1H); 7,70 (d, 2H); 7,53 (d, 2H); 7,37-7,28 (m, 2H); 7,21-7,10 (m, 3H)
MS	m/z (%): 259 (100, M^+), 104 (18), 77 (79)
Ausbeute	21,1 g (81 %, weiße Kristalle)

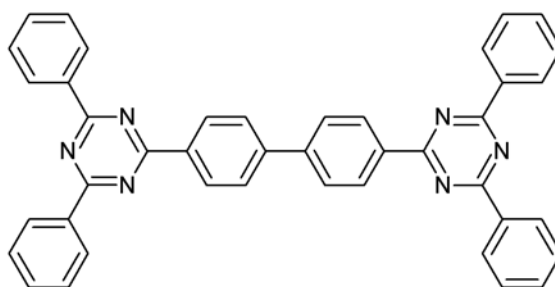
2-(4-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin (**2**)



Hierzu werden 14,42 g (47,74 mmol) 4-Brom-N-benzylidenanilin (**1**) und 11,47 g (95,49 mmol) Benzamidin in 70 ml DMF gelöst und bei 80 °C über Nacht gerührt. Durch Abkühlen der Lösung auf RT fällt das Produkt aus. Es wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 8,76 (dd, 4H); 8,64 (d, 2H); 7,70 (d, 2H); 7,64-7,54 (m, 3H)
MS	m/z (%) = 389 (100, M^+), 181 (65), 103 (84)
Ausbeute	4,15 g (22 %, weiße Nadeln)

4,4'-Bis-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl (3)

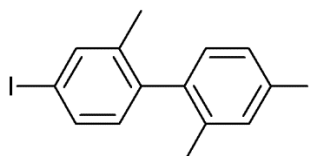
In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Argon 1,80 g Bis(cyclooctadien)nickel(0) (6,54 mmol), 0,8 ml 1,5-Cyclooctadien (0,708 g; 6,54 mmol), 1,02 g 2,2'-Bipyridyl (6,54 mmol) in 30 ml trockenem DMF gelöst. Die Lösung wird durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast und anschließend 30 Minuten bei 80 °C gerührt. In einem zweiten ausgeheizten Schlenkkolben wird eine Lösung von 2,12 g 2-(4-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin (5,45 mmol) in 90 ml trockenem Toluol hergestellt und ebenfalls durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast. Anschließend überführt man die Toluollösung mittels einer Kanüle in die Katalysatormischung und rührt 24 h bei 80 °C. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in 500 ml Methanol/konz. HCl (1/1, v/v) gegossen und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man extrahiert mehrmals mit Toluol und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrfach mit Wasser gerührt, abfiltriert und getrocknet.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$)	δ (ppm) = 8,80 (d, 4H); 8,63 (d, 8H); 8,04 (d, 4H); 7,89 (t, 4H); 7,73 (t, 8H)
---	---

^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$)	δ (ppm) = 168,3; 168,2; 146,3; 136,3; 130,7; 129,8; 129,4; 129,1; 128,7; 128,0
MS	m/z (%) = 616 (100, M^+), 410 (8), 204 (46), 103 (48)
Ausbeute	0,724 g (43 %, weißer Feststoff)

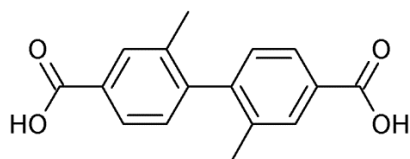
4,4'-Diod-2,2'-dimethylbiphenyl (4)



In einem Kolben stellt man eine Lösung aus 6,13 g 4,4'-Diamino-2,2'-dimethylbiphenyl-Dihydrosulfat (15 mmol), 50 ml Wasser und 5 ml HCl (konz.) her. Nachdem diese auf etwa 0 °C abgekühlt wurde tropft man unter Rühren eine Lösung von 2,14 g Natriumnitrit (31 mmol) in 10 ml Wasser hinzu. Das entstandene Reaktionsgemisch gibt man anschließend in eine auf 0 bis 5 °C gekühlte Lösung aus 9,14 g Iod (36 mmol), 8,99 g Natriumiodid (60 mmol), 20 ml Wasser und 40 ml Dichlormethan und rührt 48 h bei RT. Nach der Reaktion wird das überschüssige Iod durch Zugabe von Natriumhydrogensulfid-Lösung zerstört. Das Produkt wird mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Natriumhydrogensulfid-Lösung gewaschen. Man trocknet mit Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan als Laufmittel gereinigt.

Charakterisierung

^1H -NMR (CDCl_3)	δ (ppm) = 7,65 (s, 2H); 7,57 (dd, 2H); 6,82 (d, 2H); 2,02 (s, 6H)
MS	m/z (%) = 434 (100, M^+), 180 (35), 165 (48)
Ausbeute	4,70 g (72 %, weißer Feststoff)

2,2'-Dimethylbiphenyl-4,4'-dicarbonsäure (5)

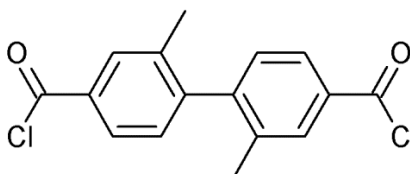
In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon 2,60 g 4,4'-Diiod-2,2'-dimethylbiphenyl (**4**) (6 mmol), 8 ml Chloroform und 40 g 60 %-ige KOH vorgelegt. Die Lösung wird durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast. Anschließend erfolgt die Zugabe von 0,42 g des Katalysators $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (0,6 mmol). Die Reaktionsmischung wird für 24 h unter Schutzgas bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Wasser und Diethylether wird die wässrige Phase abgetrennt, mit HCl angesäuert und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrfach mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wird zur Reinigung wiederholt in 2N NaOH gelöst, durch Zugabe von HCl ausgefällt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Charakterisierung

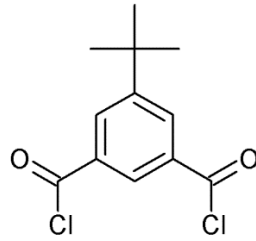
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm) = 7,90 (s, 2H); 7,83 (dd, 2H); 7,21 (d, 2H), 2,04 (s, 6H)

MS m/z (%) = 270 (100, M^+), 225 (25), 181 (85), 165 (100), 89 (15)

Ausbeute 0,618 g (38 %, weißer Feststoff)

2,2'-Dimethylbiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid (6)

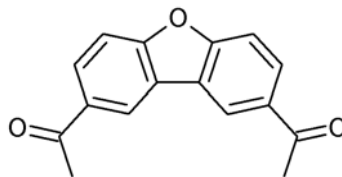
In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden unter Argon 0,40 g 2,2'-Dimethylbiphenyl-4,4'-dicarbonsäure (**5**) (1,48 mmol) mit 10 ml Thionylchlorid und 2 Tropfen DMF versetzt. Die Mischung wird 5 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid soweit wie möglich abdestilliert, die letzten Reste werden durch leichtes Erwärmen im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung im selben Kolben für die Synthese des Bistriazins verwendet.

5-tert-Butyl-isophthalsäuredichlorid (7)

Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für 2,2'-Dimethylbiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid (6).

Eingesetzte Mengen

5-tert-Butylisophthalsäure	2,22 g (0,01 mmol)
Thionylchlorid	20 ml
DMF	2-3 Tropfen

2,8-Diacetodibenzofuran (8)

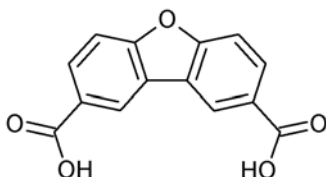
In einem ausgeheizten Kolben löst man 6,73 g Dibenzofuran (40 mmol) in 100 ml trockenem Dichlormethan und gibt 8,5 ml Acetylchlorid (9,42 g; 120 mmol) dazu. Nachdem die Lösung auf -20 °C abgekühlt wurde, werden 16,0 g Aluminiumchlorid (120 mmol) portionsweise und unter starkem Rühren hinzugegeben. Die Mischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Die Dichlormethanphase wird abgetrennt und je zweimal mit verdünnter HCl (50 ml/l) und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) = 8,64 (d, 2H); 8,17 (dd, 2H); 7,65 (d, 2H); 2,74 (s, 6H)

MS m/z (%) = 252 (39, M^+), 237 (100), 194 (55)

Ausbeute 7,73 g (77 %, weißer Feststoff)

2,8-Dibenzofurandicarbonsäure (9)

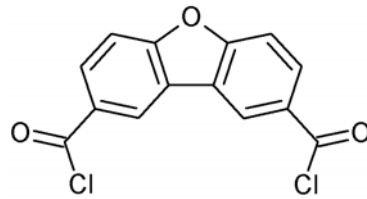
Zunächst wird in einem Rundkolben eine Kaliumhypochlorit-Lösung hergestellt. Hierzu löst man 29,7 g Calciumhypochlorit (0,207 mol) in 120 ml warmem Wasser. Zu dieser Lösung gibt man eine warme Lösung von 20,8 g Kaliumcarbonat (0,150 mol) und 5,93 g Kaliumhydroxid (0,106 mol) in 60 ml Wasser. Der Rundkolben wird verschlossen und geschüttelt bis die Lösung gelartig wird und schließlich bei weiterem Schütteln weißer Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit etwas Wasser nachgewaschen. Das Filtrat enthält in etwa 23,75 g Kaliumhypochlorit (0,273 mol). Zu der auf 65 °C erwärmten Kaliumhypochlorit-Lösung werden 7,32 g 2,8-Diacetodibenzofuran (**8**) (0,029 mol), gelöst in 50 ml Dioxan, portionsweise zugegeben. Dabei steigt die Temperatur auf ca. 80 °C. Die Mischung lässt man eine Stunde rühren und dabei langsam abkühlen. Überschüssiges Kaliumhypochlorit wird durch vorsichtige Zugabe von Aceton gequenchet. Das Produkt wird durch Zugabe von verdünnter HCl ausgefällt und abfiltriert. Zur Aufreinigung wird der Feststoff nochmals in wässr. KOH gelöst, durch ansäuern mit HCl ausgefällt und abfiltriert. Anschließend wird das Produkt noch dreimal in kochendem Wasser gerührt, abfiltriert und getrocknet.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ (ppm) = 13,11 (OH); 8,93 (d, 2H); 8,20 (dd, 2H); 7,88 (d, 2H)

MS m/z (%) = 256 (30, M^+), 239 (22), 183 (16), 45 (100)

Ausbeute 6,74 g (91 %, weißer Feststoff)

2,8-Dibenzofurandisäurechlorid (10)

Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für 2,2'-Dimethylbiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid (6).

Eingesetzte Mengen

	10 (a)	10 (b)
9	2,0 g (7,8 mmol)	1,13 g (4,4 mmol)
Thionylchlorid	20 ml	15 ml
DMF	2-3 Tropfen	2-3 Tropfen

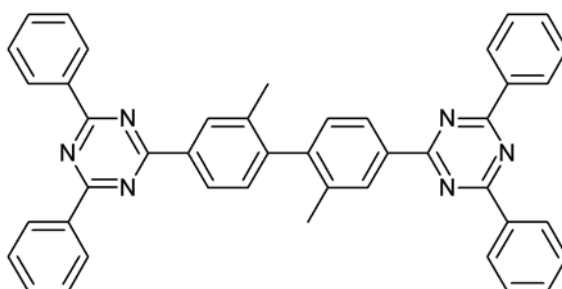
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Bis-1,3,5-triazine

Variante A: In einem Dreihalskolben löst man unter Argon-Atmosphäre ein Äquivalent des entsprechenden Säurechlorids in wasserfreiem Dichlormethan. Hierzu gibt man vier Äquivalente Benzonitril. Anschließend werden unter Eiskühlung zwei Äquivalente der Lewisäure (Antimon-(V)-chlorid oder Zinn-(IV)-chlorid) rasch zugetropft. Die entstandene farbige Lösung lässt man 12 h bei Rückfluss rühren. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das 3,5-Diazapyryliumsalz wird zerstoßen und portionsweise bei 0 °C in 25 %-ige wässrige Ammoniaklösung gegeben. Die entstandene Suspension lässt man über Nacht rühren. Zuletzt wird das Rohprodukt abfiltriert und mit Methanol und Wasser nachgewaschen.

Variante B: In einem Dreihalskolben löst man unter Argon-Atmosphäre ein Äquivalent des entsprechenden Säurechlorids in wasserfreiem Dichlorethan. Hierzu gibt man vier Äquivalente Benzonitril. Anschließend werden unter Eiskühlung zwei Äquivalente der Lewisäure (Antimon-(V)-chlorid oder Zinn-(IV)-chlorid) rasch zugetropft. Die entstandene farbige Lösung lässt man 18 h bei 80 °C rühren. Die beim Abkühlen auf RT entstandene Suspension des 3,5-Diazapyryliumsalz wird im Eiswasser weiter abgekühlt. Über eine Kanüle wird solange vorsichtig Ammoniak-Gas eingeleitet, bis die

komplette Mischung eine weiße Farbe angenommen hat. Beim Einleiten des Gases sollte die Temperatur der Suspension 5 °C nicht übersteigen. Anschließend leitet man noch 15 weitere Minuten Ammoniak ein und lässt die Mischung bei RT über Nacht weiterrühren. Zuletzt wird das Rohprodukt abfiltriert und mit Methanol und Wasser nachgewaschen.

4,4'-Bis-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl (11)



Die Darstellung erfolgt nach Variante B der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

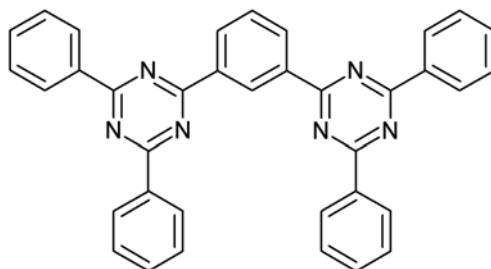
Eingesetzte Mengen

6	0,455 g (1,48 mmol)
Benzonitril	0,60 ml (0,611 g; 5,92 mmol)
SnCl ₄	0,35 ml (0,771 g; 2,96 mmol)
Dichlorethan	10 ml

Aufreinigung: Extraktion mit DCM und Toluol

Charakterisierung

¹ H-NMR (CDCl ₃ /CF ₃ COOD)	δ (ppm) = 8,71 (d, (H)); 8,63-8,55 (m, 4H); 7,82-7,74 (m, 4H); 7,72-7,63 (m, 8H); 7,45 (d, 2H); 2,28 (s, 6H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃ /CF ₃ COOD)	δ (ppm) = 171,0; 170,6; 147,7; 137,5; 135,3; 133,0; 132,5; 131,9; 130,4; 130,2; 129,6; 129,4; 128,6; 128,0; 125,7; 20,1
MS	m/z (%) = 645 (100, M ⁺), 438 (12), 323 (5), 217 (15)
Ausbeute	0,050 g (5 %, weißer Feststoff)

1,3-Bis-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-benzol (12)

Die Darstellung erfolgt nach Variante A der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

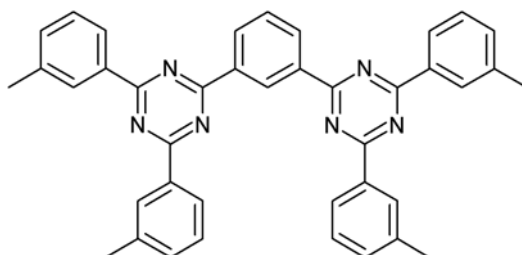
Eingesetzte Mengen

Isophthalsäuredichlorid	2,70 g (13 mmol)
Benzonitril	5,43 ml (5,48 g; 53 mmol)
SbCl ₅	3,37 ml (7,95 g; 27 mmol)
Dichlormethan	100 ml

Aufreinigung: Säulenfiltration mit Toluol

Charakterisierung

¹ H-NMR (CDCl ₃ /CF ₃ COOD)	δ (ppm) = 9,87 (s, 1H); 9,06 (dd, 2H); 8,64 (d, 8H); 8,05 (t, 1H); 7,90 (t, 4H); 7,73 (t, 8H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃ /CF ₃ COOD)	δ (ppm) = 169,8; 169,4; 137,2; 132,7; 132,6; 131,1; 130,7; 129,9; 129,5
MS	m/z (%) = 540 (96, M ⁺), 334 (66), 103 (100), 91 (91)
Ausbeute	1,06 g (15 %, weißer Feststoff)

1,3-Bis-[4,6-di-(3-methylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-benzol (13)

Die Darstellung erfolgt nach Variante A der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

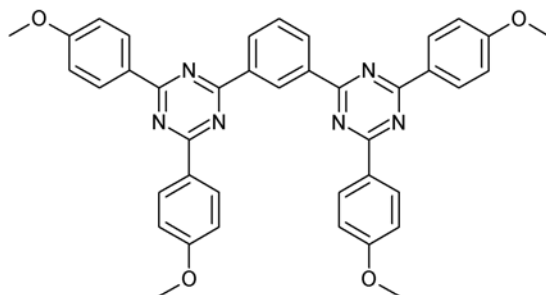
Eingesetzte Mengen

Isophthalsäuredichlorid	1,45 g (7,14 mmol)
Benzonitril	3,43 ml (3,35 g; 28,57 mmol)
SbCl ₅	1,81 ml (4,27 g; 14,28 mmol)
Dichlormethan	100 ml

Aufreinigung: Umkristallisation in Toluol

Charakterisierung

¹ H-NMR (CDCl ₃ /CF ₃ COOD)	δ (ppm) = 9,87 (s, 1H); 9,04 (dd, 2H); 8,48-8,41 (m, 8H); 7,99 (t, 1H); 7,68-7,55 (m, 8H); 2,54 (s, 12H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃ /CF ₃ COOD)	δ (ppm) = 170,2; 170,1; 140,3; 137,7; 137,1; 133,7; 132,5; 131,1; 130,8; 129,9; 129,6; 128,1; 21,5
MS	m/z (%) = 595 (78, M ⁺), 380 (51), 362 (38), 337 (53), 117 (100), 90 (39)
Ausbeute	1,70 g (40 %, weißer Feststoff)

1,3-Bis-[4,6-di-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-benzol (14)

Die Darstellung erfolgt nach Variante B der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

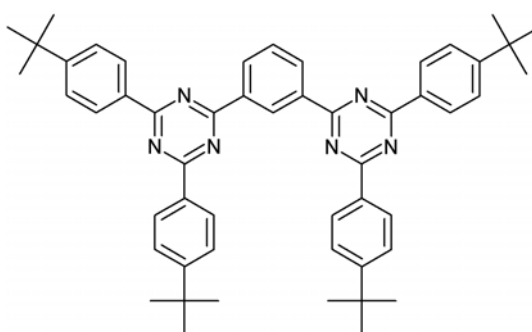
Eingesetzte Mengen

Isophthalsäuredichlorid	2,03 g (10 mmol)
4-Methoxybenzonitril	5,33 g (40 mmol)
SnCl ₄	2,35 ml (5,21 g; 20 mmol)
Dichlorethan	60 ml

Aufreinigung: Umkristallisation in DMF

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$)	δ (ppm) = 9,56 (s, 1H); 8,87 (dd, 2H); 8,63 (d, 8H); 7,96 (t, 1H); 7,16 (d, 8H); 4,00 (s, 12H)
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$)	δ (ppm) = 167,6; 167,3; 167,2; 136,3; 133,3; 132,2; 131,5; 130,6; 121,6; 115,4; 56,0
MS	m/z (%) = 412 (36), 394 (100), 133 (100), 90 (40)
Ausbeute	1,67 g (25 %, weißer Feststoff)

1,3-Bis-[4,6-di-(4-tert-butylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-benzol (15)

Die Darstellung erfolgt nach Variante B der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

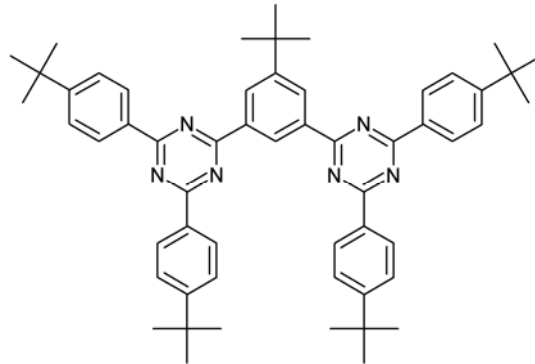
Eingesetzte Mengen

Isophthalsäuredichlorid	1,02 g (5 mmol)
4-tert-Butylbenzonnitril	3,39 ml (3,19 g; 20 mmol)
SbCl_5	1,27 ml (2,99 g; 10 mmol)
Dichlorethan	50 ml

Aufreinigung: Säulenchromatographie in Hexan/Dichlormethan 2/1 (v/v)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$)	δ (ppm) = 10,29 (s, 1H); 8,97 (dd, 2H); 8,79 (d, 8H); 7,78 (t, 1H); 7,65 (d, 8H); 1,44 (s, 36H)
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$)	δ (ppm) = 170,0; 169,9; 135,9; 134,5; 132,4; 130,6; 130,5; 129,1; 126,8; 35,9; 31,5
MS	m/z (%) = 765 (3, M^+), 770 (10), 462 (23), 367 (12), 160 (100), 144 (98)
Ausbeute	1,26 g (33 %, weißer Feststoff)

1,3-Bis-[4,6-di-(4-tert-butylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-tert-butylbenzol (16)

Die Darstellung erfolgt nach Variante B der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

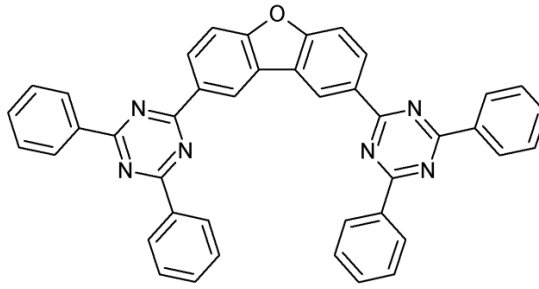
Eingesetzte Mengen

7	2,59 g (10 mmol)
4-tert-Butylbenzonnitril	6,78 ml (6,37 g; 40 mmol)
SbCl ₅	2,53 ml (5,98 g; 20 mmol)
Dichlorethan	60 ml

Aufreinigung: Extraktion mit Dichlormethan und Säulenchromatographie in Hexan/Dichlormethan 2/1 (v/v)

Charakterisierung

¹ H-NMR (CDCl ₃ /CF ₃ COOD)	δ (ppm) = 10,08 (t, 1H); 9,02 (d, 2H); 8,79 (d, 8H); 7,66 (d, 8H); 1,59 (s, 9H); 1,44 (s, 36 H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃ /CF ₃ COOD)	δ (ppm) = 170,4; 169,9; 135,9; 134,5; 132,4; 130,6; 130,5; 129,1; 126,8; 35,9; 31,5
MS	m/z (%) = 820 (81, M ⁺), 805 (100), 764 (12), 395 (52), 160 (63), 144 (25)
Ausbeute	5,66 g (69 %, weißer Feststoff)

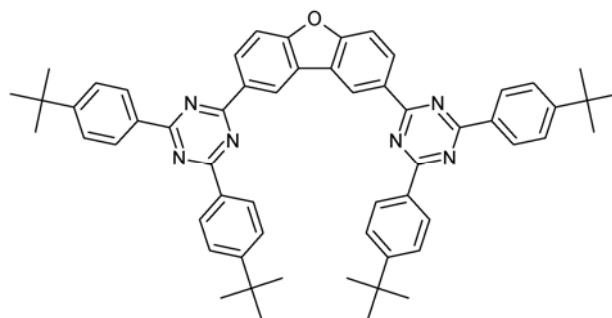
2,8-Bis-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-dibenzofuran (17)

Die Darstellung erfolgt nach Variante B der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Eingesetzte Mengen

10 (a)	2,29 g (7,8 mmol)
Benzonitril	3,2 ml (3,22 g; 31,2 mmol)
SbCl ₅	1,98 ml (5,98 g; 15,6 mmol)
Dichlorethan	60 ml

Aufreinigung und Charakterisierung waren aufgrund der zu geringen Löslichkeit nicht möglich.

2,8-Bis-[4,6-di-(4-tert-butylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-dibenzofuran (18)

Die Darstellung erfolgt nach Variante B der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Eingesetzte Mengen

10 (b)	1,29 g (4,4 mmol)
4-tert-Butylbenzonitril	2,77 ml (2,80 g; 17,6 mmol)
SbCl ₅	1,2 ml (2,63 g; 8,8 mmol)
Dichlorethan	50 ml

Aufreinigung: Extraktion mit Dichlormethan und Säulenchromatographie in Hexan/THF
10/1 (v/v)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) = 9,51 (d, 2H); 8,96 (dd, 2H); 8,74 (d, 8H); 7,75 (d, 2H);
7,65 (d, 8H); 1,44 (s, 36H)

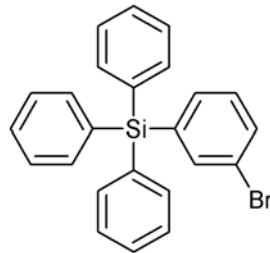
$^{13}\text{C-NMR}$ δ (ppm) = 171,9; 171,5; 159,9; 156,3; 134,1; 132,2; 129,2; 129,1;
126,0; 125,0; 122,6; 112,1; 35,4; 31,6

MS m/z (%) = 854 (45, M^+), 839 (37), 412 (22), 160 (25), 44 (100)

Ausbeute 1,58 g (42 %, weißer Feststoff)

10.3.2 Silylsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine

3-Bromphenyl-triphenylsilan (**19**)

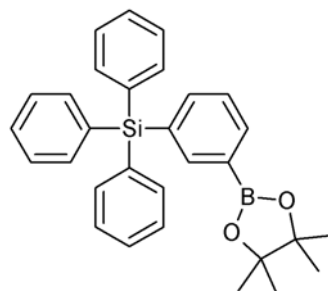


In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden unter Argon 2,06 ml 1,3-Dibrombenzol (3,32 g; 14,07 mmol) und 3,46 g Triphenylchlorsilan (11,73 mmol) in 80 ml absolutiertem Diethylether vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden bei dieser Temperatur 5,72 ml n-BuLi (14,31 mmol; 2,5 M in Hexan) langsam zutropft. Die Reaktionslösung lässt man unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung wird auf Wasser gegossen und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan als Laufmittel aufgereinigt.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 7,68-7,66 (m, 1H); 7,59-7,52 (m, 7H); 7,50-7,36 (m, 10H); 7,28-7,22 (m, 1H)
MS	m/z (%) = 416 (57, M^+), 337 (77), 259 (100), 181 (60)
Ausbeute	3,10 g (64 %, weißer Feststoff)

3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl-triphenylsilan (**20**)



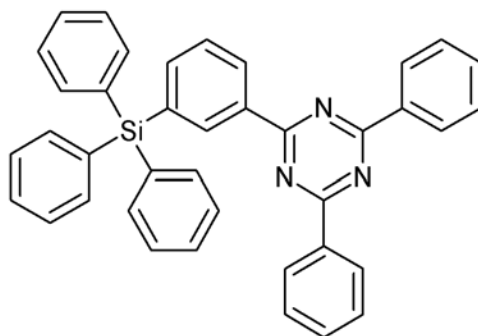
In einer wasserfreien Apparatur werden unter Schutzgas zunächst 0,5 g 3-Bromphenyl-triphenylsilan (**19**) (1,20 mmol), 0,734 g Bis(pinacolato)diboron (2,89 mmol) und

0,709 g Kaliumacetat (7,22 mmol) vorgelegt. Die Apparatur wird dreimal evakuiert und wieder mit Argon belüftet. Anschließend gibt man 10 ml wasserfreies N,N-Dimethylacetamid zu und entgast die Mischung unter Rühren sieben Mal, dabei wird der Kolben in ein nicht geheiztes Ölbad eingetaucht um ein Abfallen der Innentemperatur zu vermeiden. Man gibt 0,012 g PdCl₂(dppf) (0,014 mmol) hinzu und entgast weitere sieben Mal. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erwärmt und 26 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend gießt man die Reaktionslösung auf Eiswasser und rührt bis das Eis geschmolzen ist. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, in Ether gelöst und über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/Ether 10/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt.

Charakterisierung

¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm) = 8,10 (s, 1H); 7,88 (dt, 1H); 7,62 (dt, 1H); 7,60-7,53 (m, 6H); 7,46-7,33 (m, 10H); 1,33 (s, 12H)m
MS	m/z (%) = 462 (50, M ⁺), 385 (100), 378 (99), 308 (63), 285 (95), 259 (77), 181 (47), 84 (57)
Ausbeute	0,365 g (66 %, weißer Feststoff)

2,4-Diphenyl-6-(3'-triphenylsilylphenyl)-1,3,5-triazin (**21**)



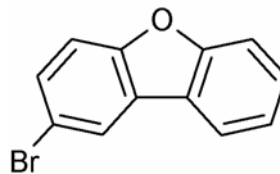
0,3 g 3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl-triphenylsilan (**20**) (0,648 mmol) und 0,144 g 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin (0,540 mmol) werden in 15 ml 1,4-Dioxan und 5 ml Toluol gelöst. Hierzu gibt man eine Lösung von 0,195 g Kaliumphosphat (0,920 mmol) in 5 ml Wasser. Die Reaktionsmischung wird durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast. Nach der Zugabe von 15 mg Tris(dibenzyliden-

aceton)dipalladium (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$; 0,016 mmol) und 11 mg Tricyclohexylphosphin (PCy_3 ; 0,0378 mmol) werden weitere drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen durchgeführt. Man lässt die Mischung bei 90 °C für 20 h rühren. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mehrmals mit THF extrahiert. Die organischen Phasen wäscht man mit gesättigter Kochsalzlösung, trocknet mit Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/Toluol 1/1 (v/v) als Laufmittel.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 9,03 (s, 1H); 8,82 (dt, 1H); 8,67 (dd, 4H); 7,88 (dt, 1H); 7,71-7,40 (m, 22H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 171,7; 171,6; 140,4; 137,5; 136,6; 136,3; 135,6; 135,1; 134,1; 132,6; 130,1; 129,9; 129,1; 128,7; 128,4; 128,1
MS	m/z (%) = 567 (100, M^+), 490 (77), 413 (31), 259 (31)
Ausbeute	0,264 g (86 %, weißer Feststoff)

2-Bromdibenzofuran (22)

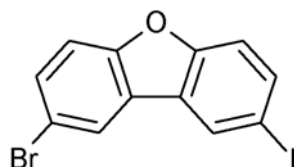


In einem Kolben werden 18,75 g Dibenzofuran (111,5 mmol) in 100 ml Eisessig suspendiert und auf 50 °C erwärmt bis alles gelöst ist. Dann werden 5,71 ml Brom (17,82 g, 111,5 mmol) langsam zugetropft, so dass die Temperatur 60 °C nicht überschreitet. Die Reaktionsmischung lässt man über Nacht weiterrühren und dabei auf RT abkühlen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Eisessig und danach mit Wasser gewaschen (Teil 1). Die Mutterlauge wird in Eiswasser gegossen und gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen (Teil 2).

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 8,07 (d, 1H); 7,91 (d, 1H); 7,60-7,41 (m, 4H); 7,40-7,32 (m, 1H)
--------------------------------------	---

MS	m/z (%) = 246 (100, M^+), 167 (18), 139 (73), 70 (27)
Ausbeute	Teil 1: 6,90 g (26 %, weißer Feststoff) Teil 2 : 11,5 g (64 %) liegen als Gemisch mit dem Edukt vor

2-Brom-8-ioddibenzofuran (23)

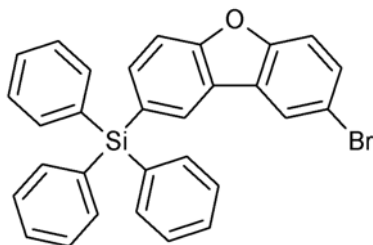
6 g 2-Bromdibenzofuran (**22**) (24,28 mmol), 1,29 g Iodsäure (HIO_3 ; 7,29 mmol) und 2,47 g Iod (I_2 ; 9,72 mmol) werden in 45 ml Essigsäure, 7 ml Schwefelsäure, 9 ml Wasser und 7 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 3 h bei 70 °C gerührt. Anschließend lässt man die Mischung auf RT abkühlen und filtriert den ausgefallenen Feststoff ab. Der Niederschlag wird mit wenig Essigsäure und sowie mit Wasser und Methanol gewaschen.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) = 8,23 (d, 1H); 8,02 (d, 1H); 7,75 (dd, 1H); 7,57 (dd, 1H); 7,44 (d, 1H); 7,34 (d, 1H)

MS m/z (%) = 372 (100, M^+), 245 (25), 217 (32), 138 (35)

Ausbeute 6,80 g (75 %, weißer Feststoff)

2-Brom-8-triphenylsilyldibenzofuran (24)

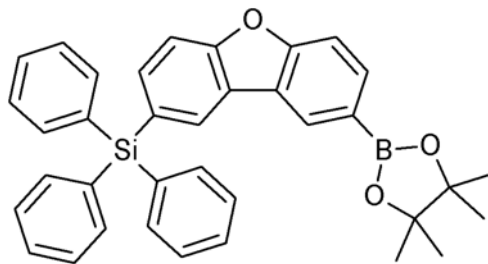
Unter Argon werden in einem ausgeheizten Dreihalskolben 6,22 g 2-Brom-8-ioddibenzofuran (**23**) (16,67 mmol) in 60 ml absolutiertem Diethylether suspendiert. Nachdem die Mischung auf -15 °C (NaCl/Eis -Kältemischung) abgekühlt wurde, tropft man 11 ml $n\text{-BuLi}$ (17,50 mmol, 1,6 M in Hexan) langsam zu und lässt 2 h bei dieser

Temperatur rühren. 4,91 g Triphenylchlorsilan (16,67 mmol) werden in 30 ml absolutiertem Diethylether gelöst und der Reaktionslösung zugetropft. Anschließend lässt man diese über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Nach der Zugabe von 10 ml Methanol verdünnt man mit Diethylether und wäscht die organischen Phasen mehrmals mit Wasser. Nach der Trocknung über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan-Gemisch (100/0 bis 20/1, v/v) als Laufmittel.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 8,10 (s, 1H); 7,99 (d, 1H); 7,69 (dd, 1H); 7,64-7,56 (m, 7H); 7,54 (dd, 1H); 7,51-7,35 (m, 10H)
MS	m/z (%) = 506 (100, M^+), 429 (100), 350 (34), 259 (41), 181 (29)
Ausbeute	4,09 g (49 %, transparentes Glas)

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-8-triphenylsilyldibenzofuran (25)



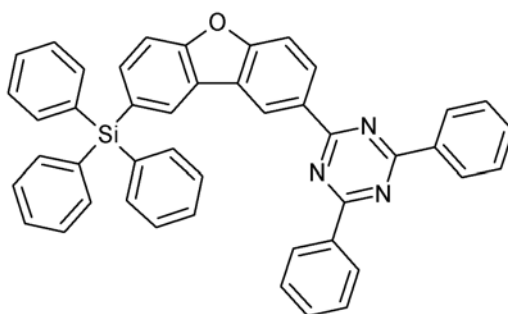
Die Durchführung und Aufreinigung erfolgt analog zu 3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl-triphenylsilan (**20**).

Eingesetzte Mengen:

2-Brom-8-triphenylsilyldibenzofuran (24)	3,05 g (6,03 mmol)
Bis(pinacolato)diboron	3,68 g (14,47 mmol)
$\text{PdCl}_2(\text{dppf})$	0,063 g (0,077 mmol)
Kaliumacetat	3,55 g (36,17 mmol)
DMAc (wasserfrei)	45 ml

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 8,35 (s, 1H); 8,20 (s, 1H); 7,92 (dd, 1H); 7,64-7,54 (m, 9H); 7,48-7,36 (m, 9H); 1,37 (s, 12H)
MS	m/z (%) = 552 (100, M^+), 475 (82), 468 (46), 375 (46), 259 (20)
Ausbeute	1,43 g (43 %, weißer Feststoff)

2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-8-triphenylsilyldibenzofuran (26)

Die Durchführung erfolgt wie für 2,4-Diphenyl-6-(3'-triphenylsilylphenyl)-1,3,5-triazin (**21**) beschrieben.

Eingesetzte Mengen:

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-8-triphenylsilyldibenzofuran (25)	1,26 g (2,28 mmol)
2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin	0,509 g (1,90 mmol)
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	0,053 g (0,058 mmol)
PCy_3	0,038 g (0,136 mmol)
Kaliumphosphat	0,686 g (3,23 mmol)
Wasser	12 ml
1,4-Dioxan	40 ml
Toluol	12 ml

Aufreinigung: Säulenchromatographie in Hexan/THF 10/1 (v/v)

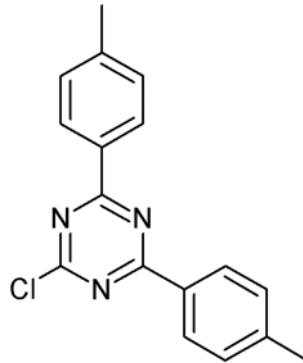
Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 9,30 (d, 1H); 8,97 (dd, 1H); 8,80 (dd, 4H); 8,41 (s, 1H); 7,75 (d, 1H); 7,72-7,56 (m, 14H); 7,54-7,40 (m, 9H)
--------------------------------------	--

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 172,0; 171,9; 159,5; 158,4; 136,8; 136,6; 136,2; 134,7; 132,8; 131,7; 130,1; 129,7; 129,3; 129,1; 129,0; 128,8; 128,4; 124,9; 124,5; 122,5; 112,1; 112,0
MS	m/z (%) = 657 (100, M^+), 580 (76), 503 (19), 296 (28), 259 (18), 103 (14)
Ausbeute	1,10 g (88 %, weißer Feststoff)

10.3.3 Donorsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine

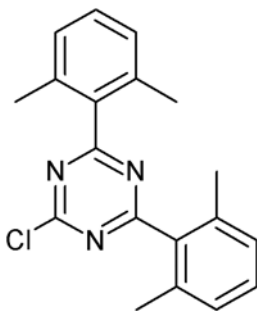
2-Chlor-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (27)



In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden unter Argon 2,34 g Magnesiumspäne (0,1 mol) in 10 ml wasserfreiem THF vorgelegt. Dazu gibt man einige Tropfen von 12,3 ml 1-Brom-4-methylbenzol (17,10 g; 0,1 mol) bis die Grignardreaktion anspringt (kann evtl. auch durch Erwärmen und Zugabe von Iod unterstützt werden). Das restliche Bromid wird mit 25 ml wasserfreiem THF zugetropft. Anschließend wird die Mischung für 1,5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Grignardlösung werden 6,09 g Cyanursäurechlorid (0,033 mol), gelöst in 25 ml wasserfreiem THF, zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 0 bis 10 °C gehalten wird. Es wird solange bei RT gerührt bis im Dünnschichtchromatogramm kein Monoaryltriazin mehr zu erkennen ist. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit Toluol verdünnt und die erhaltene Suspension auf 12 %-ige wässrige HCl gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Hexan/Toluol 1/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt.

Charakterisierung

¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm) = 8,50 (d, 4H); 7,34 (d, 4H); 2,46 (s, 6H)
MS	m/z (%) = 295 (96, M ⁺), 117 (100)
Ausbeute	7,80 g (80 %, weißer Feststoff)

2-Chlor-4,6-di-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (28)

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift für 2-Chlor-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (27).

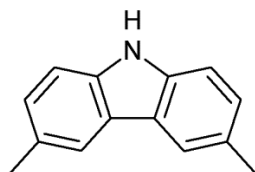
Eingesetzte Mengen

Magnesiumspäne	0,328 g (13,51 mmol)
2-Brom-1,3-dimethylbenzol	1,8 ml (2,5 g; 13,51 mmol)
Cyanursäurechlorid	0,830 g (4,5 mmol)
THF (wasserfrei)	18 ml

Aufreinigung: Säulenchromatographie in Hexan/Toluol 1/2 (v/v)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 7,27 (t, 2H); 7,13 (d, 4H); 2,22 (s, 12H)
MS	m/z (%) = 323 (64, M^+), 308 (48), 130 (100)
Ausbeute	0,470 g (32 %, weißer Feststoff)

3,6-Dimethylcarbazol (29)**Schritt 1: 3,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol**

In einem Dreihalskolben löst man 8,84 g Methylcyclohexanon (79 mmol) in 40 ml Essigsäure und gibt 12,5 g Tolyhydrazin x HCl (79 mmol) portionsweise innerhalb von 30 Minuten unter Argongegenstrom zu. Die erhaltene Suspension wird 1 h bei 80 °C

gerührt (DC-Kontrolle). Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird der entstandene Niederschlag durch Zugabe von Dichlormethan gelöst. Anschließend wird die Lösung durch vorsichtige Zugabe einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung neutralisiert (starke CO_2 -Entwicklung). Die organische Phase wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. 3,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol wurde in einer Ausbeute von 83 % (13,12 g) in Form von hellbraunen Kristallen erhalten und wird ohne weitere Reinigung für Schritt 2 eingesetzt.

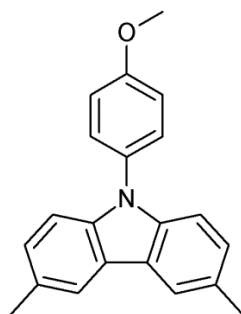
Schritt 2: 3,6-Dimethylcarbazol

In einem ausgeheizten Kolben werden 13,12 g 3,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (66 mmol) und 40 ml 1,2,4-Trimethylbenzol vorgelegt und unter Rühren auf 100 °C erhitzt bis alles gelöst ist. Anschließend gibt man zu dieser Lösung unter Argongegenstrom 3,72 g des Katalysators 10 % Palladium auf Aktivkohle (35 mmol) und rührt 22 h bei 170 °C. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung über eine Aloxsäule filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Das Produkt wird mit Dichlormethan aus der Säule gewaschen. Nach dem Einengen des Dichlormethans wird das in 1,2,4-Trimethylbenzol gelöste 3,6-Dimethylcarbazol in Hexan ausgefällt und abfiltriert. Die Ausbeute für Schritt 2 beträgt 82 % (10,5 g).

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 7,84 (s, 2H); 7,29 (d, 2H); 7,22 (d, 2H); 2,53 (s, 6H)
MS	m/z (%) = 195 (100, M^+), 180 (11), 96 (20)
Ausbeute (gesamt)	10,5 g (68 %, weißer Feststoff)

9-(4-Methoxyphenyl)-3,6-dimethylcarbazol (30)

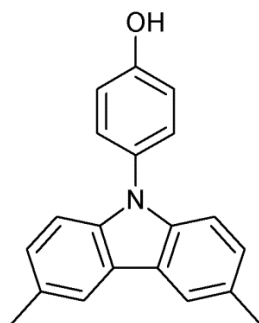


In einem ausgeheizten Kolben werden unter Argon 6,63 g 3,6-Dimethylcarbazol (**29**) (0,034 mol), 5,17 g 4-Iodanisol (41 mmol), 0,23 g Kupfer-(I)-iodid (1,2 mmol), 15,13 g Kaliumphosphat (71 mmol) und 0,98 ml trans-1,2-Diaminocyclohexan (0,93 g; 8,1 mmol) in 25 ml Dioxan gelöst. Die Lösung wird 22 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT erfolgt die Abtrennung des Katalysators durch Filtration über eine Alox-Säule mit Dichlormethan als Lösungsmittel. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Umkristallisation in Ethanol aufgereinigt.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 7,90 (s, 2H); 7,44 (d, 2H); 7,21 (d, 4H); 7,10 (d, 2H); 3,91 (s, 3H); 2,54 (s, 6H)
MS	m/z (%) = 301 (100, M^+), 286 (68), 256 (14), 242 (20), 150 (20)
Ausbeute	6,58 g (64 %, weißer Feststoff)

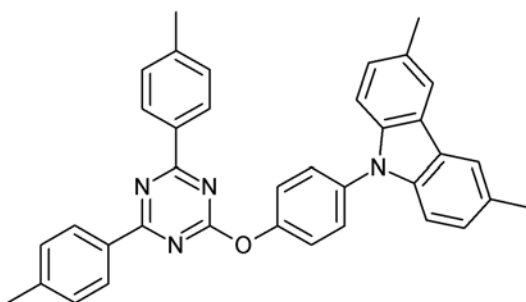
9-(4-Hydroxyphenyl)-3,6-dimethylcarbazol (**31**)



2,93 g 9-(4-Methoxyphenyl)-3,6-dimethylcarbazol (**30**) (9,7 mmol) und 23 ml trockenes Dichlormethan werden in einem ausgeheizten Kolben unter Argon vorgelegt. Nach Abkühlen der Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 12,6 ml einer Bortribromid-Lösung (12,6 mmol, 1M Lösung in Dichlormethan) langsam zugetropft. Man lässt die Reaktionsmischung über Nacht rühren und dabei auf RT erwärmen. Nach der Zugabe von 100 ml Wasser wird das Produkt mit Dichlormethan extrahiert und die gesammelten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt, dabei wird Cyclohexan/THF 7/1 (v/v) als Laufmittel verwendet.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 7,90 (s, 2H); 7,44 (d, 2H); 7,21 (d, 4H); 7,02 (d, 2H); 5,02 (s, 1H); 2,54 (s, 6H)
MS	m/z (%) = 287 (100, M^+), 272 (11), 192 (15), 143 (10)
Ausbeute	2,47 g (88 %, weißer Feststoff)

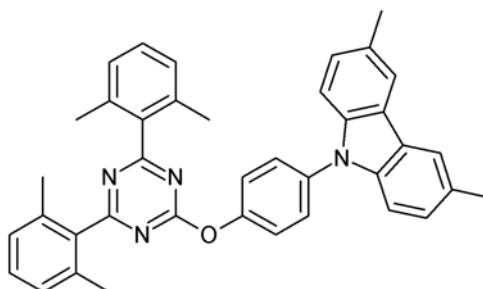
2-[4-(3,6-Dimethylcarbazol-9-yl)-phenoxy]-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (32)

Zunächst wird eine Phenolatlösung hergestellt, dazu werden 0,370 g 9-(4-Hydroxyphenyl)-3,6-dimethylcarbazol (**31**) (1,29 mmol) gelöst in 16 ml Aceton und 0,047 g Natriumhydroxid (1,18 mmol) gelöst in 4 ml Wasser vermischt und 30 Minuten gerührt. In der Zwischenzeit löst man 0,317 g 2-Chlor-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**27**) in 40 ml Aceton und tropft anschließend die vorbereitete Phenolatlösung hinzu. Die Mischung wird 1 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von 40 ml Wasser filtriert man das ausgefallene Produkt ab und wäscht dieses mit Wasser, Hexan und Ethanol. Das Rohprodukt erfordert keine weitere Aufreinigung.

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 8,48 (d, 4H); 7,93 (s, 2H); 7,60 (dd, 4H); 7,40-7,23 (m, 8H); 2,57 (s, 6H); 2,46 (s, 6H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 174,2, 171,8; 150,8; 143,9; 139,5; 135,6; 132,8; 129,6; 129,4; 129,3; 127,9; 127,3; 123,6; 123,4; 120,4; 109,5; 21,9; 21,6
MS	m/z (%) = 546 (100, M^+), 387 (21), 270 (11), 194 (6), 143 (14)
Ausbeute	0,580 g (99 %, weißer Feststoff)

**2-[4-(3,6-dimethylcarbazol-9-yl)-phenoxy]-4,6-di-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin
(33)**



Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für 2-[4-(3,6-Dimethylcarbazol-9-yl)-phenoxy]-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**32**).

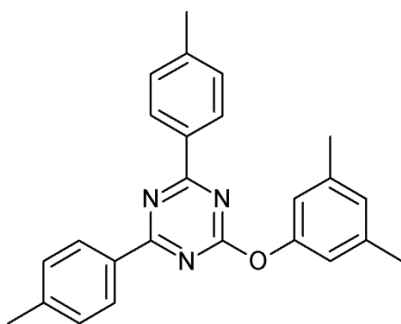
Eingesetzte Mengen

2-Chlor-4,6-di-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (28)	0,444 g (1,37 mmol)
9-(4-Hydroxyphenyl)-3,6-dimethylcarbazol (31)	0,473 g (1,65 mmol)
Natriumhydroxid	0,060 g (1,51 mmol)
Wasser	5 ml
Aceton	50 ml + 20 ml (Phenolat)

Aufreinigung: Säulenchromatographie in Hexan/THF 5/1 (v/v)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 7,90 (s, 2H); 7,63-7,48 (m, 4H); 7,35-7,10 (m, 10H); 2,56 (s, 6H); 2,26 (s, 12 H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 179,3; 171,1; 150,4; 139,4; 136,9; 136,0; 135,3; 129,4; 128,0; 127,3; 123,6; 123,0; 120,3; 109,5; 21,5; 20,2;
MS	m/z (%) = 574 (100, M^+), 401 (26), 270 (46), 255 (37), 173 (23), 132 (87), 103 (8)
Ausbeute	0,550 g (70 %, farbloser Feststoff)

2-(3,5-Dimethylphenoxy)-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (34)

Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für 2-[4-(3,6-Dimethylcarbazol-9-yl)-phenoxy]-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**32**).

Eingesetzte Mengen:

2-Chlor-4,6-di-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (27)	0,296 g (1,0 mmol)
3,5-Dimethylphenol	0,134 g (1,1 mmol)
Natriumhydroxid	0,042 g (1,05 mmol)
Wasser	4 ml
Aceton	40 ml + 16 ml (Phenolat)

Aufreinigung: Säulenchromatographie in Hexan/Toluol 1/2 (v/v)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm) = 8,44 (d, 4H); 7,30 (d, 4H); 6,94 (s, 3H); 2,44 (s, 6H); 2,38 (s, 6H)
MS	m/z (%) = 381 (91, M^+), 289 (12), 263 (14), 222 (100), 143 (38), 91 (36)
Ausbeute	0,163 g (55 %, weißer Feststoff)

11 Literaturverzeichnis

- [1] T. A. Edison, US 223898.
- [2] J. Johnson, *Chem. Eng. News* **2007**, *85*, 46.
- [3] A. Misra, P. Kumar, M. N. Kamalasanan, S. Chandra, *Semicond. Sci. Technol.* **2006**, *21*, R35.
- [4] *Amtsblatt der Europäischen Union. Verordnung (EG) Nr. 244/2009*, **2009**.
- [5] C. J. Humphreys, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 459.
- [6] S. Tonzani, *Nature* **2009**, *459*, 312.
- [7] E. F. Schubert, *Science* **2005**, *308*, 1274.
- [8] N. Holonyak, JR., S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1962**, *1*, 82.
- [9] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1687.
- [10] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, T. Mukai, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 354002.
- [11] http://www.osram.com/osram_com/News/Business_Financial_Press/2010/101001_OLED.html (abgerufen am 06.07.2011).
- [12] <http://www.ledsmagazine.com/news/8/5/20> (abgerufen am 06.07.2011).
- [13] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [14] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 815.
- [15] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151.
- [16] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
- [17] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Luessem, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234.
- [18] http://www.osram.de/osram_de/Presse/Fachpresse/Optohalbleiter_%28LED%2c_Laser%29/2011/110615_OLED_Effizienz-Rekordverdaechtig.html (abgerufen am 07.07.2011).
- [19] M. Schwörer, H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2007**.
- [20] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2001**.
- [21] R. Kassing (Ed.) *Bergmann Schaefer - Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 6, Festkörper*, Walter de Gruyter, Berlin, **2005**.
- [22] D. Hertel, H. Bässler in *Organic Light-Emitting Devices. Synthesis, Properties, and Applications* (Hrsg.: K. Müllen, U. Scherf), WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.

- [23] A. Köhler, H. Bässler, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, *66*, 71.
- [24] H. Sasabe, J. Takamatsu, T. Motoyama, S. Watanabe, G. Wagenblast, N. Langer, O. Molt, E. Fuchs, C. Lennartz, J. Kido, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5003.
- [25] D. Hertel, C. D. Mueller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 336.
- [26] M. Deussen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 76.
- [27] V. Arkhipov, E. Emelianova, Y. Tak, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 848.
- [28] I. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656.
- [29] M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 85201.
- [30] J. Kim, M. Granström, R. Friend, N. Johansson, W. Salaneck, R. Daik, W. Feast, F. Cacialli, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6859.
- [31] D. Milliron, I. Hill, C. Shen, A. Kahn, J. Schwartz, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 572.
- [32] J. Hwang, A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 103705.
- [33] I. Hill, A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 5583.
- [34] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2763.
- [35] M. Pfeiffer, S. Forrest, K. Leo, M. Thompson, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1633.
- [36] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233.
- [37] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. (B)* **1993**, *175*, 15.
- [38] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [39] R. Schmechel, H. von Seggern, *Phys. Stat. Sol. (A)* **2004**, *201*, 1215.
- [40] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55.
- [41] D. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- [42] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2000**, *403*, 750.
- [43] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2030.
- [44] S. Forrest, D. Bradley, M. Thompson, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1043.
- [45] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422.
- [46] D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, J. P. Spindler, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 124510.
- [47] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 83302.
- [48] L. Xiao, S.-J. Su, Y. Agata, H. Lan, J. Kido, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1271.
- [49] A. R. Duggal, J. J. Shiang, C. M. Heller, D. F. Foust, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3470.
- [50] B. C. Krummacher, V. Choong, M. K. Mathai, S. A. Choulis, F. So, F. Jermann, T. Fiedler, M. Zachau, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 113506.
- [51] J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Science* **1995**, *267*, 1332.
- [52] H. Kim, D. Kim, K. Lee, M. Huh, S. H. Jeong, K. I. Kim, T. Seong, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 183503.
- [53] K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 572.
- [54] M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 233.

- [55] G. He, C. Rothe, S. Murano, A. Werner, O. Zeika, J. Birnstock, *Journal of the Society for Information Display* **2009**, *17*, 159.
- [56] P. Strohhriegl, J. V. Grazulevicius, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1439.
- [57] K. Naito, A. Miura, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6240.
- [58] B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2235.
- [59] M. Jandke, P. Strohhriegl, S. Berleb, E. Werner, W. Bruetting, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6434.
- [60] J. Bettenhausen, P. Strohhriegl, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 507.
- [61] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stössel, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissörtel, J. Salbeck, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 130.
- [62] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, *Synthetic Metals* **1997**, *91*, 209.
- [63] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1.
- [64] Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 677.
- [65] Y. Shirota in *Organic Light-Emitting Devices. Synthesis, Properties, and Applications* (Hrsg.: K. Müllen, U. Scherf), WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [66] J. Lee, K. Song, S. J. Lee, H. Y. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 133304.
- [67] L. Lin, R. Young, M. Mason, S. Jenekhe, P. Borsenberger, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 864.
- [68] C. Giebeler, H. Antoniadis, D. Bradley, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 608.
- [69] P. Borsenberger, L. Pautmeier, R. Richert, H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8276.
- [70] K. Goushi, R. Kwong, J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 7798.
- [71] J. Lee, N. Chopra, S. Eom, Y. Zheng, J. Xue, F. So, J. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 123306.
- [72] L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong, J. Kido, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 926.
- [73] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9945.
- [74] R. A. Klenkler, H. Aziz, an Tran, Z. D. Popovic, G. Xu, *Organic Electronics* **2008**, *9*, 285.
- [75] M. E. Kondakova, T. D. Pawlik, R. H. Young, D. J. Giesen, D. Y. Kondakov, C. T. Brown, J. C. Deaton, J. R. Lenhard, K. P. Klubek, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 094501/1-094501/17.
- [76] S.-J. Su, T. Chiba, T. Takeda, J. Kido, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2125.
- [77] M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10967.
- [78] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4.
- [79] C.-H. Yang, C.-C. Tai, I. W. Sun, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 947.
- [80] P. Coppo, E. A. Plummer, L. de Cola, *Chem. Commun.* **2004**, 1774.

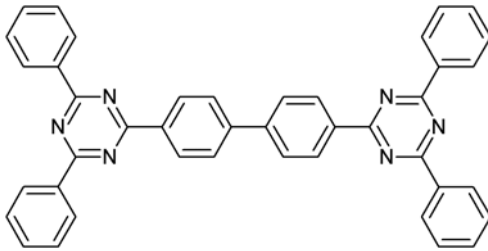
- [81] C.-H. Yang, S.-W. Li, Y. Chi, Y.-M. Cheng, Y.-S. Yeh, P.-T. Chou, G.-H. Lee, C.-H. Wang, C.-F. Shu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7770.
- [82] S.-C. Lo, C. P. Shipley, R. N. Bera, R. E. Harding, A. R. Cowley, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5119.
- [83] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082.
- [84] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422.
- [85] I. Avilov, P. Marsal, J.-L. Brédas, D. Beljonne, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1624.
- [86] W. Zhu, Y. Mo, M. Yuan, W. Yang, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2045.
- [87] A. van Dijken, K. Brunner, H. Börner, B. M. W. Langeveld in *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Hrsg.: H. Yersin), WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2008**.
- [88] J. S. Brinen, J. G. Koren, W. G. Hodgson, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 3095.
- [89] G. J. Stueber, M. Kieninger, H. Schettler, W. Busch, B. Goeller, J. Franke, H. E. A. Kramer, H. Hoier, S. Henkel, et al., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10097.
- [90] J. E. Adams, W. W. Mantulin, J. R. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5477.
- [91] I. Tanaka, Y. Tabata, S. Tokito, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 86.
- [92] S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 569.
- [93] P. Schrögel, N. Langer, C. Schildknecht, G. Wagenblast, C. Lennartz, P. Strohriegl, *Organic Electronics* **2011**, *12*, 2047.
- [94] M.-H. Tsai, H.-W. Lin, H.-C. Su, T.-H. Ke, C.-c. Wu, F.-C. Fang, Y.-L. Liao, K.-T. Wong, C.-I. Wu, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1216.
- [95] K. Brunner, A. van Dijken, H. Boerner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035.
- [96] J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 876.
- [97] X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4743.
- [98] J.-J. Lin, W.-S. Liao, H.-J. Huang, F.-I. Wu, C.-H. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 485.
- [99] P. A. Vecchi, A. B. Padmaperuma, H. Qiao, L. S. Sapochak, P. E. Burrows, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4211.
- [100] S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 125328.
- [101] S. H. Kim, J. Jang, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 23513.
- [102] H. Inomata, K. Goushi, T. Masuko, T. Konno, T. Imai, H. Sasabe, J. J. Brown, C. Adachi, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1285.
- [103] K. S. Son, M. Yahiro, T. Imai, H. Yoshizaki, C. Adachi, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4439.
- [104] M. M. Rothmann, S. Haneder, E. Da Como, C. Lennartz, C. Schildknecht, P. Strohriegl, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2403.
- [105] S.-J. Su, H. Sasabe, T. Takeda, J. Kido, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1691.

- [106] F.-M. Hsu, C.-H. Chien, P.-I. Shih, C.-F. Shu, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1017.
- [107] S. O. Jeon, K. S. Yook, C. W. Joo, J. Y. Lee, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1872.
- [108] A. V. Aksenov, I. V. Aksenova, *Chem. Heterocycl. Comp.* **2009**, *45*, 130.
- [109] C. Grundmann, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 393.
- [110] G. Odian, *Principles of Polymerization (Fourth Edition)*, Wiley-Interscience, **2004**.
- [111] H. Zollinger, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 125.
- [112] K. Huthmacher, D. Most in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [113] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial organic chemistry*, VCH, Weinheim, New York, **1997**.
- [114] R. Fink, Y. Heischkel, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, C. Jonda, M. Hueppauff, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3620.
- [115] C. A. M. Afonso, N. M. T. Lourenco, A. A. de Rosatella, *Molecules* **2006**, *11*, 81.
- [116] D. Martin, M. Bauer, V. A. Pankratov, *Russ. Chem. Rev.* **1978**, *47*, 975.
- [117] K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* **1985**, *1985*, 1.
- [118] S. Yanagida, M. Yokoe, I. Katagiri, M. Ohoka, S. Komori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 306.
- [119] R. L. N. Harris, *Synthesis* **1980**, *1980*, 841.
- [120] R. J. Kray, R. Seltzer, R. A. E. Winter, *Amer. Chem. Soc., Div. Org. Coatings Plast. Chem.* **1971**, *31*, 569.
- [121] V. P. Borovik, V. P. Mamaev, *Sib. Khim. Zh.* **1991**, 96.
- [122] P. Eitner, F. Krafft, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 2263.
- [123] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Spille, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 209.
- [124] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 334.
- [125] S. Ren, Q. Fang, F. Yu, D. Bu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6554.
- [126] F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2174.
- [127] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223.
- [128] T. Yamamoto, J. Ishizu, T. Kohara, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3758.
- [129] H. W. Schmidt, D. Guo, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2029.
- [130] T. Morimoto, K. Kakiuchi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5698.
- [131] V. V. Grushin, H. Alper, *Organometallics* **1993**, *12*, 3846.
- [132] H. G. O. Becker, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [133] W. H. Watson, US 3190853 A1, **19611220**.
- [134] <http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepcontent.asp?print=1&showprint=1&prep=cv2p0428> (abgerufen am 26.02.2009).
- [135] M. Al-Talib, H. Tashtoush, M. Al-Omari, *J. prakt. Chem.* **1991**, *333*, 303.
- [136] D. Herrmann, D. Ehrenberg, K. Podeschwa, *J. prakt. Chem.* **1992**, *334*, 151.
- [137] A. Yamakawa, H. Aihara, T. Tanaka, M. Sato, JP2006225321, **2006**.
- [138] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.

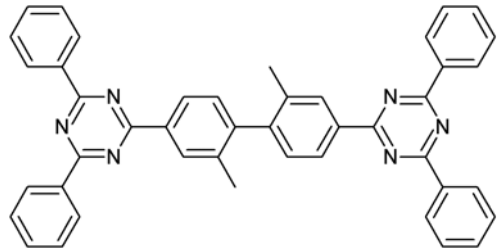
- [139] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bäessler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551.
- [140] C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434.
- [141] M. Bold, C. Lennartz, M. Prinz, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, M. Bäte, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht, H.-H. Johannes, WO2005019373(A2).
- [142] J.-W. Kang, D.-S. Lee, H.-D. Park, Y.-S. Park, J. W. Kim, W.-I. Jeong, K.-M. Yoo, K. Go, S.-H. Kim, J.-J. Kim, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3714.
- [143] H. O. Wirth, O. Königstein, W. Kern, *Justus Liebigs Ann. Chem* **1960**, *634*, 84.
- [144] N. Langer, C. Schildknecht, S. Watanabe, E. Fuchs, G. Wagenblast, C. Lennartz, O. Molt, K. Dormann, C. Loh, A. Hunze et al., WO2010079051 (A1).
- [145] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [146] J. Takagi, K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8001.
- [147] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [148] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [149] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047.
- [150] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.
- [151] E. Fuchs, N. Moonen, C. Lennartz, P. Strohrriegl, M. Rothmann, WO2009053278 A1.
- [152] M. M. Rothmann, E. Fuchs, C. Schildknecht, N. Langer, C. Lennartz, I. Münster, P. Strohrriegl, *Organic Electronics* **2011**, *12*, 1192.
- [153] H. Henneberger, M. Wagner, EP0577559A2, **19930624**.
- [154] C. U. Rogers, B. B. Corson, *Org. Synth.* **1950**, *30*, 90.
- [155] W. Borsche, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1908**, *359*, 49.
- [156] E. C. Horning, M. G. Horning, G. N. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3935.
- [157] A. Klapars, J. C. Antilla, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727.
- [158] J. McOmie, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289.
- [159] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **1996**, *273*, 884.
- [160] H. Aziz, Z. D. Popovic, N.-X. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 370.
- [161] <http://de.wikipedia.org/wiki/Excimer> (abgerufen am 25.04.2012).
- [162] W. Klöpffer, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 2337.
- [163] P. C. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2945.
- [164] K. Tani, Y. Tohda, H. Takemura, H. Ohkita, S. Ito, M. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2001**, 1914.
- [165] S. T. Hoffmann, P. Schrögel, M. Rothmann, R. Q. Albuquerque, P. Strohrriegl, A. Köhler, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 414.
- [166] http://www.adsdyes.com/products/pdf/electrophosphorescent/ADS076_RE_DATA.pdf (abgerufen am 17.02.2012).

12 Strukturverzeichnis

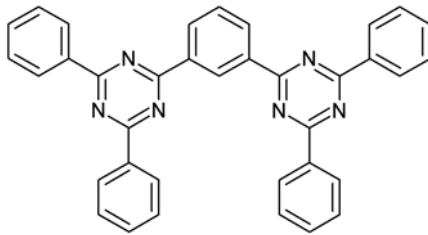
Arylsubstituierte Bis-1,3,5-triazine (Kapitel 4)



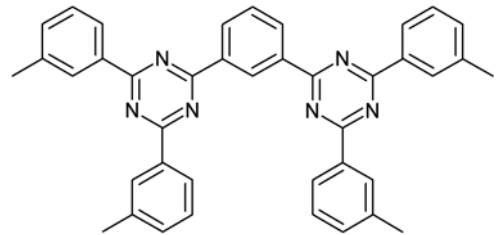
3 (BTB)
 $C_{42}H_{28}N_6$
 616,73 g/mol



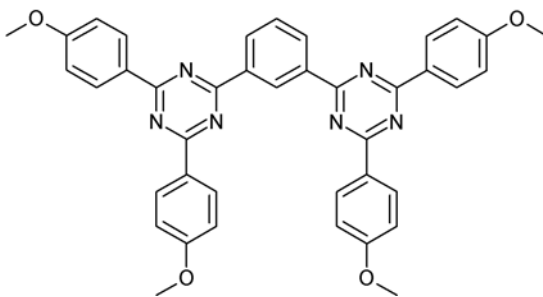
11
 $C_{44}H_{32}N_6$
 644,77 g/mol



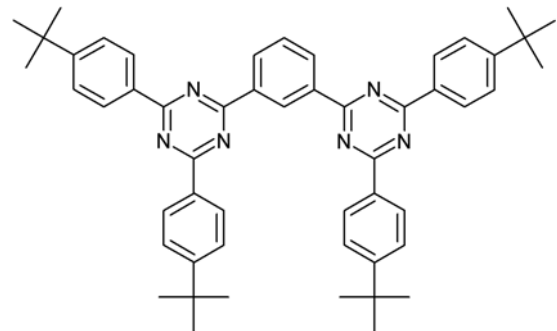
12
 $C_{36}H_{24}N_6$
 540,63 g/mol



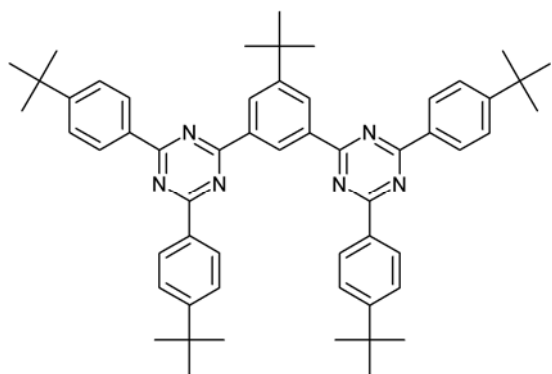
13
 $C_{40}H_{32}N_6$
 596,74 g/mol



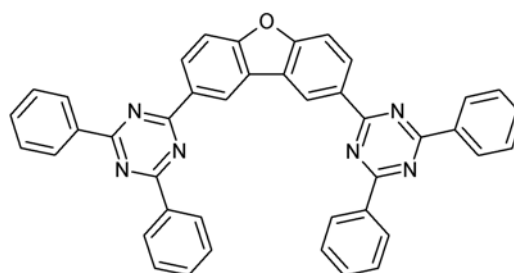
14
 $C_{40}H_{32}N_6O_4$
 660,74 g/mol



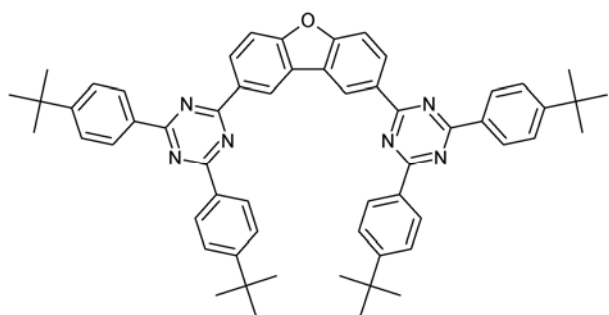
15
 $C_{52}H_{56}N_6$
 765,07 g/mol



16
 $C_{56}H_{64}N_6$
 821,15 g/mol

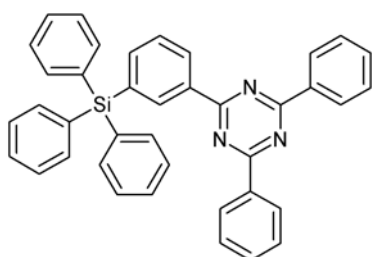


17
 $C_{42}H_{26}N_6O$
 630,72 g/mol

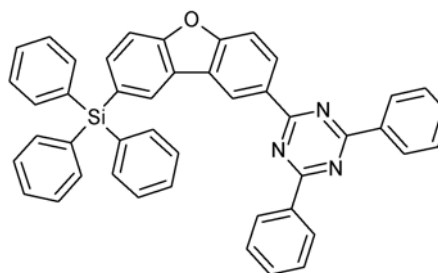


18
 $C_{58}H_{58}N_6O$
 855,15 g/mol

Silylsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine (Kapitel 5)

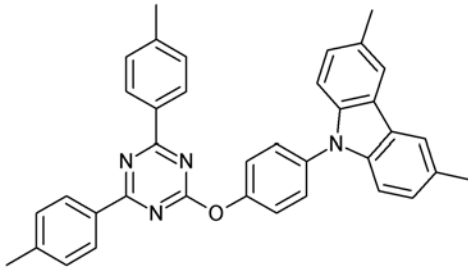


21
 $C_{39}H_{29}N_3Si$
 567,75 g/mol

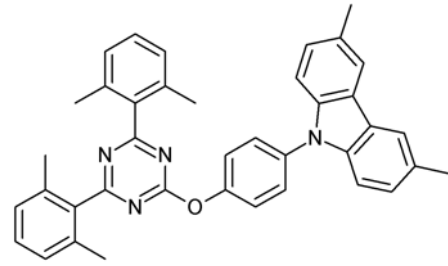


26
 $C_{45}H_{31}N_3OSi$
 657,83 g/mol

Donorsubstituierte Phenyl-1,3,5-triazine (Kapitel 6)



32
 $C_{37}H_{30}N_4O$
546,66 g/mol



33
 $C_{39}H_{34}N_4O$
574,71 g/mol

13 Abkürzungsverzeichnis

λ_{AK}	Absorptionskante
BCP	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin
BTB	4,4'-Bis-[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl
cd	Candela
CV	Cyclovoltammetrie
d	Duplett (NMR)
DBFSi	2,8-Bis(triphenylsilyl)-dibenzofuran
dd	Dupliziertes Duplett (NMR)
DFT	Diskrete Fourier-Transformation
DPBIC	Tris[(3-phenyl-1H-benzimidazol-1-yl-2-(3H)-yliden-1,2-phenylen
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential (CV)
EA	Elektronenaffinität
E_{pa}	Anodisches Spitzenpotential (CV)
E_{pc}	Kathodisches Spitzenpotential (CV)
EQE	Externe Quanteneffizienz
Fc	Ferrocen
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
IC	Innere Umwandlung (internal conversion)
IP	Ionisationspotential
ISC	Interkombinationsübergang (intersystem crossing)
ITO	Indium-Zinn-Oxid (indium tin oxide)
LED	Leuchtdiode (light-emitting diode)
lm	Lumen
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
m	Multiplett (NMR)
MS	Massenspektrometrie
n	Brechungsindex
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
OLED	Organische Leuchtdiode (organic light-emitting diode)
PHOLED	Phosphoreszierende organische Leuchtdiode
ppm	Parts per million (NMR)
s	Singulett (NMR)
t	Triplet (NMR)
$t_{1/2}$	Lebensdauer

T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrieanalyse
T_{krist}	Kristallisationstemperatur beim Aufheizen
T_m	Schmelztemperatur
TPBI	1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzol
T_{rekrist}	Rekristallisationstemperatur beim Abkühlen
U/min	Umdrehungen/Minute
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbarer Spektralbereich
VR	Schwingungsrelaxation (vibrational relaxation)
WOLED	Weißer organische Leuchtdiode
α -NPD	N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamin
$\Delta E(S_0-S_1)$	Optische Bandlücke (Singulett)
$\Delta E(T_1-S_0)$	Tripletbandlücke

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die in vielfältiger Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich besonders meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Strohrriegl für die interessante und anwendungsbezogene Themenstellung sowie seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken.

Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt danke ich für die Überlassung eines sehr gut ausgestatteten Laborplatzes.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte "OPAL 2008" und "TOPAS 2012" geht der Dank an das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und an die BASF SE.

Mein Dank gilt auch den zahlreichen Kooperationspartnern dieser Projekte für die gute Zusammenarbeit, ihre Unterstützung in fachlichen Belangen und die durchgeführten Messungen. Namentlich sind dies Dr. Nicolle Langer, Dr. Evelyn Fuchs, Dr. Ingo Münster, Dr. Christian Lennartz, Dr. Christian Schildknecht, Dr. Soichi Watanabe, Dr. Gerhard Wagenblast, Dr. Thomas Schäfer und Dr. Thomas Geßner von der BASF; Dr. Herbert Börner von Philips Research Aachen; Dr. Hassan Gargouri und Dr. Matthias Hoping von der TU Braunschweig sowie Dr. Stephan Haneder, Raphael Tautz und Dr. Enrico Da Como von der LMU München.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls MC I sage ich „Danke“ für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonders hervorzuheben sind dabei Dr. Klaus Kreger und Dr. Andreas Bernet, die bei synthetischen Fragen immer ein offenes Ohr hatten, sowie die Computerfachleute Andreas Küst, Dr. Michael Rothmann und Dr. Christian Neuber. Dr. Klaus Kreger und Christina Löffler danke ich für die vielen GPC-Messungen, Doris Hanft für die HPLC-Messungen und Dr. Esther Scheler für die MALDI-

TOF-Messungen. Für die Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten bedanke ich mich bei Petra Weiss.

Bei Irene Bauer möchte ich mich ganz besonders herzlich für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Synthese und im Laboralltag bedanken. Danke auch an Katja von Nessen, Michaela Kersch, Daniel Wagner und Daniela Pirner, die mir während ihres Praktikums im Labor helfend zur Seite standen.

Dem Team aus 595, Dr. Michael Rothmann, Dr. Esther Scheler, Dr. Pamela Schrögel und Andreas Ringk danke ich sehr herzlich für die gute Stimmung im und außerhalb des Labor(s), für ihre ausdauernde Diskussionsbereitschaft und ihre Hilfe in größeren und kleineren Dingen.

Meinen Eltern und Geschwistern danke ich von ganzem Herzen für ihre Unterstützung in so vielen Dingen sowie für den nötigen Rückhalt während der gesamten Zeit.

Stefan, dir danke ich für dein Verständnis und deine wertvolle Unterstützung, dass du mir in allen Lebenslagen mit Rat und Tat zur Seite stehst und mich antreibst oder ablenkst, wenn es nötig ist.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht versucht habe, anderweitig mit oder ohne Erfolg, eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, Mai 2012

Andrea Jahreis