

Synthese neuartiger, quervernetzbarer Monomere für die Anwendung als Emittermaterialien in polymer-basierten Organischen Leuchtdioden



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Lutz Schnellbächer

aus Lindenfels

Referent:	Prof. Dr. Michael Reggelin
Korreferent:	Prof. Dr. Matthias Rehahn
Tag der Einreichung:	14. September 2015
Tag der mündlichen Prüfung:	09. November 2015

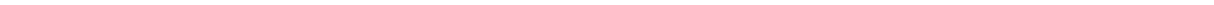
Darmstadt 2015

D17

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin im Fachbereich Chemie am Clemens Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit September 2010 durchgeführt.



MEINER FAMILIE...



Danksagung

Ich danke Herrn PROF. DR. MICHAEL REGGELIN für die gute Betreuung in den letzten Jahren, die Überlassung der interessanten Aufgabenstellung und das dabei in mich gesetzte Vertrauen sowie die Freiheiten, die ich während meiner Arbeit genießen durfte.

Allen ARBEITSKREISMITGLIEDERN, ehemalige und aktuelle, die ich während meiner Zeit in der Gruppe kennenlernen durfte, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen lustigen Stunden während und auch abseits der Arbeit. Besonders dankbar bin ich für die daraus entstandenen Freundschaften, die bis heute, auch über das universitäre Dasein hinaus, Bestand haben.

Den Korrekturlesern dieser Arbeit danke ich für Bereitschaft, sich auf die stellenweise eventuell fremde Thematik einzulassen und die dabei eingebrachte konstruktive Kritik und die Verbesserungsvorschläge: Danke ALEXIS, Danke MATTHIAS!

Ich danke den Mitgliedern der NMR-Abteilung unter der Leitung von PD DR. REINHARD MEUSINGER für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und der MS-Abteilung unter Frau CHRISTIANE RUDOLF für die Messung aller Massenspektren.

Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern der arbeitskreisinternen, analytischen Abteilung ULRIKE ROSENTRÄGER und PHILIPP CZEKOWSKI für die Durchführung der HPLC und MPLC.

Ein besonderer Dank gilt allen Funktionären, Trainern und Spielern der KSG MITLECHTERN für die schöne Zeit auf und neben dem Sportplatz. Es ist mir immer wieder eine Freude, mit euch unterwegs zu sein und so dem Laboralltag entfliehen zu können!

Meiner FAMILIE und meinen FREUNDEN danke ich aus tiefstem Herzen für all die Unterstützung, die schönen Stunden und Freuden in den letzten Jahren!

Mein größter Dank, den ich kaum in Worte fassen kann und der den Rahmen dieser Danksagung bei weitem übersteigen würde, gilt STEPHI... Danke dir für einfach alles!!

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	vi
Verzeichnis der Schemata	xi
Tabellenverzeichnis	xiv
Abkürzungsverzeichnis	xv
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	6
2.1 Einschicht-OLED (<i>single layer</i>)	6
2.2 Mehrschicht-OLED (<i>multi layer</i>)	8
2.3 Elektrodenmaterialien	10
2.4 Elektronentransportmaterialien (ETM)	11
2.5 Lochtransportmaterialien (HTM)	14
2.6 Emittermaterialien (EML)	22
2.6.1 Mögliche Emissionsprozesse in organischen Leuchtdioden	22
2.7 Klassen von Emittermaterialien	26
2.7.1 <i>Small molecule</i> -Emitter (SMOLED)	27
2.7.2 Polymerbasierte Emitter (PLED)	28
2.7.2.1 Poly(<i>para</i> -phenylen)	30
2.7.2.2 Derivate des Poly(<i>para</i> -phenylens)	33
2.8 Quervernetzung der Schichten	43
3 Aufgabenstellung	54
4 Ergebnisse	56

4.1	Entwicklung der Syntheserouten zu den Zielstrukturen	56
4.2	Lochtransportmaterialien auf Basis aminierter Fluorene	62
4.3	Emittermaterialien	74
4.3.1	Symmetrische Indenofluorene	74
4.3.1.1	Nicht vernetzbare Monomere	76
4.3.1.2	Quervernetzbare Tetraarylindenofluorene	80
4.3.2	<i>Spiro</i> -Indenofluorene	91
4.3.3	Gemischte Indenofluorene	99
4.3.3.1	Weg A: Seitenketten-Funktionalisierung auf später Stufe	102
4.3.3.2	Weg B: Variation des Eduktes	117
4.3.3.3	Weg C: Konzertierte Cyclisierung und Etherspaltung	122
5	Zusammenfassung und Ausblick	133
5.1	Quervernetzbare Lochtransportmaterialien	133
5.2	Symmetrische Indenofluorene	134
5.2.1	Nicht-vernetzbare Monomere	134
5.2.2	Quervernetzbare Tetraarylindenofluorene	135
5.3	<i>Spiro</i>-Indenofluorene	137
5.4	Gemischte Indenofluorene	138
5.5	Ausblick	141
6	Experimenteller Teil	147
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	147
6.2	Synthese von 4-Brombenzylmethylether 161	151
6.3	Synthese von 2-Brom-9,9-dioctyl-9<i>H</i>-fluoren 165	152
6.4	Synthese von (9,9-Dioctyl-9<i>H</i>-fluoren-2-yl)boronsäure 150	153
6.5	Synthese von 2'-(9,9-Dioctyl-9<i>H</i>-fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester 160	154
6.5.1	Variante A: Liganden-freie Suzuki-Kupplung	154
6.5.2	Variante B: Tetrakis(triphenylphosphin)palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung	154
6.6	Synthese von 6,6-Di-<i>p</i>-tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno-[1,2-<i>b</i>] fluoren 154	156

6.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bildung des (2-(9,9-Dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2-yl)phenyl)di- <i>p</i> -tolylmethanols 155 (AAV 1)	156
6.6.2	Variante A: Brønsted-sauer katalysierte Cyclisierung	156
6.6.3	Variante B: Lewis-sauer katalysierte Cyclisierung	157
6.7	Synthese von 2,8-Dibrom-6,6-di-<i>p</i>-tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluoren 153	159
6.8	Synthese von (4-(2,8-Dibrom-6-(4-(dibrommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluoren-6-yl)phenyl)methanol 212	160
6.9	Synthese von 4,4'-(2,8-Dibrom-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluoren-6,6-diyl)dibenzaldehyd 214 und ((2,8-Dibrom-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluoren-6,6-diyl)bis(4,1-phenylen))dimethanol 213	162
6.10	Synthese von (2-(9,9-Dioctyl-9<i>H</i>-fluoren-2-yl)phenyl)bis(4-(methoxymethyl)phenyl)methanol 157	165
6.11	Synthese von 6,6-Bis(4-(methoxymethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluoren 159	166
6.12	Synthese von 6,6-Bis(4-(brommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluoren 158	168
6.13	Synthese von 2,8-Dibrom-6,6-bis(4-(brommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluoren 152	169
6.13.1	Variante A: Kernbromierung-Etherspaltungs-Sequenz	169
6.13.2	Variante B: Cyclisierung-Etherspaltungs-Sequenz	170
6.14	Synthese von 3,3'-(((((((2,8-Dibrom-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluoren-6,6-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(oxy))bis(pentan-5,1-diyl))bis(oxy))bis(methylen))bis(3-ethyloxetan) 139a	172
6.15	Synthese von 3,3'-(((((((2,8-Dibromo-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluoren-6,6-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(oxy))bis(hexan-6,1-diyl))bis(oxy))bis(methylen))-bis(3-ethyloxetan) 139b	174
6.16	Synthese von 5-Brom-2-iodbenzoesäure 199	176
6.17	Synthese von Methyl-5-brom-2-iodbenzoat 151	176
6.18	Synthese von (4-Methoxyphenyl)boronsäure 201	178
6.19	Synthese von 2-Brom-4'-methoxy-1,1'-biphenyl 148	179
6.20	Synthese von Methyl-5-brom-2-(9,9-dioctyl-9<i>H</i>-fluoren-2-yl)benzoat 197	180

6.21	Synthese von Methyl-5-brom-2(7-brom-9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2-yl)benzoat 149	181
6.22	Synthese von 2,8-Dibrom-12,12-dioctylindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-6(12 <i>H</i>)-on 147	183
6.23	Synthese von 2,5-Dibromterephthalsäure 177	184
6.24	Synthese von Dimethyl-2,5-dibromterephthalat 107	185
6.25	Synthese von 4-Trimethylsilylbrombenzol 178	186
6.26	Synthese von 4-Trimethylsilylphenylboronsäure 108	186
6.27	Synthese von Dimethyl-4,4''-bis(trimethylsilyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-dicarboxylat 109	187
6.28	Synthese von Dimethyl [1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-dicarboxylat 194	188
6.29	Synthese von 4,4''-Bis(trimethylsilyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diyl)bis(bis(4-(methoxymethyl)phenyl)methanol 145	190
6.30	Synthese von 2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraphenyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren 190	191
6.31	Synthese von 2,8-Dibromindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-6,12-dion 192	192
6.32	Synthese von 2,2-Bis(chlormethyl)butan-1-ol 205	194
6.33	Synthese von 3-(Chlormethyl)-3-ethyloxetan 206	195
6.34	Synthese von 5-((3-Ethyloxetan-3-yl)methoxy)pentan-1-ol 208	196
6.35	Synthese von 2,7-Diodfluoren 166	197
6.36	Synthese von 2,7-Diod-9,9'-dimethylfluoren 141	198
6.37	Synthese von Bis(4-bromphenyl)amin 142	199
6.38	Synthese von 3,6-Dibromcarbazol 169	200
6.38.1	Variante A: NBS auf Kieselgel-vermittelte Bromierung	200
6.38.2	Variante B: NBS-vermittelte Bromierung	201
6.39	Synthese von <i>N,N,N,N</i> -Tetraphenyl-9,9-dimethyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diamin 172	202
6.40	Synthese von <i>N,N,N,N</i> -Tetrakis(4-bromphenyl)-9,9-dimethyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diamin 140	203
6.40.1	NBS-vermittelte Herstellung	203
6.40.2	Buchwald-Hartwig-Kupplung	203

6.40.3	Ullmann Kupplung	204
6.41	Synthese von Kaliumvinyltrifluoroborat 144	205
6.42	Synthese von <i>N,N,N,N</i>-Tetrakis(4-vinylphenyl)-9,9-dimethyl-9<i>H</i>-fluoren-2,7-diamin 136	206
6.43	Synthese von 9,9'-(9,9-Dimethyl-9<i>H</i>-fluoren-2,7-diyl)bis(3,6-dibrom-9<i>H</i>-carbazole) 174	207
7	Anhang	209
7.1	Kristallstrukturdaten der Verbindung 140	209
7.2	Literatur	220

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Polyacetylen und dessen halogenierte Derivate in den von HEEGER et al. durchgeführten Leitfähigkeitsuntersuchungen (2 : σ (273 K) = $4.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; 1 : σ (273 K) = $0.5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; 3 : σ (298 K) = $38 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). ^[11]	2
Abbildung 1.2:	Aufbau und verwendete Materialien der von TANG und VAN SLYKE beschriebenen OLED (ITO: Indium-tin oxide (Indium-Zinnoxid); Aluminium- <i>tris</i> -8-hydroxychinolin (Alq_3) 4a ; 4,4'-(Cyclohexan-1,1-diyl)bis(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -tolylanilin) 5). Reproduziert nach TANG und VAN SLYKE. ^[12]	3
Abbildung 1.3:	a) Emittermaterial der ersten polymerbasierten OLED Poly(<i>p</i> -phenylenvinyl) 6 ^[13] ; b) Schematischer Aufbau des ersten flexiblen Vollfarben-LED-Displays: Poly(ethylterephthalat)-Substrat (PET), Polyanilin (PANI), <i>poly</i> -(2-methoxy-5(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl) 7 (MEH-PPV), Ca-Elektrode. Reproduziert nach GUSTAFSSON. ^[14]	4
Abbildung 2.1:	a) Aufbau eine Einschicht-OLED bestehend aus dem Glassubstrat, einer transparenten Anode, dem Emittermaterial und der Metallkathode; b) Phänomen der Elektrolumineszenz: Unter Anlegen einer Spannung werden entgegengesetzt geladene Ladungsträger injiziert, welche zu Excitonen rekombinieren und unter Lichtauskopplung zerfallen können. Abbildung reproduziert nach NUYKEN et al. ^[15]	7
Abbildung 2.2:	Mehrschicht-Aufbau einer OLED bestehend aus dem Glassubstrat, einer lichtdurchlässigen Anode, der Lochtransportschicht (HTL), dem Emittermaterial, der Elektronentransportschicht (ETL) und der Metallkathode. Reproduziert nach HERTEL. ^[16c]	9
Abbildung 2.3:	Zur Anodenbeschichtung verwendete, leitfähige Polymere: Polyanilin 8 (PANI), Poly(thiophen) 9 und PEDOT 10 /PSS 11	10
Abbildung 2.4:	Verschiedene Klassen von Elektronentransportmaterialien: 2-(4-Biphenyl)-5-(4- <i>tert</i> .-butyl)phenyl-1,3,4-oxadiazol 12 (PBD) und 2,5-Bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol 13 (BND), Metall-Chelat-Komplexe 4a-c , 3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-5-(4-(<i>tert</i> .-butyl)phenyl)-4-phenyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol 14 und 1,3,5-Tris(<i>N</i> -phenyl-benzimidazol-2-yl)benzol 15 (TPBI).	13
Abbildung 2.5:	Zweischichtiger Aufbau der Lochtransportmaterialien (schematisch) und Kupferphthalocyanin-Komplex 16 (CuPc) als beispielhaftes HTM.	14
Abbildung 2.6:	Sternförmige HTM auf Basis des Triphenylamins: 4,4',4''-Tris(diphenylamino)-triphenylamin 17 (TDATA), <i>m</i> -Methyl-4,4',4''-tris(diphenylamino)triphenylamin 18 (MTDATA), 4,4',4''-Tris(1-naphthyl(phenyl)amino)-triphenylamin 19 (1-TNATA) und 4,4',4''-Tri(<i>N</i> -phenoxazinyl)triphenylamin 20 (TPOTA).	15
Abbildung 2.7:	TDAB-Derivate: Das N^1, N^3, N^5 -Tris(4-methoxyphenyl)- N^1, N^3, N^5 -tris(4-phenoxy-phenyl)benzol-1,3,5-triamin 24a , das N^1, N^3, N^5 -Tris(4-methoxyphenyl)- N^1, N^3, N^5 -tris(anthracen)-1,3,5-triamin 24b und das 1,3,5-Tri(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)benzol 25 ; TDAPB – Derivate: Das 5'-(4-(Diphenylamino)phenyl)- $N^4, N^4, N^{4''}, N^{4''}$ -tetraphenyl-[1,1':3'',1''-terphenyl]-4,4''-diamin 26 und das 5'-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)- $N^4, N^4, N^{4''}, N^{4''}$ -tetrakis(4-methoxyphenyl)-[1,1':3'',1''-terphenyl]-4,4''-diamin 27	17
Abbildung 2.8:	Derivate der TPD-Familie: N^4, N^4 -Diphenyl- N^4, N^4 -di- <i>m</i> -tolyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin 36 (TPD), N^4, N^4 -Di(naphthalen-1-yl)- N^4, N^4 -diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamins 37 (α -NPD), N^2, N^7 -Diphenyl- N^2, N^7 -di- <i>m</i> -tolyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diamin 38 (TPF) und N^2, N^7 -Di(naphthalen-1-yl)- N^2, N^7 -diphenyl-9 <i>H</i> -fluorene-2,7-diamin 39 (NPF).	20

Abbildung 2.9:	Emissionsprozesse in einer organischen Leuchtdiode: a) Fluoreszenz (F) und Phosphoreszenz (P), b) Triplett-Triplett-Annihilation (TTA), c) Hybridisierte, lokale und Charge-Transfer Strukturen (<i>hybridized local and charge transfer (HLCT) excited state structure</i>), d) Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (<i>thermally activated delayed fluorescence (TADF)</i>); Vibronische Relaxation (<i>vibrational relaxation (VR)</i>), <i>internal conversion (IC)</i> , Strahlungsloser Zerfall (<i>non-radiative decay (NR)</i>), <i>intersystem crossing (ISC)</i> , Verzögerte Fluoreszenz (<i>delayed fluorescence (DF)</i>), <i>reverse intersystem crossing (RISC)</i> . Reproduziert nach TAO et al. ^[76a]	24
Abbildung 2.10:	Fluoreszente <i>small molecule</i> -Emitter (oben): Alq ₃ 4a , DPVBI 42 und Coumarin C545 T 43 ; phosphoreszente <i>small molecule</i> -Emitter (unten): (piq) ₂ Ir(acac) 44 , Ir(ppy) ₃ 45 und Flrpic 46 . Die Farbcodierungen entsprechen der emittierten Farbe beim Prozess der Elektrolumineszenz.....	27
Abbildung 2.11:	a) Grundstrukturen polymerbasierter Emittermaterialien: Poly(<i>para</i> -phenylen-vinyl) 6 und Poly(<i>para</i> -phenylen) 47 ; b) Klassifikation von Polymeren: Konjugiertes Polymer (oben), Polymer mit isolierten Chromophoren im Rückgrat (Mitte), Polymer mit seitenketten-verknüpften Chromophoren (unten).	29
Abbildung 2.12:	Mittels Suzuki-Kupplung hergestellte Poly(<i>para</i> -phenylen)-Derivate: <i>poly</i> -2,5-Dihexyl-1,4-phenylen 60 von REHAHN et al. ^[112] und <i>poly</i> -2-Decyloxy-1,4-phenylen 61 von HEEGER et al. ^[113]	33
Abbildung 2.13:	Von MARSITZKY ^[135] synthetisiertes PIF- <i>co</i> -Anthracen 110 und das von VAK ^[136] publizierte <i>spiro</i> -Polyindenofluoren 111	42
Abbildung 2.14:	Schematische Herstellung eines Mehrschichtaufbaus: a) Eine zweite Schicht wird mittels <i>spin-coating</i> aufgetragen (hellrot); b) Die neue Schicht wird quervernetzt (dunkelrot); c) Weitere Schichten können nun aufgebracht werden (gelb). Reproduziert nach ZUNIGA et al. ^[96]	45
Abbildung 2.15:	Quervernetzungseinheiten auf Basis von Siloxanen und Trifluorvinylethern: Mechanismus der Quervernetzung der a) Siloxane 112 (R' = Halogen, Alkoxy) und b) Trifluorvinylether 115 ; c) Beispiele für ein quervernetzbares, siloxan-substituiertes Triarylamin 118 und ein trifluorvinylether-substituiertes Polystyrol 119 zur Verwendung als HTL. ^[96]	46
Abbildung 2.16:	Von MILLER et al. ^[147] synthetisierte Polydialkylfluorene mit 120 und ohne 121 quervernetzbarer Endgruppenfunktionalität.	47
Abbildung 2.17:	Oxetan-basiertes <i>small molecule</i> -Lochtransportmaterial 126 von MEERHOLZ ^[18c] und die quervernetzbaaren Polystyrol-Copolymere 127 von BACHER ^[151]	49
Abbildung 2.18:	Vernetzungsmethoden polymerbasierter, organischer Halbleiter: a) Schematische Darstellung des <i>PEDOT-initiated cross-linking (PIX)</i> in einer Lochtransportschicht und b) <i>layer-by-layer cross-linking (LBLX)</i> zwischen der Lochtransportschicht und dem Emittermaterial. Reproduziert nach MEERHOLZ. ^[18a]	52
Abbildung 3.1:	Geplante quervernetzbaare Zielstrukturen der vorliegenden Arbeit: <i>small molecule</i> -basiertes, Lochtransportmaterial 136 und die polymerbasierten Emittermaterialien symmetrischer 137a-c , <i>spiro</i> -funktionalisierter 138 oder gemischter Gestalt 139 . Zur Quervernetzung sollen sowohl Styryl-Gruppen als auch Oxetane verwendet werden (n = 3,4,5).	55
Abbildung 4.1:	a) Ausschnitt des <i>RP</i> -HPLC-Chromatogramms ($\lambda = 299$ nm) der Buchwald-Hartwig-Kupplung nach vollständigem Umsatz (22 h); b) Ausschnitte der <i>RP</i> -HPLC-Chromatogramme ($\lambda = 299$ nm) der isolierten Produkt- und Nebenproduktfraktionen mit Signal-Zuordnung; c) Isolierte Verbindungen 140 und 170	65

Abbildung 4.2:	<i>RP</i> -HPLC-Chromatogramm ($\lambda = 299$ nm) einer Ullmann-Kupplung nach 123.5 Stunden mit bedeutend geringerer Nebenproduktbildung als unter Buchwald-Hartwig-Bedingungen (Reaktionsbedingungen siehe Tab. 4.2, #3).....	66
Abbildung 4.3:	a) <i>RP</i> -HPLC-Chromatogramm ($\lambda = 299$ nm) der Reaktionslösung nach 149 Stunden inklusive der Zuordnung der Hauptsignale; b) Ausschnitt des <i>RP</i> -HPLC-Chromatogramms ($\lambda = 299$ nm) der Produktfraktion mit leichten Verunreinigungen bei 18.7 und 20.8 Minuten Retentionszeit.	67
Abbildung 4.4:	a) Ausschnitt des Chromatogramms der isolierten Produktfraktion; b) Röntgen-Struktur des <i>N,N,N,N</i> -Tetrakis(4-bromphenyl)-9,9-dimethyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diamins 140 (oben); c) Zwei Formeleinheiten der Punktgruppe P-1 in einer Elementarzelle (grau: C-Atome, weiß: H-Atome, blau: N-Atome, lila: Br-Atome).....	68
Abbildung 4.5:	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 500 MHz, 300K) des Produktes 136 mit den Ausschnitten der <i>RP</i> -HPLC-Chromatogramme ($\lambda = 299$ nm) der Säulfractionen nach a) dem ersten Versuch und b) dem zweiten Versuch des von MOLANDER et al. ^[161] entwickelten Vinylierungsprotokolls.....	72
Abbildung 4.6:	Von JACOB et al. publizierte nicht vernetzbare Monomere vom Typ 137b/c . ^[134]	76
Abbildung 4.7:	Ausschnitt des ¹³ C-NMR-Spektrums und Nachweis der carbinolischen Kohlenstoffatome am Beispiel der 4-Octylbenzol-substituierten Zwischenstufe 180b	77
Abbildung 4.8:	Nicht-Basislinien-korrigierte <i>RP</i> -HPLC-Chromatogramme ($\lambda = 299$ nm) der nach der flash-säulenchromatographischen Trennung isolierten Produktfraktionen für das a) 4- <i>tert</i> -Butylbenzol substituierte Indenofluoren 137b und das b) 4-Octylbenzol substituierte Indenofluoren 137c ; die Spreizungen zeigen jeweils das Isotopenmuster des aus den EI-Untersuchungen ermittelten Molekülionenpeaks.....	79
Abbildung 4.9:	Experimentelles EI-Spektrum des Biscarbinols 145 mit a) der Spreizung des Molekülionenpeaks und b) des relevanten ¹³ C-NMR-Ausschnittes zur Verifizierung der carbinolischen Kohlenstoffatome (1, rot hervorgehoben).	81
Abbildung 4.10:	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren (CDCl ₃ , 300 MHz, 300K) des Biscarbinols 145 und der Rohmischung des erwarteten Produktes 183 ; die Vollständigkeit der Umsetzung wird durch das Verschwinden des TMS-Protonensignals (rot) bestätigt.....	82
Abbildung 4.11:	Vergleich der ¹ H-NMR-Rohspektren (CDCl ₃ , 300 MHz, 300K) von bromiertem Terphenyl 183 und Tetraarylindenofluoren 181 ; in der Spreizung der Spektren wird die Zunahme der Intensität und der Anzahl an aldehydischen Nebenprodukten während der Cyclisierung deutlich (ebenso kann ein Signal für tolylische Protonen detektiert werden).	84
Abbildung 4.12:	Synthese und Analytik des 2,8-Dibromindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-6,12-dions 192	87
Abbildung 4.13:	¹ H-NMR-Rohspektrum (CDCl ₃ , 300 MHz, 300 K) der Cyclisierung mit a) Essigsäure und Salzsäure und b) Vergleich der ¹ H-NMR-Rohspektren (CDCl ₃ , 300 MHz, 300 K) des Eduktes 195 und des Produktgemisches nach der Cyclisierungs-Etherspaltungssequenz mit essigsaurer Bromwasserstoffsäure.	90
Abbildung 4.14:	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 300 MHz, 300 K) der Rohmischung einer Suzuki-Kupplung (Tab. 4.6, #1) aus Pinakolester 196 und Methyl-5-brom-2-iodbenzoat 151 ; die Spreizung zeigt den für die Detektion des gebildeten Nebenproduktes 203 relevanten Bereich inklusive der entsprechenden Zuordnung der Protonensignale.	94
Abbildung 4.15:	¹ H-NMR-Spektrum (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz, 300 K) des Methyl-5-brom-2-(9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2-yl)benzoats 197 nach säulenchromatographischer	

	Aufreinigung (oben) und die Spreizung der EI-Spektren mit den Molekülionenpeaks für das Produkt 197 (unten links) und das Nebenprodukt 203 (unten rechts).....	95
Abbildung 4.16:	¹ H-NMR-Spektrum (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz, 300 K) des gereinigten Fluorenon 147 mit den Spreizungen der relevanten Bereiche aus dem ¹³ C-NMR- (links) und dem EI-Massenspektrum (rechts).....	96
Abbildung 4.17:	¹ H-NMR-Spektrum (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz, 300 K) der Produktfraktion des Carbinols 146 mit der Spreizung der verbreiterten aromatischen Protonensignale (links) und dem relevanten Bereich des ¹³ C-NMR-Spektrums (rechts).....	97
Abbildung 4.18:	EI-Spektrum des Carbinols 146 mit der Spreizung des Molekülionenpeaks.....	98
Abbildung 4.19:	a) Ausschnitt des ¹³ C-NMR-Spektrums der Rohmischung der Synthese von 155 ; in rot dargestellt ist das Signal des Carbinolkohlenstoffs von 155 ; b) ¹ H-NMR- und EI-Massenspektrum des aufgereinigten Bistolyindenofluorens 154	104
Abbildung 4.20:	Synthese des 2,8-Dibrom-6,6-di- <i>p</i> -tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluorens 153 inklusive des EI-Massenspektrums und der Spreizung des Molekülionenpeaks.	104
Abbildung 4.21:	Ausschnitt des ¹ H- ¹³ C-HMBC- und des ¹ H-NMR-Spektrums der dibromierten Verbindung 153 : farbig markiert ist die auszulesende ⁴ J _{HH} -Kopplung (grün) aus dem ¹ H-Spektrum und die ³ J _{CH} -Kopplung (rot) aus dem HMBC-Spektrum.	105
Abbildung 4.22:	Relevanter Ausschnitt des 1,1-ADEQUATE-Spektrums zur Verifizierung der Struktur des dibromierten Indenofluorens 153	106
Abbildung 4.23:	¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchung (CDCl ₃ , 300 MHz, 300 K) des Reaktionsverlaufes der NBS-vermittelten Seitenkettenbromierung des Eduktes 153 zu verschiedenen Zeitpunkten (Tab. 4.9, #2).....	108
Abbildung 4.24:	EI-Massenspektrum einer aus der NBS-vermittelten Bromierung erhaltenen Säulfraction inklusive der Spreizungen der Isotopenmuster für das Produkt 152 und das fünffach bromierte Nebenprodukt 209 (Tab. 4.9, #6).....	109
Abbildung 4.25:	¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Hydrolyse: Mit der Abnahme des RCH ₂ Br-Signals bildet sich ein neues Protonensignal aus, dessen chemische Verschiebung zu einem RCH ₂ OH-Signal passt (R = Aryl).	113
Abbildung 4.26:	Aus der ersten Hydrolyse isoliertes Indenofluoren 212	113
Abbildung 4.27:	Bei der Hydrolyse mit Kaliumcarbonat erhaltenes Produktgemisch.	115
Abbildung 4.28:	¹ H-NMR-Spektren und EI-Massenspektren für das Diol 213 (oben) und den Dialdehyd 214 (unten).	116
Abbildung 4.29:	¹³ C-NMR-Spektren inklusive der relevanten Signale und der Spreizung des Molekülionenpeaks aus dem EI-Spektrum für das Carbinol 157 (oben) und das Bismethoxyindenofluoren 159 (unten).	119
Abbildung 4.30:	a) EI-Massenspektrum des zweifach kernbromierten Bismethoxyindenofluorens 156 und b) EI-Massenspektrum und ¹ H-NMR-Spektrum des tetrabromierten Indenofluorens 152	121
Abbildung 4.31:	a) ¹ H-NMR-Spektrum (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz, 300 K) und Ausschnitt des ¹³ C-NMR-Spektrums, b) EI-Massenspektrum und Spreizung des Molekülionenpeaks und c) Ausschnitt des relevanten Bereichs im <i>RP</i> -HPLC-Chromatogramm (λ = 299 nm) für das dibromierte Indenofluoren 158	123

Abbildung 4.32:	a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) der erhaltenen Rohmischung für die Umsetzung von Indenofluoren 158 und b) das dazu gehörige EI-Massenspektrum.	125
Abbildung 4.33:	a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie relevanter Ausschnitt des HPLC-Chromatogramms und b) EI-Massenspektrum inklusiver der Spreizung des Molekülionenpeaks für das vierfach bromierte Indenofluoren 152	127
Abbildung 4.34:	a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K) und b) EI-Massenspektrum (inklusive der Spreizung des Molekülionenpeaks) des ersten isolierten, quervernetzbaaren Monomers 139b	129
Abbildung 4.35:	Isoliertes, monosubstituiertes Indenofluoren 220 (Tab. 4.12, #4).	130
Abbildung 4.36:	$^1\text{H-NMR}$ - (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K) und EI-Massenspektrum des pentylfunktionalisierten Monomers 139a	131
Abbildung 5.1:	Symmetrische, quervernetzbaare Tetraaryindenofluorene vom Typ 137a ($n = 3,4,5$).	141

Verzeichnis der Schemata

Schema 2.1:	Synthese von MTDATA 18 : Variante A) Kupfer-katalysierte Ullmann-Kupplung von Tris(4-iodphenyl)amin 21 mit 3-Methyl- <i>N</i> -phenylanilin 22 ; Variante B) Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig-Kupplung von Tris(4-bromphenyl)amin 23 und 3-Methyl- <i>N</i> -phenylanilin 22	16
Schema 2.2:	Synthese des TDAB-Derivates 24a ausgehend von 1,3,5-Trihydroxybenzol 28 und 4-Methoxyanilin 29 (Soltröl: halogenfreies Kohlenwasserstofflösungsmittel).	18
Schema 2.3:	Synthese von 5'-(4-(Diphenylamino)phenyl)-N ₄ ,N ₄ ,N ₄ '',N ₄ ''-tetraphenyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-diamin 26	19
Schema 2.4:	Synthese des TPDs 36 über eine Ullmann- und des TPFs 38 über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung. ^[72-73]	21
Schema 2.5:	Synthese von nitrosubstituierten PPP 49 nach KERN et al. ^[100]	30
Schema 2.6:	Direkte oxidative Polymerisation von Benzol 50 zu PPP 47 . ^[101b, 101c]	30
Schema 2.7:	Precursor-Routen zu unsubstituiertem PPP 47 ; a) <i>Pseudomonas putida</i> ; b) Ac ₂ O, Pyridin; c) AIBN, 70°C; d) Ar, 310-340°C; e) TMSCl, DMAP, Pyridin; f) Bis[(η ³ -allyl)(trifluoacetat)nickel(II)]; g) TBAF, MeOH.	31
Schema 2.8:	Yamamoto-Kupplung zu unsubstituierten 47 und substituierten PPPs 56 (R = Alkyl, Alkoxy, Aryl). ^[106a, 107]	32
Schema 2.9:	Varianten der Suzuki-Kupplung zu substituierten PPPs 56 (Weg A: AA/BB-Variante, Weg B: A/B-Variante; R = H, Ester; R' = Alkyl, Alkoxy, Aryl).	32
Schema 2.10:	Synthese des aryl-substituierten LPPPs 67 nach MÜLLEN et al. ^[115]	34
Schema 2.11:	Synthetischer Zugang zum „step-ladder“-Copolymer 72 . ^[118]	35
Schema 2.12:	Eisen(III)chlorid-katalysierte Synthese zum <i>poly</i> -9,9-Dihexyl-9 <i>H</i> -fluoren 75 . ^[120]	36
Schema 2.13:	Übergangsmetall-katalysierte Kupplungen zu Polyfluorenderivaten: a) Nickel-vermittelte Route zum <i>poly</i> -9,9-Bis((2-methoxyethoxy)methyl)-9 <i>H</i> -fluoren 78 nach PEI ^[122] ; b) DOW-Route ^[123] : Suzuki-Kupplung zum <i>poly</i> -9,9-Dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren 81	36
Schema 2.14:	Mechanismus der Keto-Defektbildung in unvollständig alkylierten Polyfluorenen. ^[127]	38
Schema 2.15:	Synthese des 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluorens 90 nach HOLMES et al. ^[128]	38
Schema 2.16:	Synthese zu den <i>poly</i> -2,7-Dibrom-9,9-diaryl-9 <i>H</i> -fluorenen 94a-b nach SETAYESH. ^[129]	39
Schema 2.17:	Erste synthetische Zugänge zum 6,12-Dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren 99 . ^[130-131]	40
Schema 2.18:	Von SETAYESH publizierte Synthese zu den Polyalkylindenofluorenen 102a-b . ^[132]	41
Schema 2.19:	Synthese des 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraaryl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluorens 106 nach JACOB et al. ^[134]	42
Schema 2.20:	Schematische Darstellung der <i>Cationic Ring-Opening Polymerisation</i> (CROP, R = alkyl, aryl).	48
Schema 4.1:	Retrosynthetische Zerlegung der quervernetzbaaren Zielverbindung 136	57

Schema 4.2:	Retrosynthese der symmetrischen Tetraarylindenofluorene 137a-c (n = 3,4,5).....	58
Schema 4.3:	Retrosynthese des <i>spiro</i> -funktionalisierten Indenofluorens 138 (n = 3,4,5).....	59
Schema 4.4:	Entwickelte Syntheserouten zu den gemischten Indenofluorenen 139 , ausgehend von den carbinolischen Systemen 155 oder 157 (n = 3,4,5).....	60
Schema 4.5:	Geplante Route zu den Carbinolen 155 und 157 ausgehend von 2-Brom-9 <i>H</i> -fluoren 164	61
Schema 4.6:	Zweistufige Synthese zum 2,7-Diod,9,9-dimethylfluoren 141 . ^[157]	62
Schema 4.7:	Synthesen zu den halogenierten Aminen Bis(4-bromphenyl)amin 142 und 3,6-Dibromcarbazol 169 . ^[158-159]	62
Schema 4.8:	Alternativer Zugang zum Produkt 140 über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung und anschließende Bromierung des Zwischenproduktes 172	69
Schema 4.9:	Ullmann-Kupplung zum (9,9-Dimethyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl)bis(3,6-dibrom-9 <i>H</i> -carbazol) 174 (1,2-DCH = <i>trans</i> -1,2-Diaminocyclohexan).....	69
Schema 4.10:	Synthese des <i>N,N,N,N</i> -Tetrakis(4-vinylphenyl)-9,9-dimethyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diamins 136 unter Kumada-Bedingungen.....	70
Schema 4.11:	Synthese von Kaliumvinyltrifluorborat 144 . ^[160]	70
Schema 4.12:	Geplante Synthese zum Terphenyl 109 nach JACOB et al. ^[134]	74
Schema 4.13:	Zweistufige Syntheseroute zum Terephthalat 107	75
Schema 4.14:	Synthese zur 4-Trimethylsilylphenylboronsäure 108 ausgehend von 1,4-Dibrombenzol 62	75
Schema 4.15:	Reaktionsbedingungen der Suzuki-Kupplung zum Terphenyl 109	76
Schema 4.16:	Synthesesequenz zu den nicht vernetzbaren Monomeren vom Typ 137b/c nach JACOB et al. ^[134]	77
Schema 4.17:	Synthesepplan zu den quervernetzbaeren Tetraarylindenofluorenen vom Typ 137a (n = 3,4,5).....	80
Schema 4.18:	Synthese von 4-Brombenzylmethylether 161 und dessen anschließende Umsetzung mit dem Terphenyl 109 zum Biscarbinol 145	81
Schema 4.19:	Saure Etherspaltung in der Seitenkette des Indenofluorens 181	83
Schema 4.20:	Mechanismus einer möglichen Disproportionierung der in der Seitenkette des Indenofluorens freigesetzten Alkohole.....	84
Schema 4.21:	Syntheseroute zum 2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraphenyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren 190	85
Schema 4.22:	Geplante Alternativroute zu den Vorläufern 181 und 191 der quervernetzbaeren Tetraarylindenofluorene vom Typ 137a	88
Schema 4.23:	Suzuki-Kupplung zum Terphenyl 194	88
Schema 4.24:	Geplante Syntheseroute zu den <i>spiro</i> -funktionalisierten, gemischten Indenofluorenen vom Typ 138 mit relevanten Zwischenstufen (n = 3,4,5).....	91
Schema 4.25:	Zweistufige Synthese des Methyl-5-brom-2-iodbenzoats 151 ausgehend von 2-Iodbenzoesäure 198	91
Schema 4.26:	Synthese des Borsäurepinakolesters 196	92
Schema 4.27:	Synthese des Biphenyls 148 aus 4-Bromanisol 200	92
Schema 4.28:	Zweistufige Synthese des 2,8-Dibrom-12,12-dioctylindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-6(12 <i>H</i>)-ons 147	96
Schema 4.29:	Umsetzung des Biphenyls 148 mit dem Indenofluoren 147 zur carbinolische Spezies 146	97

Schema 4.30:	Retrosynthese der Monomere vom Typ 139 zum Fluorenylester 160 (oben, n = 3,4,5); Zweistufige Synthese zur (9,9-Dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2-yl)boronsäure 150 ausgehend von 2-Bromfluoren 164 (unten). ^[166]	99
Schema 4.31:	Synthese zum 3-(Chlormethyl)-3-ethyloxetan 206	100
Schema 4.32:	Synthese des 5-((3-Ethyloxetan-3-yl)methoxy)pentan-1-ols 208	101
Schema 4.33:	Retrosynthetische Zerlegung der Indenofluorene vom Typ 139 nach Weg A (n = 3,4,5).	102
Schema 4.34:	Geplante Seitenkettenfunktionalisierung des Indenofluorens 153 zum tetrabromierten Produkt 152	106
Schema 4.35:	Versuche zur Hydrolyse der tetrabromierten Spezies 152 unter Verwendung von Calcium- oder Kaliumcarbonat.	114
Schema 4.36:	DMSO-vermittelte Hydrolyse des Bromidgemischs.	115
Schema 4.37:	Zugangsrouten zu den Monomeren vom Typ 139 ausgehend von 4-Brombenzylmethylether 161	117
Schema 4.38:	Synthese des Bismethoxyfluorens 159 ausgehend von 4-Brombenzylbromid 182 und dem Fluorenylester 160	118
Schema 4.39:	Synthese des tetrabromierten Indenofluorens 152 über die Kernbromierung-Etherspaltungs-Sequenz.	120
Schema 4.40:	Synthese des dibromierten Fluorens 158	122
Schema 4.41:	Geplante und erhaltene Produkte bei der Kernbromierung des dibromierten Indenofluorens 158	124
Schema 4.42:	Radikalische Zersetzung von Tetrachlorkohlenstoff.	124
Schema 4.43:	Kernbromierung des Indenofluorens 158 unter Verwendung von elementarem Brom.	126
Schema 5.1:	Lineare, vierstufige Synthesesequenz zum vinylierten Lochtransportmaterial 136	133
Schema 5.2:	Sequenz zu den nicht-vernetzbaaren Tetraarylindenofluorenen 137b/c	134
Schema 5.3:	Übersicht über zwei der getesteten Synthesen zu den quervernetzbaaren Tetraarylindenofluorenen 137a (n = 3,4,5).	136
Schema 5.4:	Synthese zu den <i>spiro</i> -funktionalisierten, gemischten Indenofluorenen 138 (n = 3,4,5).	137
Schema 5.5:	Getestete synthetische Zugänge zu den gemischten, quervernetzbaaren Indenofluorenen vom Typ 139	139
Schema 5.6:	Alternative Struktur der quervernetzbaaren Tetraarylindenofluorene 221 und der mögliche synthetische Zugang (n = 3,4,5).	142
Schema 5.7:	Syntheseroute zu den quervernetzbaaren, <i>spiro</i> -funktionalisierten Indenofluorenen 138 (n = 3,4,5); in rot dargestellt die noch präparativ durchzuführenden und zu optimierenden Reaktionsschritte.	143
Schema 5.8:	Zweistufige Synthese zum dibromierten, gemischten Indenofluoren 158	144
Schema 5.9:	Zu optimierende Alkylierungsreaktion am Beispiel des pentylsubstituierten Indenofluorens 139a	145
Schema 5.10:	Alternative Zugangsrouten zu gemischten, quervernetzbaaren Indenofluorenen 225 (n = 3,4,5).	146

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Von MEERHOLZ et al. ^[18b] hergestellte farbige, quervernetzbare Poly(spirofluoren-co-fluoren)-Emitter 128a-c (genaue Zusammensetzung der Farben sind der Tabelle zu entnehmen).	50
Tabelle 4.1:	Versuche verschiedener C-N-Kupplungen zum <i>N,N,N,N</i> -Tetrakis(4-bromphenyl)-9,9-dimethyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diamin 140	64
Tabelle 4.2:	Reaktionsbedingungen der durchgeführten Suzuki-Kupplungen zum vinylierten Lochleiter 136	71
Tabelle 4.3:	Durchgeführte Untersuchungen zur Synthese des 2.8-Dibrom-6,6,12,12-tetrakis(4-(methoxymethyl)phenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluorens 181	83
Tabelle 4.4:	Versuch zur Brommethylierung des Indenofluorens 190 nach MENG et al. ^[163]	86
Tabelle 4.5:	Synthese des unsubstituierten Biscarbinols 195 und daran anschließende Versuche dieses zu den Vorläuferverbindungen 181 und 191 umzusetzen.	89
Tabelle 4.6:	Untersuchungen zur Suzuki-Kupplung zwischen dem Borsäurepinakolester 196 und Methyl-5-brom-2-iodbenzoat 151	93
Tabelle 4.7:	Getestete Varianten der Suzuki-Kupplung zur Synthese des Fluorenylesters 160	100
Tabelle 4.8:	Synthese des 6,6-Di- <i>p</i> -tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluorens 154	103
Tabelle 4.9:	Getestete Varianten der NBS-vermittelten Bromierung ^[169] am Indenofluoren 153 (Aus der ¹ H-NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde das Verhältnis der Methyl-, Methylen- und Methin-Protonen zueinander in der erhaltenen Mischung bestimmt).....	107
Tabelle 4.10:	Weitere alternative Versuche zur Seitenkettenfunktionalisierung des Indenofluorens 153	110
Tabelle 4.11:	Verschiedene Hydrolyseversuche des pentabromierten Nebenproduktes 209	112
Tabelle 4.12:	Getestete Varianten der Alkylierung am tetrabromierten Indenofluoren 152	128

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
AcOH	Essigsäure
ADEQUATE	<i>Adequate Double Quantum Transfer Experiment</i>
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
Äq.	Äquivalente
Ar	Aromatischer Rest
BBr ₃	Bortribromid
BF ₃	Bortrifluorid
BND	2,5-Bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol
br	breit
CaH ₂	Calciumhydrid
CBr ₄	Tetrabrommethan
CCl ₄	Tetrachlormethan
CD ₂ Cl ₂	Methylenchlorid- <i>d</i> ₂
CDCl ₃	Chloroform- <i>d</i> ₁
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CH ₂ O	<i>para</i> -Formaldehyd
CHCl ₃	Chloroform
CROP	<i>Cationic Ring Opening Polymerization</i>
Cs ₂ CO ₃	Caesiumcarbonat
CT	<i>Charge Transfer</i>
Cu ₂ O	Kupfer(II)oxid
CuI	Kupfer(I)iodid
CuPc	Kupferphthalocyanin
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünschichtchromatographie, -chromatogramm

DCM	Dichlormethan
DE	Diethylether
DF	<i>Delayed Fluorescence</i>
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPVBI	4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl
DSC	<i>Difference Scanning Calorimetry</i>
<i>EA</i>	Elektronenaffinität
EBL	<i>Electron Blocking Layer</i>
EE	Essigsäureethylester
EGME	Ethylenglycolmonomethylether
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
EML	<i>Emissive Layer</i>
EQE	<i>External Quantum Efficiency</i>
ESI-MS	Elektronenspray-Ionisation-Massenspektrometrie
Et ₂ O	Diethylether
ETL	<i>Electron Transport Layer</i>
ETM	<i>Electron Transport Material</i>
F	Fluoreszenz
FIrpic	Bis[(4',6'-difluorophenyl)-pyridinato- <i>N,C</i> ^{2'})iridium(III)picolinat
FT	Fourier Transformation
ges.	gesättigt
γ	Ladungsträgerbalance
h	Stunden
$\eta_{\text{Auskopplung}}$	Auskopplungsfaktor
η_{ext}	Externe Quantenausbeute
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HBL	<i>Hole Blocking Layer</i>
HBr	Bromwasserstoffsäure
HCl	Chlorwasserstoffsäure
HFE	Hydrofluorether
HLCT	<i>Hybridized Local and Charge Transfer</i>

HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
HTL	<i>Hole Transport Layer</i>
HTM	<i>Hole Transport Material</i>
IC	<i>Internal Conversion</i>
IP	Ionisationspotential
IR	Infrarotspektroskopie
ISC	<i>Inter System Crossing</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
$^x J_{a,b}$	Kopplungskonstante
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
K ₃ PO ₄	Kaliumphosphat
KBr	Kaliumbromid
KBrO ₃	Kaliumbromat
KH	Kaliumhydrid
KOH	Kaliumhydroxid
konz.	konzentriert
KPG	Kergezogenes Präzisions-Glasgerät
LBLX	<i>Layer By Layer Crosslinking</i>
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
LM	Lösungsmittel
LPPP	"ladder-type" Poly(<i>para</i> -phenylen)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	Multipllett
MEH-PPV	<i>poly</i> -(2-Methoxy-5(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinylen)
MeOD	Methanol- <i>d</i> ₁
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
MTDATA	<i>m</i> -Methyl-4,4',4''-tris(diphenylamino)triphenylamin

Na ₂ S ₂ O ₃	Natriumthiosulfat
NaBrO ₃	Natriumbromat
NaCl	Natriumchlorid
NaH	Natriumhydrid
NaHSO ₃	Natriumhydrogensulfat
NaOAc	Natriumacetat
NaOH	Natriumhydroxid
NaOtBu	Natrium- <i>tert.</i> -butanolat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NPD	<i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ^{4'} -Di(naphthalen-1-yl)- <i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ^{4'} -diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin
NPF	<i>N</i> ² , <i>N</i> ⁷ -Di(naphthalen-1-yl)- <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁷ -diphenyl-9 <i>H</i> -fluorene-2,7-diamin
NR	<i>Non-Radiative Decay</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
ϕ_w	Austrittsarbeit
P	Phosphoreszenz
PANI	Polyanilin
PBD	2-(4-Biphenyl)-5-(4- <i>tert.</i> -butyl)phenyl-1,3,4-oxadiazol
PdCl ₂	Palladium(II)chlorid
PE	Petrolether
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PF	Polyfluoren
PIF	Polyindenofluoren
PIX	<i>PEDOT-initiated crosslinking</i>
PLED	<i>Polymer-Based Organic Light-Emitting Diode</i>
PPh ₃	Triphenylphosphin
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
PSS	Poly(styrol)sulfonsäure
<i>q</i>	Lumineszenzeffizienz

R_F	Retentionsfaktor (DC)
r_{ST}	Singulett-Triplett Verhältnis
RGB	Rot-Grün-Blau Farbraum
RISC	<i>Reversed Intersystem Crossing</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S_n	n-tes Singulett-Niveau
SiO ₂	Siliciumdioxid
SMOLED	<i>Small-Molecule Organic Light-Emitting Diode</i>
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
t	Zeit
T_n	n-tes Triplett-Niveau
TADF	<i>Thermally-Activated Delayed Fluorescence</i>
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TDAB	1,3,5-Tris(diphenylamino)benzole
TDAPB	1,3,5-Tris[4-(diphenylamino)phenyl]benzole
TDATA	4,4',4''-Tris(diphenylamino)-triphenylamin
TFVE	Trifluorvinylether
T_g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TMSCl	Chlortrimethylsilan
TNATA	4,4',4''-Tris(1-naphthyl(phenyl)amino)-triphenylamin
TPBI	1,3,5-Tris(<i>N</i> -phenyl-benzimidazol-2-yl)benzol
TPD	$N^{\delta}, N^{\delta'}$ -Diphenyl- $N^{\delta}, N^{\delta'}$ -di- <i>m</i> -tolyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin
TPF	N^2, N^7 -Diphenyl- N^2, N^7 -di- <i>m</i> -tolyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diamin
TPOTA	4,4',4''-Tri(<i>N</i> -phenoxazinyl)triphenylamin
TTA	<i>Triplett-Triplett-Annihilation</i>
UV	ultraviolett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
VR	<i>Vibrational Relaxation</i>
WOLED	White Organic Light-Emitting Diode

1 Einleitung

Neben der alltäglichen Verwendung zur Visualisierung der Umgebung oder als Wärmequelle, spielt Licht vor allem im Bereich der organischen Elektronik eine wichtige Rolle, sei es für photovoltaische Zellen^[1], in organischen Lasern^[2] oder Leuchtdioden^[3].

Welche physikalischen und chemischen Eigenschaften Licht definieren, blieb lange im Unklaren und wurde über Jahrzehnte hinweg kontrovers in der Fachwelt diskutiert.^[4] Zu Beginn des 20. Jahrhunderts änderte sich dieser Sachverhalt schlagartig durch die von EINSTEIN^[5] aufgestellte Quantenhypothese, deren Kernpunkt der Welle-Teilchen-Dualismus darstellt – eine zum damaligen Zeitpunkt revolutionäre Annahme. Die sich daraus entwickelnde Quantenphysik und Quantenmechanik liefern bis heute das Grundverständnis über das Licht als elektromagnetische Welle und dessen verschiedenen Wechselwirkungen mit der Materie.

Parallel zu den theoretischen Errungenschaften kam es im Zuge der Industrialisierung und des zunehmenden technologischen Fortschritts zu mehreren praktischen Anwendungen von Licht und dessen Eigenschaften, wie etwa die Entwicklung der ersten Glühbirne durch T. A. EDISON^[6] im Jahre 1879 oder der Erfindung der Kathodenstrahlröhre im Jahre 1897. Diese, auf F. BRAUN^[7] zurückgehende, Erfindung stellte einen ersten Durchbruch im Bereich der Informationstechnologie dar, welche in den folgenden Jahren und Jahrzehnten erfolgreich in Fernsehgeräten und Bildschirmen eingesetzt werden konnte. Der nächste Durchbruch gelang HOLONYAK^[8] im Jahre 1962 durch die Entdeckung energieeffizienter Leuchtdioden (Light-Emitting Diode - LED). Diese, aus anorganischen Halbleitern bestehenden Materialien, fanden fortan in der zweiten Hälfte des Jahrhunderts Anwendung als Bauteile in Bildschirmen, Beleuchtungen, Transistoren und Sensoren.

Ein weiterer, wichtiger Schritt in der fortschreitenden Entwicklung der Anzeigergeräte stellte die Verwendung flüssigkristalliner Verbindungen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zur Schaffung einer Lichtquelle dar. Ein tatsächliches, technisches Interesse dafür kam jedoch erst im Jahre 1968 auf, als G. HEILMEIER^[9] den elektrooptischen Effekt an diesen erkannte. Infolgedessen wurde noch im selben Jahr der erste, von ihm mitentwickelte, Flüssigkristallbildschirm (Liquid Cystal Display - LCD) vorgestellt, was in den folgenden zehn bis zwanzig Jahren zu einer Intensivierung der Forschung und Weiterentwicklung an dieser neuartigen Bildschirmtechnologie und zu zahlreichen Patentanmeldungen, Entwicklung von Prototypen aber auch ersten großtechnischen Anwendungen, wie zum Beispiel einem Taschenrechner oder eine Armbanduhr mit Flüssigkristallbildschirm, führte.

Die sich rasant entwickelnden und zugleich gewinnbringenden Entdeckungen der LED- und LCD-Technologie, die kleinere Bauweisen sowie bessere Leistungsdaten (bessere Auflösung und Bildschärfe) ermöglichen und auch kombiniert eingesetzt werden können (LED-Hintergrundbeleuchtung in LCDs), verdrängten somit die älteren Kathodenstrahlröhren nach und nach vom Markt, welche aufgrund der Größe, des Gewichts und der Leistungsfähigkeit nicht beliebig in allen Bereichen einsetzbar waren.

Die auf anorganischen Halbleitern basierenden LEDs sollten aber nicht das Ende der Entwicklung auf dem Gebiet der Leuchtdioden darstellen. Der erste Bericht über das Phänomen der Elektrolumineszenz (Lichtemission durch Anlegen einer elektrischen Spannung) an organischen Verbindungen erschien im Jahre 1963 von POPE^[10], welcher diese an Anthracenkristallen beschrieb. Infolgedessen setzte eine Intensivierung der Forschung und Untersuchung verschiedener Verbindungsklassen für deren Anwendung als organische Halbleitermaterialien ein. Eine wichtige Entdeckung für die Geschichte „Organischer Leuchtdioden“ (Organic Light-Emitting Diode - OLED) stellte die von HEEGER et al.^[11] im Jahr 1977 publizierte Leitfähigkeit halogenierter Polyacetylene dar. Hierbei konnte gezeigt werden, dass das bromierte Derivat **2** bereits eine um vier Größenordnungen höhere Leitfähigkeit gegenüber der unhalogenierten Referenz **1** aufwies, welche im Fall des iodierten Vertreters **3** sogar bis auf die sechsfache Größenordnung gesteigert werden konnte (Abb. 1.1).

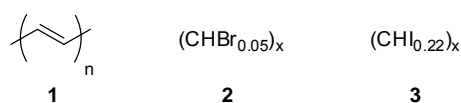


Abbildung 1.1: Polyacetylen und dessen halogenierte Derivate in den von HEEGER et al. durchgeführten Leitfähigkeitsuntersuchungen (**2**: σ (273 K) = $4.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; **1**: σ (273 K) = $0.5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; **3**: σ (298 K) = $38 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).^[11]

Zehn Jahre danach konstruierten TANG und VAN SLYKE^[12] die erste Organische Leuchtdiode, welche grünes Licht der Wellenlänge von 550 nm emittierte (Abb. 1.2). Auf einem transparenten Glassubstrat brachten sie hierbei eine Indium-Zinnoxid-Anode (Indium-Tin Oxide – ITO) auf, welche mit dem aromatischen Diamin **5** beschichtet wurde. Auf dieses wurde das Emittermaterial Aluminium-*tris*-8-hydroxychinolin **4** aufgedampft, welches abschließend mit einer Magnesium-Silber-Legierung als Kathode versehen wurde.

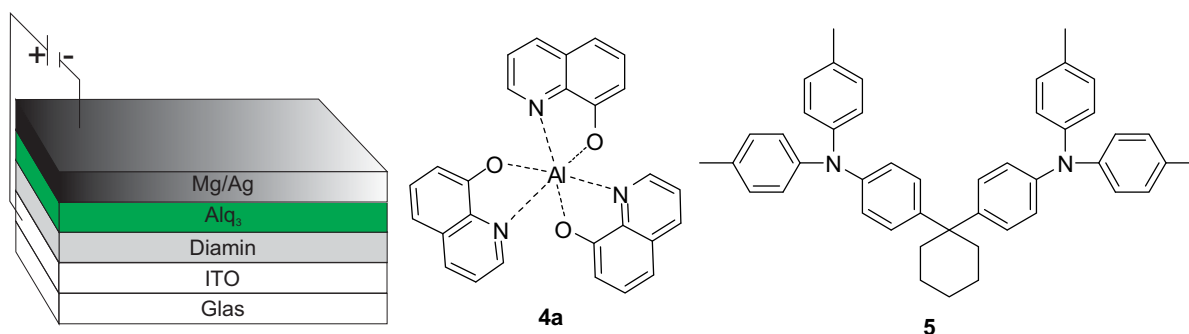


Abbildung 1.2: Aufbau und verwendete Materialien der von TANG und VAN SLYKE beschriebenen OLED (ITO: Indium-tin oxide (Indium-Zinnoxid); Aluminium-*tris*-8-hydroxychinolin (Alq₃) **4a**; 4,4'-(Cyclohexan-1,1-diyl)bis(*N,N*-di-*p*-tolylanilin) **5**). Reproduziert nach TANG und VAN SLYKE.^[12]

Die optimierte Diode erreichte dabei eine Leuchtdichte von über 1000 cd/m², bei einer Spannung unterhalb von 10 V und einer Effizienz von 1.5 lm/W, was heutzutage als erster Meilenstein auf dem Gebiet organischer Leuchtdioden gilt.

Im Jahr 1990 folgte der erste Bericht über eine polymerbasierte Organische Leuchtdiode durch BURROUGHES^[13], welcher ausgehend von einem aus Lösung prozessierbaren Precursor unsubstituiertes Poly(*para*-phenylenvinyl) **6** herstellte und dieses als aktives Element in einer großflächigen Leuchtdiode einsetzen konnte (Abb. 1.3a). Zwei Jahre später stellte GUSTAFSSON^[14] das erste flexible Vollfarben-LED-Display auf organischer Basis vor (Abb. 1.3b). Dieses basierte auf einem Poly(ethylterephthalat)-Substrat (PET), welches aufgrund der eigenen Flexibilität ohne Einbußen der Leitfähigkeit oder zu splittern, wie es für das häufig angewendete Indium-Zinnoxid der Fall ist, um bis zu 180° verdreht und sogar geknickt werden konnte. Bei dem auf dem Substrat aufgetragenen Lochleiter handelte es sich um Polyanilin (PANI), welches wiederum mit *poly*-(2-Methoxy-5(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl) **7** als Emitter beschichtet wurde. Abgeschlossen wird der Aufbau von einer Calciumelektrode. Die so erhaltene Leuchtdiode emittiert hellgrünes Licht (475 nm) und

liefert eine externe Quantenausbeute von etwa einem Prozent bei einer Betriebsspannung von 2 – 3 V, was durch ein *proof of principle*-Experiment bestätigt wurde.

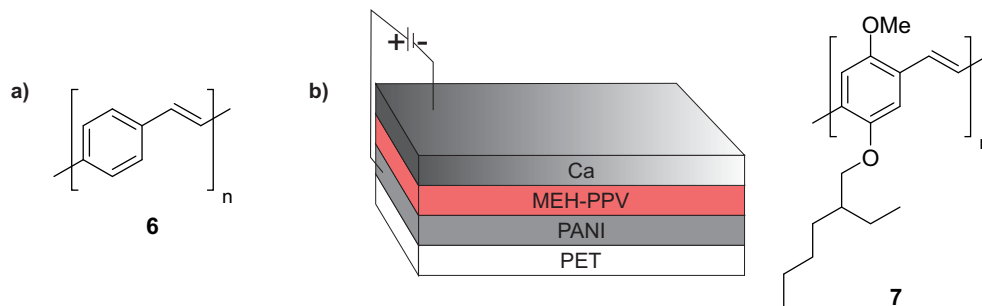


Abbildung 1.3: a) Emittiermaterial der ersten polymerbasierten OLED Poly(*p*-phenylvinylen) **6**^[13]; b) Schematischer Aufbau des ersten flexiblen Vollfarben-LED-Displays: Poly(ethylenterephthalat)-Substrat (PET), Polyanilin (PANI), poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinylen) **7** (MEH-PPV), Ca-Elektrode. Reproduziert nach GUSTAFSSON.^[14]

Der Bedeutung der Entdeckungen auf dem Gebiet der organischen Halbleitertechnik und der organischen Elektronik wurde im Jahr 2000 durch die Vergabe des Nobelpreises der Chemie an A. J. HEEGER, A. G. MACDIARMID und H. SHIRAKAWA für deren Untersuchungen der Leitfähigkeit halogenierter Polyacetylene^[11] Rechnung getragen.

Bis heute stellen Flüssigkristalle und anorganische Leuchtdioden die führenden Technologien im Informations- und Beleuchtungssektor der Weltmärkte dar.

Durch den rasanten, technologischen Fortschritt sind die Anforderungen an die zur Informationsdarstellung verwendeten Displays und Bildschirme, sowohl Zuhause als auch auf immer kleineren mobilen Endgeräten, immens gestiegen. Herkömmliche Flüssigkristallbildschirme stoßen hierbei immer öfter an ihre Grenzen, was auf deren Aufbau, die Funktionsweise und den Produktionsprozess zurückzuführen ist. Sowohl die benötigte Hintergrundbeleuchtung als auch der Polarisationsfilter beeinflussen nicht nur die Energieeffizienz sondern auch die Dicke eines Flüssigkristallbildschirms, so dass dieser nicht beliebig dünn produziert werden kann. Anorganische Leuchtdioden zur Hintergrundbeleuchtung von LCDs hingegen sind selbstleuchtend, wodurch diese in erheblich dünneren Displays verbaut werden können. Die leuchtenden Farben und der gute Kontrast sind weitere Vorteile anorganischer LEDs, welche sich zudem hochrein über Dampfphasenabscheidung herstellen lassen. Nichtsdestotrotz stellt der letztgenannte Punkt aber zugleich einen Nachteil dieser Technologie dar, da diese Art der Produktion sehr

kostenintensiv ist und nicht für beliebig große Substrate eingesetzt werden kann. Hinzu kommt, dass anorganische LEDs aufgrund der Sprödigkeit der verwendeten Materialien nicht in flexiblen Displays eingesetzt werden können.^[15]

Die noch vorhandene Führungsposition von Flüssigkristallbildschirmen mit Hintergrundbeleuchtung auf Basis anorganischer LEDs wird durch die immer schnellere und umfassendere Weiterentwicklung organischer Leuchtdioden zunehmend aufgeweicht. Wie ihre anorganischen Pendanten sind auch organische Leuchtdioden selbstleuchtend und damit bedeutend energieeffizienter. Ebenso benötigen sie eine geringere Betriebsspannung, was sich positiv auf den Stromverbrauch auswirkt. Leuchtende Farben, eine hohe Auflösung und ein sehr guter Kontrast, sowie hohe Bildwiederholungsraten und geringe Winkelabhängigkeiten sind weitere Eigenschaften, die diese Klasse auszeichnen. Außerdem sind sie aus Lösung kostengünstig prozessierbar, wodurch diese mit großflächigen und flexiblen Substraten kompatibel sind.^[16] Trotz der zahlreichen Vorteile und diverser kommerzieller Anwendungen von organischen Leuchtdioden, z.B. in Smartphone- oder Tablet-Displays, hat diese Technologie noch mit einigen Problemen zu kämpfen, welche Gegenstand aktueller Forschungsbemühungen sind. Speziell im Fall blauer Emittermaterialien besteht noch ein großer Handlungsbedarf, da diese im Allgemeinen im Bereich der Lebensdauer noch bei weitem nicht den Anforderungen einer dauerhaften kommerziellen Anwendung genügen. Dies ist auf die mögliche Aggregatbildung^[3] während der Herstellung aus Lösung, eine bathochrome Verschiebung infolge chemischer Defekte^[17] oder auch das Ablösen oder Vermischen benachbarter Schichten während des *spin-coating*-Prozesses zurückzuführen.^[18] Die Synthese solcher defektfreier und effizienter, blauer Emittermaterialien repräsentiert den aktuellen Stand der Forschung und bildet somit die Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und Synthesen.

2 Stand der Forschung

Im diesem Kapitel soll ein Einblick in die Entwicklung der OLED-Technologie von den Anfängen in den 1980er Jahren bis heute gegeben werden. Beginnend mit dem Aufbau und der Funktionsweise sollen weiterhin die verschiedenen Klassen organischer Leuchtdioden, sowie deren Vor- und Nachteile vertiefend betrachtet beschrieben werden. Zudem sollen synthetische Zugänge zu den in den verschiedenen Schichten eingesetzten Verbindungsklassen erläutert und ein Ausblick auf die zukünftige Weiterentwicklung innerhalb dieses breiten und interdisziplinären Feldes gegeben werden.

2.1 Einschicht-OLED (*single layer*)

Den einfachsten Fall für eine organische Leuchtdiode stellt der Einschicht-Aufbau (engl.: *single layer*) dar (Abb. 2.1a). Auf einem Glassubstrat ist hier zunächst eine transparente Anode aufgebracht, welche die Lichtauskopplung aus dem Device ermöglicht. Hierauf befindet sich das organische Emittermaterial, das abschließend mit einer Metallkathode versehen ist. Der so erhaltene „sandwichartige“ Aufbau wird zuletzt noch mit einer Spannungsquelle verbunden, um die Elektrolumineszenz der Diode zu ermöglichen.^[15, 19] Unter Anlegen einer Spannung werden an der Anode Elektronen abstrahiert, wodurch es zur Ausbildung von Radikalkationen, den sogenannte Elektronen-Löchern, kommt. Seitens der Kathode hingegen werden Elektronen injiziert, wodurch Radikalanionen gebildet werden. Aufgrund des elektrischen Feldgradienten wandern die unterschiedlichen Ladungen zur entgegengesetzten Elektrode und damit aufeinander zu (Abb. 2.1b). Die Bewegung der Ladungsträger erfolgt dabei nach dem sogenannten *hopping*-Mechanismus^[15, 20] in den Grenzorbitalen des organischen Emittermaterials. Die Radikalanionen wandern dabei in den niedrigsten, unbesetzten Molekülorbitalen (LUMO) von Molekül zu Molekül, während sich

die Radikalkationen über die höchsten, besetzten Molekülorbitale (HOMO) fortbewegen. Treffen die entgegengesetzt geladenen Teilchen nun innerhalb des Emitters aufeinander, kommt es dort unter Rekombination der Ladungen zur Excitonbildung. Das gebildete Exciton entspricht dabei einem angeregten Zustand, welcher unter Lichtemission strahlend wieder zerfallen kann. Die emittierte Wellenlänge ist abhängig von der Breite der Bandlücke des verwendeten Emittiermaterials und kann durch das Substitutionsmuster in weiten Grenzen variiert werden.^[16b, 21]

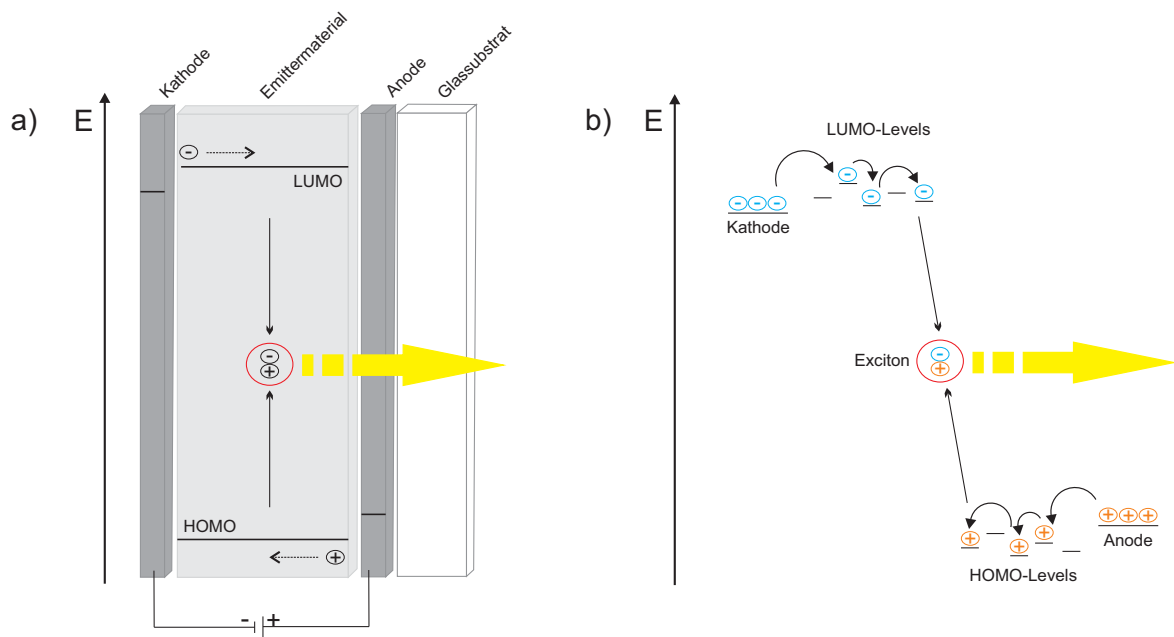


Abbildung 2.1: a) Aufbau einer Einschicht-OLED bestehend aus dem Glassubstrat, einer transparenten Anode, dem Emittiermaterial und der Metallkathode; b) Phänomen der Elektrolumineszenz: Unter Anlegen einer Spannung werden entgegengesetzt geladene Ladungsträger injiziert, welche zu Excitonen rekombinieren und unter Lichtauskopplung zerfallen können. Abbildung reproduziert nach NUYKEN et al.^[15]

Mit diesem einfachen Aufbau sind diverse Probleme verbunden, welche die Effizienz solcher Einschicht-Dioden stark beeinflussen können. Schon die Ladungsträgerinjektion an den Elektroden wird erschwert, da deren Austrittsarbeit energetisch stark von den Grenzorbitalen des organischen Emittiermaterials abweicht. Für eine erfolgreiche Ladungsträgerinjektion wird daher ein entsprechend großes elektrisches Feld benötigt, welches wiederum nur mittels großer Betriebsspannungen realisiert werden kann.^[16c] Einer der effizienzmindernenden Faktoren ist die mögliche Wanderung von Ladungsträgern ohne Rekombination zu Excitonen zur gegenüberliegenden Elektrode, der sogenannte *dark current*.^[15] Aber auch nach erfolgter Rekombination der Ladungsträger sind Verlustmechanismen möglich, die die Effizienz der Diode beeinträchtigen. Kommt es beispielsweise in der Nähe des Metallkontaktes zur

Rekombination der Ladungsträger, kann ein Exciton-Quenching durch einen Energietransfer auf die Metallelektronen auftreten.^[22] Ein erfolgreich gebildetes Exciton kann zudem strahlungslos, durch den Prozess der *internal conversion* (IC), in den Grundzustand zurückkehren. Auch über einen vorherigen, nach Laporte-verbotenen aber dennoch möglichen, Übergang des Excitons in einen Triplett-Zustand, aus dem es relaxiert (*inter system crossing* (ISC)), kann eine Effizienzminderung eintreten. Weiter ist ein Energietransfer zu Chromophoren mit niedrigerer Anregungsenergie^[23] denkbar oder die Dissoziation des Excitons im elektrischen Feld (Umkehr der Rekombination)^[24]. Ein wichtiger Faktor, der die Effizienz aller Dioden und die Gesamtquantenausbeute beeinflusst, stellt die Spin-Statistik dar. Hiernach rekombinieren die verschiedenen Ladungsträger mit dreimal höherer Wahrscheinlichkeit zu einem Triplett-Zustand als zu einem (fluoreszierenden) Singulett-Zustand.^[21a] Eine konsequente Weiterentwicklung der organischen Leuchtdioden, welche einen Teil der genannten Problematiken umgeht, stellt der Mehrschicht-Aufbau eines Device dar. Dieser soll im Folgenden näher erläutert werden.

2.2 Mehrschicht-OLED (*multi layer*)

Der Mehrschicht-Aufbau (engl.: *multi layer*) einer organische Leuchtdiode besteht im einfachsten Fall aus zwei Schichten und wurde in dieser Form das erste Mal von TANG^[12] entwickelt und publiziert. Aktuelle Aufbauten hingegen bestehen mindestens aus fünf Schichten, welche auf das Glassubstrat aufgebracht werden (Abb. 2.2). Wie im Fall der Einschicht-Diode wird auch hier zunächst die lichtdurchlässige Anode auf dieses aufgetragen. Darauf folgt zunächst eine Lochtransportschicht (HTL) und danach das organische Emittermaterial. Abgeschlossen wird der Aufbau durch eine Elektronentransportschicht (ETL) und die abschließende Metallkathode. Die zusätzlich eingeführten Schichten erleichtern dabei die Ladungsträgerinjektion, da die zu überwindenden Energiebarrieren hierdurch herabgesetzt werden. Aufgrund der höheren Beweglichkeit von Radikalkationen gegenüber Radikalanionen^[25] ($\mu_h > \mu_e$) kommt es an den internen Grenzschichten zu einer höheren Konzentration an Majoritätsladungsträgern. Dies hat zur Folge, dass das elektrische Feld innerhalb der Elektronentransportschicht aufgrund der höheren positiven Raumladungsdichte verstärkt und umgekehrt innerhalb der Lochtransportschicht geschwächt wird (die Verstärkung des elektrischen Feldes wird in der Abb. 2.2 durch eine größere Steigung innerhalb der Schicht verdeutlicht, wohingegen eine Abschwächung in einer

geringeren Steigung innerhalb der Schicht resultiert). Die resultierende Erhöhung des elektrischen Feldes bei gleichbleibender Betriebsspannung erleichtert damit die Elektroneninjektion und verringert dadurch die Heterogenität der Ladungsträgerdichteverteilung innerhalb des Bauteils, was sich wiederum positiv auf die Effizienz der Diode auswirkt.^[16c] Weiterhin verbessern die zusätzlich eingeführten Schichten die Rekombinationseffizienz der Excitonen, da sie das Abwandern der Ladungsträger zur gegenüberliegenden Elektrode, aufgrund der für den Austritt aus dem Emittermaterial zu überwindenden Energiebarriere, verhindern.^[26] Ebenso führt der Mehrschicht-Aufbau zu einer zentral im Bauteil gelegenen Rekombinationszone, welche das Exciton-Quenching deutlich vermindert.

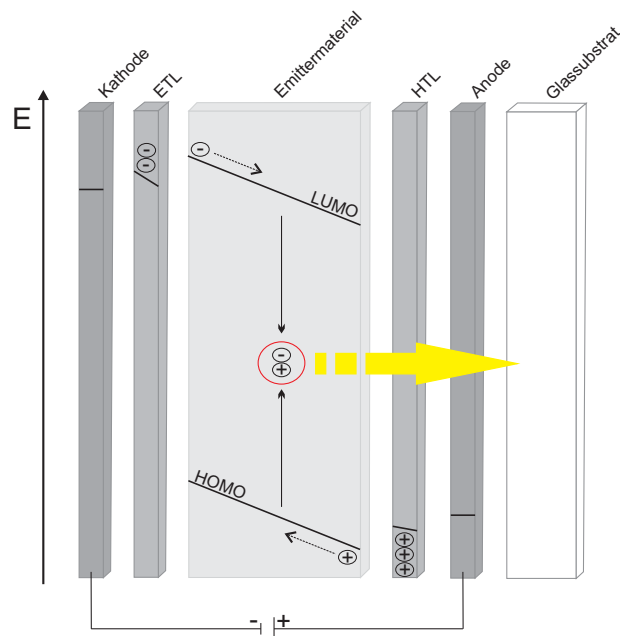


Abbildung 2.2: Mehrschicht-Aufbau einer OLED bestehend aus dem Glassubstrat, einer lichtdurchlässigen Anode, der Lochtransportschicht (HTL), dem Emittermaterial, der Elektronentransportschicht (ETL) und der Metallkathode. Reproduziert nach HERTEL.^[16c]

Zur Aufbauoptimierung können auch noch zusätzliche Elektronen- (EBL) oder Lochblockierschichten (HBL) eingeführt werden. Auch der Einsatz mehrerer Emittermaterialien, wie beispielsweise bei der Herstellung weißer, organischer Leuchtdioden (WOLED)^[27] der Fall, kann die Gesamtzahl der im Bauteil verwendeten Schichten weiter erhöhen. Auf die in den unterschiedlichen Schichten eingesetzten Materialien und deren Eigenschaften soll nun im Folgenden näher eingegangen werden.

2.3 Elektrodenmaterialien

Da aus der Anode Löcher in das HOMO der nächsten Schicht, sei es eine Emitter- oder eine Lochtransportschicht, injiziert werden sollen, werden bevorzugt Metalle oder Metalloxide mit einer hohen Austrittsarbeit verwendet (ITO: $\phi_w \sim 4.7$ eV, Au: $\phi_w = 5.1$ eV).^[28] Zudem muss das verwendete Material transparent im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums sein, um die Lichtauskopplung aus der Diode zu ermöglichen. Das am häufigsten verwendete Anodenmaterial ist Indium-Zinnoxid (ITO), dessen Austrittsarbeit stark von dessen exakter Stöchiometrie und der Herstellungsweise abhängt.^[29] Eine Möglichkeit, die Austrittsarbeit energetisch dem entsprechenden Grenzorital anzupassen, stellt das Beschichten des ITO mit einem leitfähigen Polymer, welches eine noch höhere Austrittsarbeit besitzt, dar.^[30] Hierfür wurde lange Zeit Polyanilin **8** (PANI) und Poly(thiophen) **9** eingesetzt (Abb. 2.3)^[31], jedoch wird heutzutage am häufigsten das Poly(3,4-ethylendioxythiophen) **10** / Poly(styrol)sulfonsäure **11** -System (PEDOT/PSS) verwendet, welches die Ladungsträgerinjektion erheblich verbessern kann.^[32]

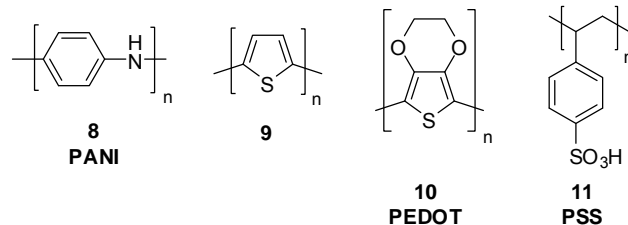


Abbildung 2.3: Zur Anodenbeschichtung verwendete, leitfähige Polymere: Polyanilin **8** (PANI), Poly(thiophen) **9** und PEDOT **10**/PSS **11**.

Neben der Verbesserung der Austrittsarbeit des Anodenmaterials führt das Aufbringen der leitfähigen Polymere im Vergleich zur reinen, sehr rauen Anodenschicht zu einer sehr glatten Oberfläche. Dadurch wird ein besserer Kontakt zwischen den Schichten ermöglicht und außerdem Kurzschlüsse im Bauteil unterbunden, was dessen Effizienz weiter steigert.^[33]

Für die Elektroneninjektion an der Kathode eignen sich Materialien mit niedriger Austrittsarbeit, wie zum Beispiel Silber und Aluminium ($\phi_w = 4.3$ eV), Indium ($\phi_w = 4.1$ eV), Magnesium ($\phi_w = 3.7$ eV) oder auch Calcium ($\phi_w = 2.9$ eV).^[28] Diese sehr geringe Austrittsarbeit hat aber auch eine hohe Korrosionsanfälligkeit zur Folge, weshalb Kathoden meist aus Legierungen bestehen, die eine Korrosion verhindern sollen. Um auch hier die Injektionsbarriere an der Grenzfläche zur nächsten Schicht zu verringern, wird der Ansatz verfolgt, durch zusätzliche Schichten das lokale elektrische Feld zu verstärken und so die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen durch die Grenzflächenbarriere zu vergrößern.^[33] Die besten Ergebnisse, um diese sogenannte Schottky-Barriere zu verringern, wurden durch das Aufbringen dünner Schichten von Alkali- oder Erdalkalifluoriden, -oxiden oder auch -sulfiden erzielt. Hierfür kommt am häufigsten Lithiumfluorid zum Einsatz, welches eine Effizienzsteigerung der Diode um bis zu einer Größenordnung ermöglicht.^[34] Nach dem aktuellen Verständnis resultiert diese Effizienzsteigerung aus der Kombination zweier Effekte. Zum Einen erzeugt das Aufbringen der Fluoridschicht einen Dipol an der Grenzfläche, welcher die Schottky-Barriere weiter herabsetzt, und zum Anderen werden in Anwesenheit von Calcium oder Aluminium die Alkalimetalle (hier: Lithium) mit ihren sehr geringen Austrittsarbeiten freigesetzt.^[35]

2.4 Elektronentransportmaterialien (ETM)

Die Injektion von Elektronen in die Diode kann durch zusätzliche Elektronentransportschichten weiter erleichtert werden. Dabei müssen die eingesetzten Materialien bestimmte Anforderungen erfüllen. Der Elektronentransport innerhalb der Diode kann als Serie von Redox-Prozessen beschrieben werden, weshalb die Materialien ein ausreichend großes Reduktionspotential besitzen sollten, um deren reversible, elektrochemische Reduktion zu ermöglichen.^[36] Ebenso sollten Elektronenaffinität (EA) und Ionisierungsenergie (IP) kompatibel zum organischen Emittermaterial sein, um eine möglichst barrierefreie Ladungsträgerinjektion, die Verringerung von Turn-on- und Betriebsspannungen und das effektive Blocken von Elektronen-Löchern zu gewährleisten. Wünschenswert ist zudem eine große Elektronenbeweglichkeit, idealerweise im Bereich der Lochbeweglichkeit ($\mu_e \approx \mu_h$), um die Rekombinationszone in zentraler gelegene Bereiche des Bauteils zu verlagern und so die Wahrscheinlichkeit der Excitonen-Bildung zu erhöhen. Weitere wichtige Punkte sind eine hohe Glasübergangstemperatur (T_g), thermische Stabilität

sowie einfache und einheitliche Prozessierbarkeit. Um eine Lichtstreuung oder die Kristallisations-induzierte Zersetzung der homogenen Materialschicht zu verhindern, sollte dieses zudem eine amorphe Struktur besitzen.^[37] Zur bekanntesten für den Elektronentransport in Frage kommenden Verbindungsklasse gehören die Oxadiazole. Eines der ersten als ETM eingesetzten Materialien war das 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert.*-butyl)phenyl-1,3,4-oxadiazol **12** (PBD), welches in einer zweischichtigen organischen Leuchtdiode mit einem Triphenylamin-basierten Emittermaterial (Kombination des Lochtransport- und Emittermaterials in einer Schicht) verbaut wurde (Abb. 2.4).^[38] Die Effizienz der Diode konnte durch den Einsatz einer zusätzlichen PBD-Schicht um das 10⁴-fache (gegenüber einem Einschicht-Aufbau) gesteigert werden, was den Stellenwert einer separaten Elektronentransportschicht eindrucksvoll unterstreicht. Neben PBD **12** unterstützt auch eine Schicht aus 2,5-Bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol **13** (BND) den Ladungsträgertransport sehr effizient. Die hohen Elektronenmobilitäten bei starkem elektrischen Feld ($\mu_e \approx 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $E = 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$)^[39] für PBD **12** und BND **13** sind dabei auf deren molekulare Beschaffenheit zurückzuführen, da die durch die Arylsubstituenten hervorgerufene planare Geometrie eine starke intermolekulare Wechselwirkung ermöglicht. Als problematisch bei den abgeschiedenen PBD-Filmen ($T_g \sim 60^\circ\text{C}$) erwies sich jedoch die im laufenden Betrieb aufgrund entstehender ohmscher Wärme fortschreitende Kristallisation des Materials, welche die Lebensdauer der Diode erheblich einschränkt.^[40]

Auch Metall-Chelat-Komplexe wurden als Elektronentransportmaterialien untersucht. Das bekannteste Beispiel ist das bereits beschriebene Alq_3 **4a**, welches als Emittermaterial in der ersten organischen Leuchtdiode zum Einsatz kam. Dieses besitzt neben einer hohen EA ($\sim 3.0 \text{ eV}$)^[41] und IP ($\sim 5.95 \text{ eV}$)^[42] auch die benötigte thermische Stabilität ($T_g \sim 172^\circ\text{C}$)^[43], sowie eine gute Prozessierbarkeit, so dass es sich hervorragend als Elektronentransportmaterial eignet. Dafür spricht zudem auch die gute Elektronenmobilität ($\mu_e \approx 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $E = 0.39 - 1.3 \times 10^6 \text{ V/cm}$).^[44] Wird der Komplex innerhalb der Gruppe des Zentralmetalls im Periodensystem variiert und die Komplexe Gaq_3 **4b** und Inq_3 **4c** untersucht, so wird zwar die Eignung als Emittermaterial herabgesetzt, es wird jedoch – speziell im Fall von Inq_3 **4c** – die Eignung als Elektronentransportmaterial zu fungieren erhöht. Dies ist neben der erhöhten EA ($\sim 3.4 \text{ eV}$) ebenfalls auf die verbesserte Elektronenmobilität infolge der Vergrößerung des verwendeten Metallions zurückzuführen.

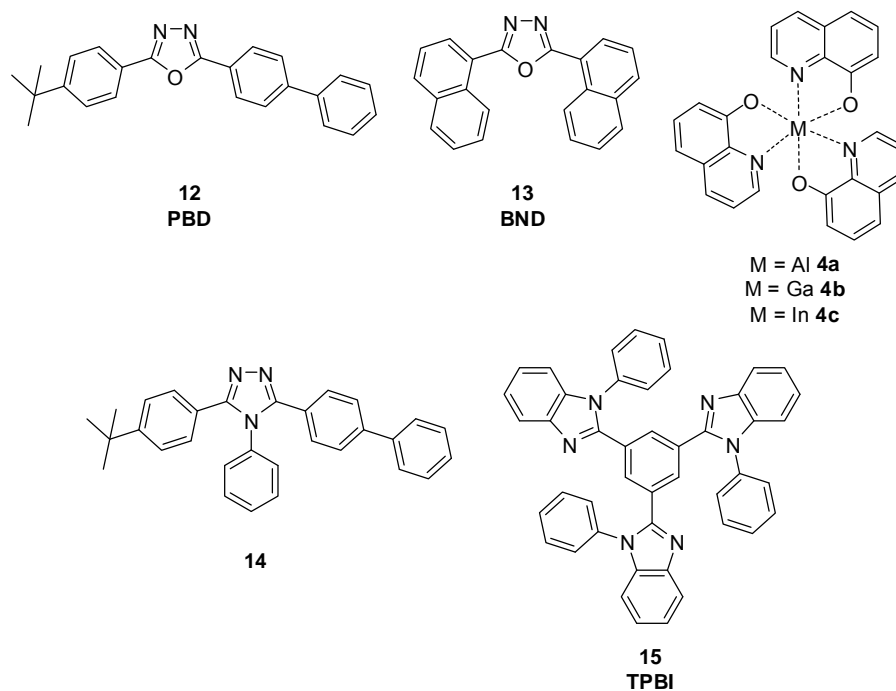


Abbildung 2.4: Verschiedene Klassen von Elektronentransportmaterialien: 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert.*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol **12** (PBD) und 2,5-Bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol **13** (BND), Metall-Chelat-Komplexe **4a-c**, 3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-5-(4-*tert.*-butylphenyl)-4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol **14** und 1,3,5-Tris(*N*-phenyl-benzimidazol-2-yl)benzol **15** (TPBI).

Eine weitere Verbindungsklasse sind die Azol-basierten Elektronentransportmaterialien, welche in diesem Zusammenhang erstmals 1993 am Beispiel von 3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-5-(4-*tert.*-butylphenyl)-4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol **14** publiziert wurde.^[45] Im Allgemeinen lassen sich die Azol-basierten Materialien bezüglich der Elektronenaffinität zwischen den Oxadiazolen (höhere *EA*) und den Metall-Chelat-Komplexen (niedrigere *EA*) einordnen. Auch dendritische Strukturen wie im 1,3,5-Tris(*N*-phenyl-benzimidazol-2-yl)benzol **15** finden Anwendung als ETM. Verglichen mit dem Alq₃ **4a** besitzt dieses zwar die geringere *EA* (~ 2.7 eV)^[46], aber dafür eine höhere *IP* (6.2 – 6.7 eV)^[46-47], was es, durch die damit verbundene große Bandlücke, als Elektronentransportmaterial für blaue Emittoren prädestiniert. Das höhere *IP* wirkt sich zudem gegenüber Alq₃ **4a** positiv auf die Lockblockierungseigenschaften aus.^[48] Neben den hier vorgestellten Verbindungsklassen gibt es viele weitere Verbindungen, die als Elektronentransportmaterialien untersucht und eingesetzt wurden. Aufgrund der vielen verschiedenen Faktoren, die die Eignung zur Anwendung eines ETM in einer organischen Leuchtdiode bestimmen und beeinflussen, ist es schwer eine verallgemeinerte Aussage zu treffen. Daher ist es viel wichtiger die Elektronentransportmaterialien für das jeweilige Bauteil so auszuwählen, dass im Zusammenspiel mit allen weiteren verbauten Schichten die

optimale Effizienz erzielt wird. Im Folgenden soll nun auf die in Lochleitungsschichten verwendeten Substanzklassen, deren Eigenschaften und die synthetischen Zugänge zu diesen näher eingegangen werden.

2.5 Lochtransportmaterialien (HTM)

Auch auf Seite der Anode werden in modernen Mehrschicht-OLED-Aufbauten weitere Schichten aufgebracht, um dort die Injektion von Löchern zu erleichtern. Die dort verwendeten Lochtransportmaterialien (HTM) sollen neben einer niedriger *EA* und *IP* eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur besitzen und zudem reversibel anodisch oxidierbar sein, um stabile Radikalkationen ausbilden zu können. Um die Anforderungen für die effektive Ladungsträgerinjektion bei geringer Betriebsspannung zu erfüllen, wird oftmals ein Zweischicht-Aufbau von Lochtransportmaterialien gewählt (Abb. 2.5). Dies bedeutet, dass auf die Anode eine erste Lochleitungsschicht (HTL 1) aufgebracht wird, deren *IP* der Austrittsarbeit der Anode ähnelt, gefolgt von einer weiteren Lochleitungsschicht (HTL 2) mit höherer *IP*. Die nun verringerten Energiebarrieren ermöglichen eine viel leichtere Elektronen-Lochinjektion in das organische Emittermaterial und tragen somit zur Effizienzsteigerung der Leuchtdiode bei.^[49]

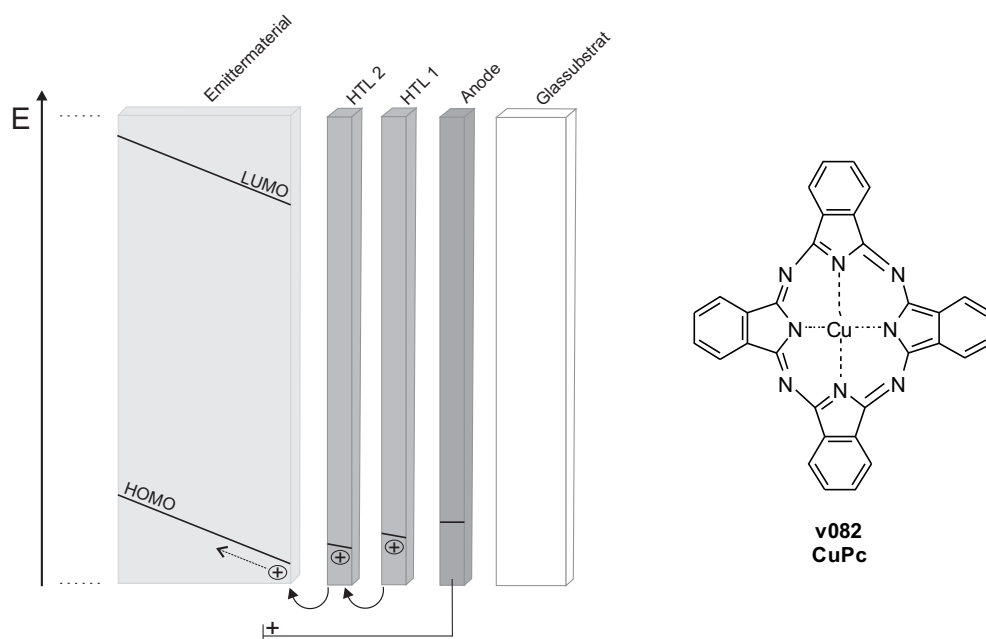


Abbildung 2.5: Zweischichtiger Aufbau der Lochtransportmaterialien (schematisch) und Kupferphthalocyanin-Komplex **16** (CuPc) als beispielhaftes HTM.

Ein, für den Einsatz im *hole-injection buffer layer* (HTL 1), geeignetes Material stellt der Kupferphthalocyanin-Komplex **16** (CuPc) dar,^[50] welcher bei der Verwendung einer Indium-Zinnoxid-Anode als ohmscher Kontakt fungiert.^[51] Ein identisches Verhalten zeigte sich bei der Verwendung des bereits beschriebenen Poly(3,4-ethyldioxythiophen) **10** /Poly(styrol)sulfonsäure **11** -Systems (PEDOT/PSS).^[32a] Untersuchungen und Simulationen haben dabei ergeben, dass für Energiebarrieren ≤ 0.3 eV die Metall/Lochleiter-Grenzschicht stets als ohmscher Kontakt aufgefasst werden kann.^[52]

Die meisten der, in den HTL 1- und HTL 2-Schichten, verwendeten Lochtransportmaterialien leiten sich strukturell von Triarylaminen ab, wobei die Klassifizierung auf der Basis ihrer Grundstruktur erfolgt. Die erste hier vorgestellte Klasse basiert auf sternförmigen Verbindungen mit einem Triphenylamingrundgerüst (Abb. 2.6). Der einfachste Vertreter hiervon ist das TDATA **17**, welches im Jahr 1989 erstmals in diesem Zusammenhang beschrieben wurde.^[53]

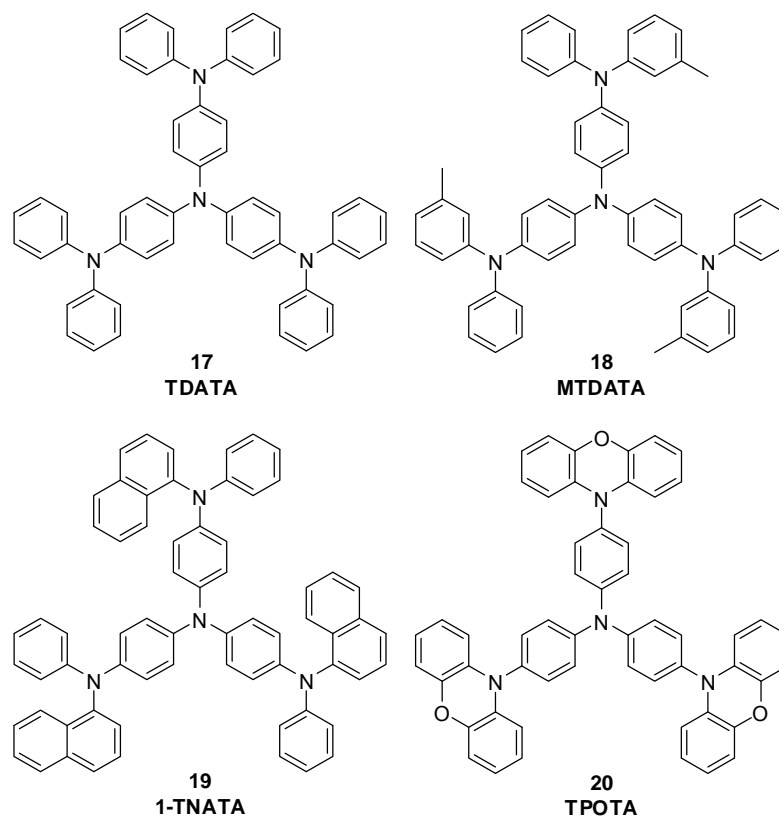
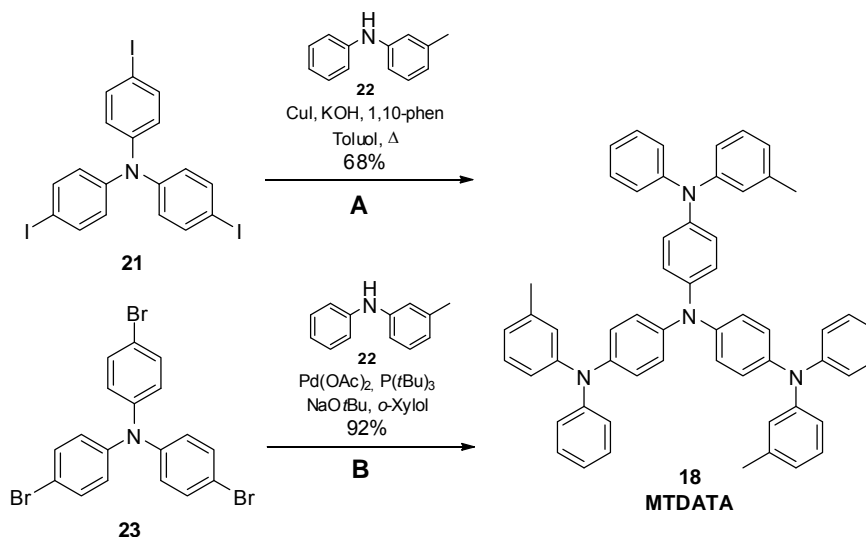


Abbildung 2.6: Sternförmige HTM auf Basis des Triphenylamins: 4,4',4''-Tris(diphenylamino)-triphenylamin **17** (TDATA), *m*-Methyl-4,4',4''-tris(diphenylamino)triphenylamin **18** (MTDATA), 4,4',4''-Tris(1-naphthyl(phenyl)amino)-triphenylamin **19** (1-TNATA) und 4,4',4''-Tri(*N*-phenoxazinyl)triphenylamin **20** (TPOTA).

Davon direkt abgeleitete Strukturen sind das MTDATA **18**^[54] und das 1-TNATA **19**^[52b, 55], wohingegen das TPOTA **20**^[56] einen modifizierten Vertreter der TDATA-Familie darstellt. Das TDATA **17** und das MTDATA **18** besitzen sehr geringe *IP* (5.1 eV), bilden gut amorphe Filme aus und weisen zudem eine Transparenz für Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums auf. Etwas geringer sind dagegen deren Werte der Glasübergangstemperatur ($T_g = 75^\circ\text{C}$)^[55], welche bei Übergang zum 1-TNATA **19** ($T_g = 113^\circ\text{C}$)^[55, 57] erheblich gesteigert werden kann. Auch das TPOTA **20** weist eine höher T_g auf, welche jedoch ungünstigerweise mit einer erhöhten *IP* einhergeht.^[56] Dennoch prädestinieren all ihre Eigenschaften sie für die Verwendung als *hole-injection buffer layer* (HTL 1).^[49]

Am Beispiel des MTDATA **18** sollen nun exemplarisch zwei synthetische Zugänge zu den Vertretern der TDATA-Familie vorgestellt werden (Schema 2.1). Bei der ersten beschriebenen Synthese handelte sich um eine Kupfer-katalysierte Ullmann-Kupplung von Tris(4-iodphenyl)amin **21** mit 3-Methyl-*N*-phenylanilin **22** (Variante A).^[53] Alternativ dazu wurde die Synthese des MTDATA **18** auch über eine Buchwald-Hartwig-Route ausgehend von dem zuvor schon verwendeten 3-Methyl-*N*-phenylanilin **22** und Tris(4-bromphenyl)amin **23** beschrieben, welche sehr gute Ausbeuten lieferte.^[58]



Schema 2.1: Synthese von MTDATA **18**: Variante A) Kupfer-katalysierte Ullmann-Kupplung von Tris(4-iodphenyl)amin **21** mit 3-Methyl-*N*-phenylanilin **22**; Variante B) Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig-Kupplung von Tris(4-bromphenyl)amin **23** und 3-Methyl-*N*-phenylanilin **22**.

Eine weitere Klasse von Lochtransportmaterialien umfasst sternförmige Benzol- (TDAB) oder 1,3,5-Triphenylbenzol-Derivate (TDAPB, Abb. 2.7). Vertreter für die TDAB-Familie sind beispielsweise das (Phenoxyphenyl)benzol-1,3,5-triamin **24a**, das Anthracen-substituierte Benzol-1,3,5-triamin **24b** und das 1,3,5-Tri(9*H*-carbazol-9-yl)benzol **25**.^[59] Vergleicht man beiden Derivate **24a** (5.07 eV) und **24b** (5.16 eV) auf Basis der *IP*, so unterscheiden sich diese nur geringfügig und weisen beide gleichermaßen gute Lochtransporteigenschaften auf, wodurch sie als HTL 1-Material einsetzbar sind. Allerdings unterscheiden sie sich ihren Werten der Glasübergangstemperaturen ($T_g(\mathbf{24a}) = 54^\circ\text{C}$ zu $T_g(\mathbf{24b}) = 123^\circ\text{C}$), was **24b** zur deutlich besseren Wahl als HTM macht.^[59a] Das carbazolisch substituierte Benzol **25** hingegen ist mit einer *IP* von 5.8 eV eher als HTL 2-Schicht geeignet.^[60] Zwei Beispiele für Derivate der TDAPB-Familie stellen das (Diphenylamino)-1,3,5-triphenylbenzol **26**, welches der einfachste Vertreter dieser Klasse ist, und das Bis(4-methoxyphenyl)amino)-1,3,5-triphenylbenzol **27** dar.

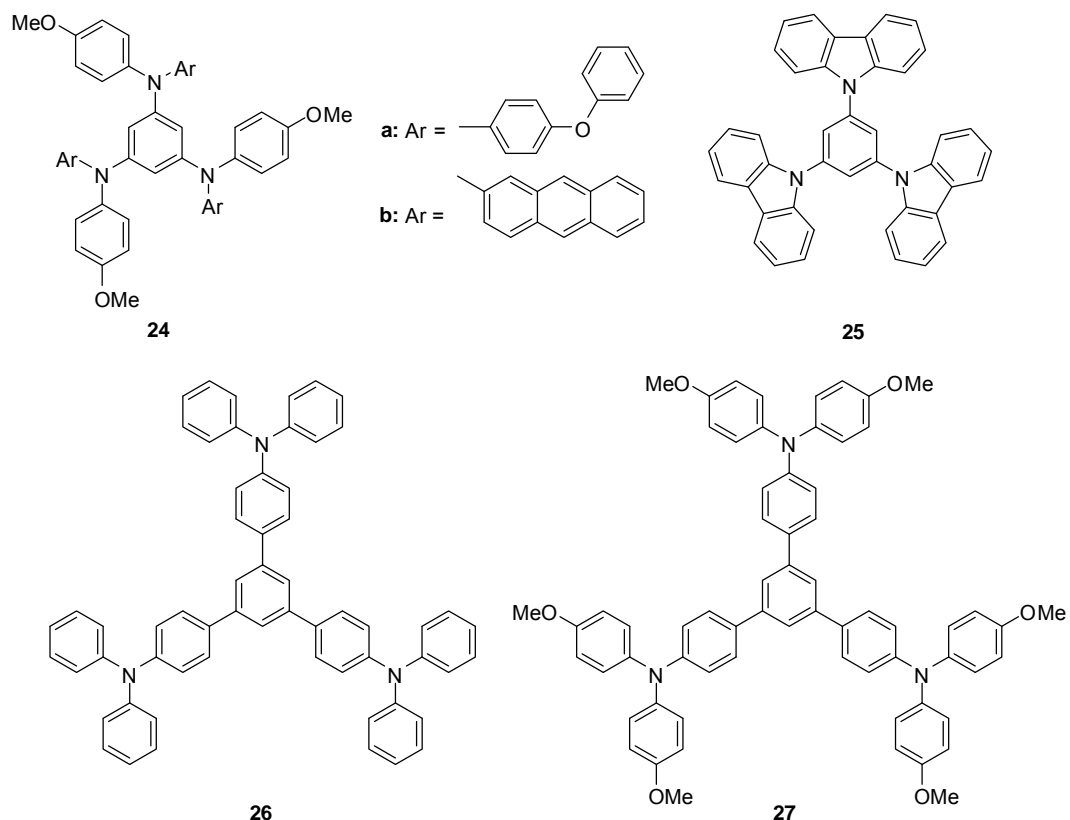
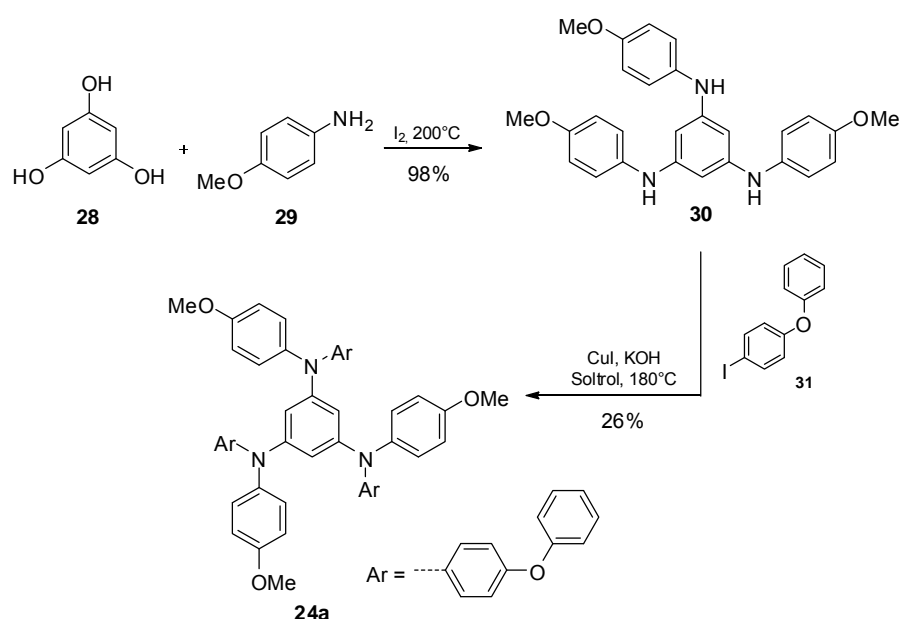


Abbildung 2.7: TDAB-Derivate: Das N^1, N^3, N^5 -Tris(4-methoxyphenyl)- N^1, N^3, N^5 -tris(4-phenoxyphenyl)benzol-1,3,5-triamin **24a**, das N^1, N^3, N^5 -Tris(4-methoxyphenyl)- N^1, N^3, N^5 -tris(anthracen)-1,3,5-triamin **24b** und das 1,3,5-Tri(9*H*-carbazol-9-yl)benzol **25**; TDAPB – Derivate: Das 5'-(4-(Diphenylamino)phenyl)- N^4, N^4, N^4, N^4 -tetrakis(4-phenylphenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-diamin **26** und das 5'-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)- N^4, N^4, N^4, N^4 -tetrakis(4-methoxyphenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-diamin **27**.

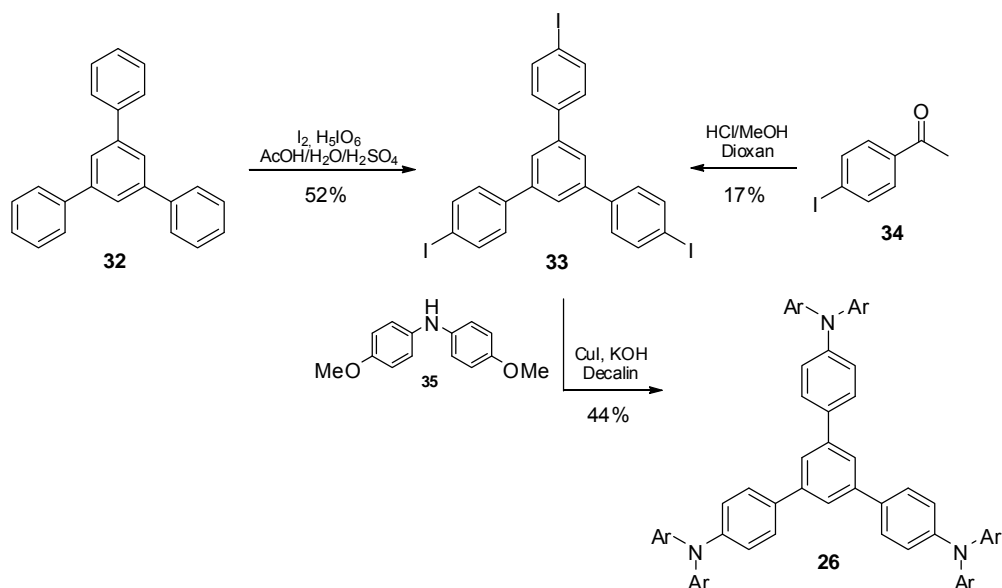
Die Verbindung **26** zeigt mit $T_g = 121^\circ\text{C}$ ^[61] einen ähnlich hohen Wert für die Glasübergangstemperatur wie das schon vorgestellte TDAB-Derivat **24b**, wohingegen die Methoxy-substituierte Verbindung **27** noch einmal verbesserte elektronische Eigenschaften aufweist ($IP = 5.29 \text{ eV}$).^[62]

Synthetisch lassen sich die TDAB-Derivate über eine zweistufige Synthesesequenz herstellen, welche exemplarisch am Beispiel der Verbindung **24a** vorgestellt werden soll (Schema 2.2). Zunächst wird dabei 1,3,5-Trihydroxybenzol **28** und 4-Methoxyanilin **29** zum sekundären Amin **30** umgesetzt.^[63] Anschließend wird dieses in einer Ullmann-Kupplung mit 1-Iod-4-phenoxybenzol **31** zum gewünschten Derivat **24a** umgesetzt.^[59a]



Schema 2.2: Synthese des TDAB-Derivates **24a** ausgehend von 1,3,5-Trihydroxybenzol **28** und 4-Methoxyanilin **29** (Soltrol: halogenfreies Kohlenwasserstofflösungsmittel).

Die TDAPB-Derivate können ebenfalls über eine zweistufige Synthese erhalten werden (Schema 2.2). Wie am Beispiel der Synthese von **26** startet diese zunächst mit der Bildung des Terphenyls **33**, welches über zwei Varianten, entweder über eine Iodierung des 1,3,5-Triphenylbenzols **32**^[64] oder eine sauer-katalysierte Cyclisierung von 4-Iodacetophenon **34**^[65], synthetisiert werden kann. Hierauf folgt erneut eine Kupfer-katalysierte Ullmann-Kupplung mit Bis(4-methoxyphenyl)amin **35** zum gewünschten Produkt **26**.^[49]



Schema 2.3: Synthese von 5'-(4-(Diphenylamino)phenyl)-N4,N4,N4'',N4''-tetraphenyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-diamin **26**.

Eine dritte Klasse von Lochtransportmaterialien umfasst die *N,N,N',N'*-Tetraarylbenzidine, kurz TPD-Familie, welche im Folgenden vorgestellt werden soll (Abb. 2.8). Der einfachste Vertreter ist das TPD **36**, von dem sich bis heute alle weiteren Strukturen und Derivate dieser Verbindungsklasse ableiten. Praktische Anwendung fand das TPD **36** als HTM unter anderem in einer Polycarbonat-Dispersion^[66], sowie auch in einer Zweisicht-OLED^[38a]. Die Tendenz zur Kristallisation erwies sich jedoch als nachteilig, da hiermit eine thermische und strukturelle Instabilität verbunden ist.^[67] Daher wurden eine Reihe von Derivaten entwickelt, in welchen, sowohl am Grundkörper als auch der Seitenkette, die Phenylgruppen durch Naphthyl-, Carbazoyl- oder auch Fluorenyl-Gruppen substituiert wurden. Eine einfache Modifikation in diesem Kontext stellt die Struktur des NPD **37** dar, worin in der Seitenkette die *m*-Tolyl-Gruppen des TPD **36** durch Naphthyl-Gruppen ersetzt wurden.

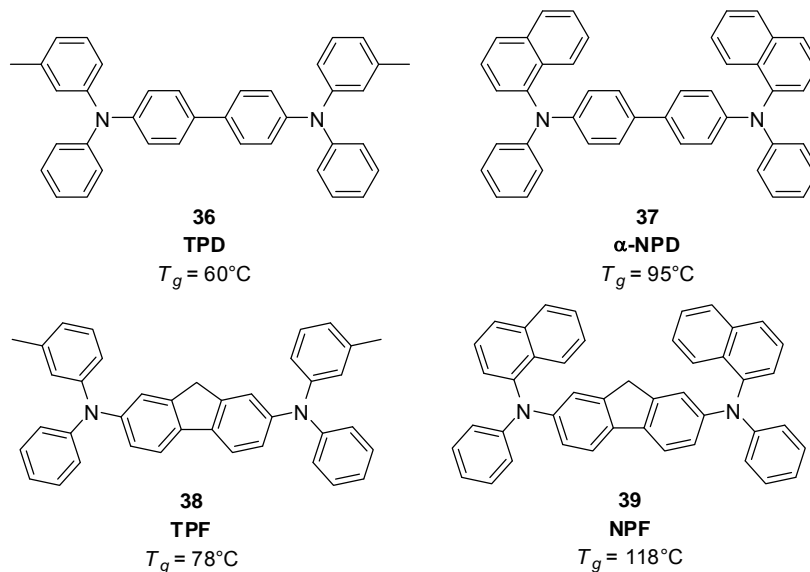
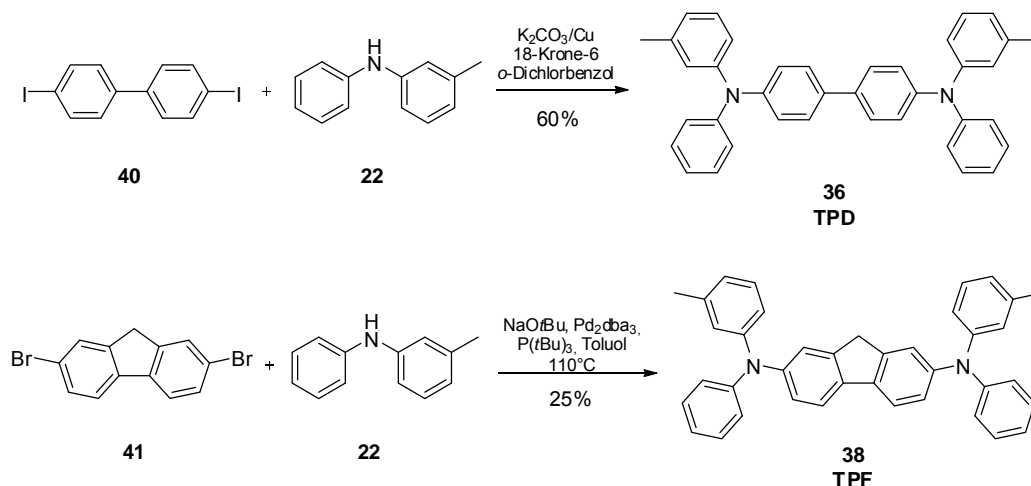


Abbildung 2.8: Derivate der TPD-Familie: N^4, N^4 -Diphenyl- N^4, N^4 -di-*m*-tolyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin **36** (TPD), N^4, N^4 -Di(naphthalen-1-yl)- N^4, N^4 -diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamins **37** (α -NPD), N^2, N^7 -Diphenyl- N^2, N^7 -di-*m*-tolyl-9*H*-fluoren-2,7-diamin **38** (TPF) und N^2, N^7 -Di(naphthalen-1-yl)- N^2, N^7 -diphenyl-9*H*-fluorene-2,7-diamin **39** (NPF).

Als Resultat dieser vergleichsweise geringen Veränderung wurde eine verbesserte strukturelle und thermische Stabilität erhalten, was beim Vergleich der Glasübergangstemperaturen ($T_g(\text{TPD}) = 65^\circ\text{C}$, $T_g(\text{NPD}) = 95^\circ\text{C}$) deutlich wird. Der Einfluss dieser verbesserten Stabilität des NPD **37** konnte bei dessen Verwendung im Betrieb eines Device zudem bestätigt werden.^[50] In Bezug auf die thermische Stabilität stellen die HTM innerhalb einer Diode die schwächsten Komponenten dar. Untersuchungen diesbezüglich ergaben, dass eine Einschränkung der Rotationsfreiheitsgrade und der Übergang zu einem starren Grundgerüst die Glasübergangstemperaturen für Lochtransportmaterialien maßgeblich beeinflussen können.^[68] Eine Möglichkeit das, bisher im TPD **36** und NPD **37**, verwendete Benzidin-Grundgerüst zu versteifen, ist die Einführung einer Methylenbrücke, welche strukturell zu einem Fluoren-Grundkörper führt.^[69] Die einfachsten Derivate hiervon stellen das TPF **38** und das NPF **39** dar. Eine Steigerung der Glasübergangstemperatur mit zunehmender Rigidität der gewählten Verbindung kann dabei bestätigt werden.^[70]

Eine nicht zu vernachlässigende Problematik unsubstituierter Methylenbrücken im Fluorenkörper ist jedoch deren Oxidationsempfindlichkeit, welche zu Defekten im Diodenbetrieb führen kann, auf die in den nachfolgenden Kapiteln nochmal vertiefend eingegangen werden soll.^[71]

Die synthetischen Zugänge zu den Derivaten der TPD-Familie sind dabei, analog wie bei den bereits vorgestellten HTM, über Ullmann- oder Buchwald-Hartwig-Kupplungen zu realisieren (Schema 2.4). So wird die Synthese des TPDs **36** ausgehend von 4,4'-Diiodo-1,1'-biphenyl **40** und 3-Methyl-*N*-phenylanilin **22** über eine Ullmann-Kupplung beschrieben.^[72] Das TPF **38** hingegen kann aus dem 2,7-Dibrom-9*H*-fluoren und 3-Methyl-*N*-phenylanilin **22** hergestellt werden.^[73]



Schema 2.4: Synthese des TPDs **36** über eine Ullmann- und des TPFs **38** über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung.^[72-73]

Ähnlich wie schon bei den Elektronentransportmaterialien ist das entsprechende Lochtransportmaterial, den Anforderungen im Bauteil angepasst zu wählen. Besonders vielversprechend sind hierbei jedoch die Naphthyl-, Carbazoyl- oder auch Fluorenyl-Derivate, die sowohl durch ihre rigide Struktur eine höhere T_g besitzen und somit verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber ohmscher Wärme im laufenden Betrieb zeigen, als auch ausreichend niedrige IP -Werte aufweisen, um eine effiziente Ladungsträgerinjektion in das organische Emittermaterial zu ermöglichen. Die Anforderungen an das organische Emittermaterial und dessen erwünschte Eigenschaften sollen nun im folgenden Kapitel näher beschrieben werden.

2.6 Emittermaterialien (EML)

Den Kernbestandteil einer organischen Leuchtdiode stellen die Emittermaterialien (EML) dar, da ihre Bandlücke die durch den Prozess der Elektrolumineszenz emittierte Wellenlänge des erzeugten Lichtes bestimmt. Die Variation der Bandlücke der Emitter lässt die Erzeugung der Grundfarben rot, grün und blau zu, wodurch es möglich ist, Vollfarben-Displays herzustellen. Auf welche Art und Weise es dabei zum Vorgang der Emission sichtbaren Lichtes kommen kann, soll im Folgenden beschrieben werden.

2.6.1 Mögliche Emissionsprozesse in organischen Leuchtdioden

Um möglichst effiziente organische Leuchtdioden herstellen zu können, ist es wichtig bei deren Planung alle möglichen Verlustmechanismen zu berücksichtigen. Dabei handelt es sich bei der hier genannten Effizienz der Leuchtdiode speziell um die externe Quanteneffizienz (EQE), welche sich mathematisch wie folgt darstellen lässt (Gl. 1):^[33]

$$EQE = \eta_{ext} = \eta_{int} * \eta_{Auskopplung} = \gamma * r_{st} * q * \eta_{Auskopplung} \quad (1)$$

In Gleichung (1) steht η_{int} für die interne Quanteneffizienz (diese beschreibt das Verhältnis der Anzahl im Emitter generierter Photonen zur Anzahl injizierter Elektronen), γ für die Ladungsträgerbalance, r_{st} beschreibt das Singulett-Triplett-Verhältnis, q die Lumineszenzeffizienz und $\eta_{Auskopplung}$ beschreibt den Teil des aus der Diode emittierten Lichtes, welcher diese aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindices und möglichen Reflektionseffekte der Materialien tatsächlich verlässt. Diese vier Faktoren beeinflussen somit maßgeblich die EQE einer organischen Leuchtdiode. Die Ladungsträgerbalance γ ist dabei von allen Faktoren, der bisher am besten verstandene, so dass sich bisherige Optimierungsarbeiten auf γ konzentrieren. Welche Möglichkeiten der Verbesserung für Ladungsträgerinjektion, -beweglichkeit und -transport bestehen, wurde in den vorangegangenen Kapiteln über Elektronen- und Lochtransportmaterialien bereits diskutiert und soll hier nicht weiter vertieft werden.

Die Lumineszenzeffizienz q beschreibt den Einfluss von strahlendem und nicht-strahlendem Zerfall der Excitonen. Für den strahlungslosen Zerfall dieser kann neben der Metaldiffusion, von der Elektrode in das Emittermaterial, auch das Kathoden-Quenching der angeregten

Zustände verantwortlich sein.^[74] Diese Verlustmechanismen lassen sich durch die strukturelle Modifikation der Diode vom Einschicht- hin zum Mehrschicht-Aufbau umgehen oder ganz verhindern.

Der Faktor $\eta_{\text{Auskopplung}}$ berücksichtigt die Tatsache, dass die generierten Photonen aufgrund interner Totalreflektion oder durch Lichtfallen nicht vollständig aus der Diode emittiert werden können.^[75] Hierbei kann ebenfalls über eine strukturelle Modifikation, einzelner Schichten, als auch des gesamten Aufbaus, eine Effizienzsteigerung herbeigeführt werden.

Bei der Rekombination der Ladungsträger kann es prinzipiell zur Ausbildung von zwei Zuständen kommen, dem Singulett- oder Triplett-Zustand, was in der EQE durch den Faktor r_{st} berücksichtigt wird. Unter Berücksichtigung einfacher Spin-Statistik gilt, dass Singulett- und Triplett-Excitonen stets im Verhältnis eins zu drei vorliegen, was mögliche Emissionsprozesse im Device erheblich beeinflusst.^[33]

Der quantenmechanisch-erlaubte Übergang eines Singulett-Excitons mit antiparallelem Spin und einer Gesamtspinquantenzahl von Null ($S = 0$) in den Grundzustand S_0 führt dabei zu Fluoreszenz (F), welche auf einer Zeitskala von Nanosekunden abläuft (Abb. 2.9a). Dem gegenüber steht wiederum der quantenmechanisch-verbotene Übergang der Triplett-Excitonen mit parallelen Spins und einer Gesamtspinquantenzahl von eins ($S = 1$) in S_0 , woraus Phosphoreszenz (P) resultiert, die jedoch erheblich zeitverzögerter abläuft (Mikrosekunden bis Sekunden, Abb. 2.9a). Hieraus lässt sich für den Emissionsprozess via Fluoreszenz ableiten, dass 75% aller erzeugten, angeregten Zustände aufgrund strahlungsloser Desaktivierung nicht nutzbar sind, wobei Studien zeigen, dass diese Annahme für Polymere nicht immer zutreffend ist.^[76]

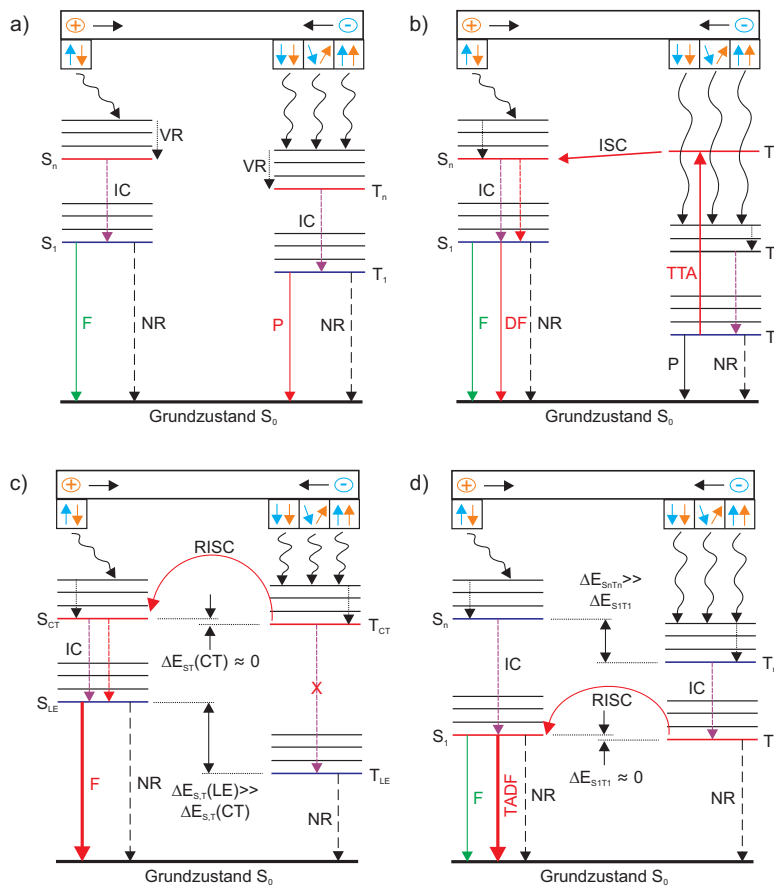


Abbildung 2.9: Emissionsprozesse in einer organischen Leuchtdiode: a) Fluoreszenz (F) und Phosphoreszenz (P), b) Triplet-Triplet-Annihilation (TTA), c) Hybridisierte, lokale und Charge-Transfer Strukturen (*hybridized local and charge transfer (HLCT) excited state structure*), d) Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence (TADF)*); Vibronische Relaxation (*vibronical relaxation (VR)*), *internal conversion (IC)*, Strahlungsloser Zerfall (*non-radiative decay (NR)*), *intersystem crossing (ISC)*, Verzögerte Fluoreszenz (*delayed fluorescence (DF)*), *reverse intersystem crossing (RISC)*). Reproduziert nach TAO et al.^[76a]

Die Triplet-Excitonen für den Emissionsprozess in einer organischen Leuchtdiode nutzbar zu machen, war und ist der Gegenstand aktueller Forschungen. Der Durchbruch auf dem Gebiet phosphoreszenter Triplet-Emitter gelang Ende der neunziger Jahre, nachdem FORREST et al.^[77] als erste Übergangsmetallkomplexe in organischen Liganden einbrachten und als Emittmaterialien verwendeten. Die ergiebige Phosphoreszenz dieser Verbindungen ist dabei auf die starke Spin-Bahn-Kopplung der schweren Zentralatome zurückzuführen, welche ein sehr schnelles *intersystem crossing (ISC)* der angeregten Singulett- in die Triplet-Zustände ermöglichen. Die Weiterentwicklung phosphoreszenter Emitter mit Übergangsmetallen, wie z.B. Iridium, Platin, Osmium oder Ruthenium, sind heute Gegenstand aktueller Forschung.^[78] Die praktische Anwendbarkeit dieser Emitter ist jedoch aufgrund der Verfügbarkeit der Metalle und deren Preis stark limitiert.

Eine weitere Möglichkeit, die Triplett-Excitonen nutzbar zu machen, stellt die Triplett-Triplett-Annihilation (TTA, Abb. 2.9b) dar. Hierbei werden zwei Triplett-Excitonen in ein Singulett-Exciton umgewandelt. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichend große Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten, angeregten Singulett- (S_1) und Triplett-Zustand (T_1).^[79] Ist dies der Fall und ist zudem ein weiterer, angeregter Triplett-Zustand (T_m) vorhanden, welcher energetisch dem angeregten Singulett-Zustand (S_n) ähnelt, so kann ein Singulett-Exciton in einem Upconversion-TTA-Prozess generiert werden, welches zur Emission verzögerter Fluoreszenz befähigt ist. Obwohl mit solchen Materialien eine gute Steigerung der EQE möglich ist, stellt die benötigte hohe Betriebsspannung für den zugrunde liegende nicht-linearen Upconversion-Prozess einen entsprechenden Nachteil dar.^[80]

Beim HLCT-Konzept werden die Eigenschaften von lokalen, angeregten (großes Übergangsmoment aus dem LE-Zustand, cold exciton) und *charge-transfer*-Zuständen (schwach gebundenes, hot exciton) miteinander kombiniert (Abb. 2.9c). Zwei Grundvoraussetzungen müssen für diesen Prozess erfüllt sein: zum Einen sollte die Energiedifferenz zwischen den lokalen, angeregten Zuständen viel größer sein als zwischen den *charge-transfer*-Zuständen ($\Delta E_{LE} \gg \Delta E_{CT}$) und zum anderen sollte $\Delta E_{S,T}(CT)$ gegen Null gehen. Die lokalen, angeregten Zustände tragen dabei zu einer hocheffizienten Fluoreszenzemission bei, während die *charge-transfer*-Zustände für eine hohe Ausbeute an generierten Singulett-Excitonen verantwortlich sind. Dies ist durch den RISC-Übergang von hochenergetischen Triplett-*charge-transfer*-Zuständen in die entsprechenden Singulett-Niveaus möglich, wodurch EQE-Werte vergleichbar mit denen bei phosphoreszenten Emittern erzielt werden können. Die Vorteile dieser Methode sind unter anderem eine vereinfachte Ansammlung von langlebigen Triplett-Zuständen, welche durch das Blockieren der *internal conversion* in Folge der großen Energielücke zwischen T_{LE} und T_{CT} hervorgerufen wird, sowie eine bessere Prozessierbarkeit, da auf eine Dotierung der Materialien verzichtet werden kann. Das Umgehen von Kasha's Regel, als auch die Tatsache, dass viele Moleküle bevorzugt in den niedrigsten angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen vorliegen, stellt für die Entwicklung und Herstellung HLCT-gerechter Materialien noch immer eine große Hürde dar.^[76a, 81]

Noch effizienter als beim HLCT-Prinzip können die Triplett-Excitonen beim Prozess der thermisch-aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) genutzt werden, welcher zuerst von ADACHI et al.^[82] beschrieben worden ist (Abb. 2.9d). Der TADF-Prozess stellt energetisch die Umkehr des zuvor beschriebenen Konzeptes dar. Wie aus den Energieniveaudiagrammen zu erkennen ist, liegt der T_1 -Zustand stets energetisch unterhalb des S_1 -Niveaus (0.5 –

1.0 eV).^[83] Eine Voraussetzung, um die TADF effizient nutzen zu können, ist, diese Energiedifferenz zwischen dem S₁- und T₁-Niveau möglichst klein zu gestalten ($\Delta E_{S_1T_1} \approx 0$), um somit einen schnellen RISC-Übergang der Spins aus dem Triplett- in den Singulett-Zustand zu gewährleisten.^[84] Derartige energetische Verhältnisse können mit räumlich getrennten Donor-Akzeptor-Systemen geschaffen werden.^[85] Kritisch im Moleküldesign ist dabei jedoch die Kombination aus benötigter, sehr geringer Energiedifferenz (≤ 100 meV) bei gleichzeitig sehr hoher Zerfallsrate ($> 10^6$ s⁻¹) der angeregten Zustände, um die Konkurrenzreaktion des strahlungslosen Zerfalls möglichst effizient zu unterbinden. Die endotherme Anregung des RISC-Übergangs kann dabei schon durch die thermische Bewegung der Atome erfolgen.^[85] Hierbei werden erneut Triplett- in Singulett-Excitonen umgewandelt, was infolge der zusätzlichen verzögerten Fluoreszenz (DF) zu einer erheblichen Lumineszenzsteigerung führt. Der Vorgang der TADF setzt sich aus zwei Mechanismen zusammen: zum Einen die spontane Emission (innerhalb von Nanosekunden) von Singulett-Excitonen nach erfolgter Anregung (promote fluorescence) und zum Anderen aus der verzögerten Emission (Mikrosekundenbereich) durch den RISC-Übergang (delayed fluorescence). Das zukunftssträchtige TADF-Konzept, liefert zwar gute EQE-Werte, steht aber aufgrund der bereits angesprochenen Schwierigkeiten noch am Anfang seiner Entwicklung.^[76a, 86]

Nach der Erläuterung der verschiedenen, möglichen Emissionsvorgänge innerhalb einer organischen Leuchtdiode, sollen im folgenden Kapitel die verschiedenen Klassen von Emittermaterialien, deren Strukturen, Eigenschaften und Synthesen vorgestellt werden. Eine vertiefende Betrachtung wird dabei den Grundstrukturen fluoreszenter Emitter zuteil, da diese die Grundlage dieser Arbeit bilden und zudem, im Vergleich zu phosphoreszenten Emittern, undotiert eingesetzt werden können.

2.7 Klassen von Emittermaterialien

Die in organischen Leuchtdioden eingesetzten Emittermaterialien können in zwei Klassen unterteilt werden: die *small molecule*-basierten (SMOLED) und die polymerbasierten Emitter (PLED), die sich in ihren Eigenschaften und Herstellungsprozess voneinander unterscheiden.

2.7.1 Small molecule-Emitter (SMOLED)

Verbindungen, welche der Klasse der SMOLEDs angehören besitzen definierte Molekulargewichte und werden standardmäßig via Sublimation oder Dampfphasen-Abscheidung im Bauteil aufgebracht.^[87] Durch diese Form der Herstellung lassen sich sowohl hochreine Verbindungen als auch komplizierte Mehrschicht-Strukturen aufbauen, die exzellente Eigenschaften aufweisen.^[88] Dieser Vorteil geht zugleich aber auch mit einer kostenintensiven Prozessierung und Größenbeschränkung einher.^[89] Wie im Kapitel zuvor beschrieben, können beim Vorgang der Emission die Materialien in fluoreszente und phosphoreszente Emitter eingeteilt werden. Beispiele für die fluoreszenten *small molecule*-Emitter sind das bereits bekannte Alq₃ **4a**^[12], welches wie das Coumarin C545 T **43**^[90] im grünen Spektralbereich (550 nm) emittiert und das 4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl **42** (DPVBI)^[91], welches blaues Licht (480 nm) emittiert (Abb. 2.10).

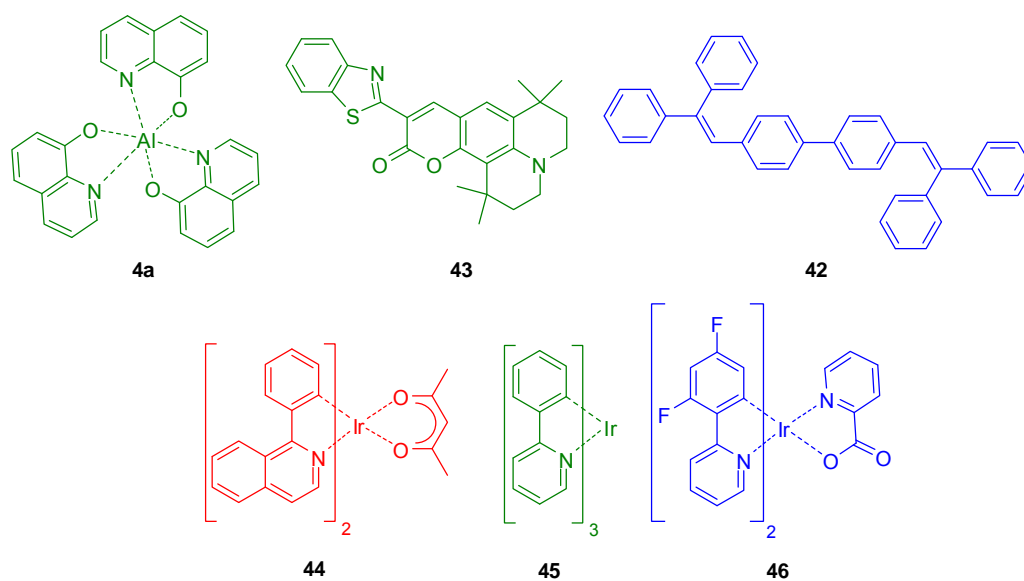


Abbildung 2.10: Fluoreszente *small molecule*-Emitter (oben): Alq₃ **4a**, DPVBI **42** und Coumarin C545 T **43**; phosphoreszente *small molecule*-Emitter (unten): (piq)₂Ir(acac) **44**, Ir(ppy)₃ **45** und FIrpic **46**. Die Farbcodierungen entsprechen der emittierten Farbe beim Prozess der Elektrolumineszenz.

Bei den abgebildeten Komplexen Bis(1-phenylisoquinolato)(acetylacetonat)iridium (III) **44**^[92] ((piq)₂Ir(acac)), *fac*-Tri-(2-phenylpyridinato-*N,C*^{2'})iridium(III) **45**^[78d, 93] (Ir(ppy)₃) und Bis[(4',6'-difluorophenyl)-pyridinato-*N,C*^{2'})iridium(III)picolinat **46**^[94] (FIrpic) handelt es sich um Triplettmitter, welche der Farbcodierung entsprechendes Licht emittieren.^[95] Eine Weiterentwicklung dieser Verbindungsklasse, welche zum Teil schon Anwendung findet, ist

die Aufbringung der Verbindungen aus Lösung, um auch größere Flächen beschichten zu können. Die Mehrheit aktuell eingesetzter *small molecules*-Materialien ist jedoch für die Dampfphasen-Abscheidung gestaltet, was diese aufgrund deren schlechten Filmbildungseigenschaften und möglicher Kristallisation für die löslichkeitsvermittelte Prozessierung via *spin-coating* ungeeignet macht. Aus diesem Grund beschäftigen sich aktuelle Untersuchungen intensiv damit, die bereits bestehende, lösungsvermittelte Herstellung dieser Verbindungsklasse weiterzuentwickeln und zu optimieren.^[87, 96]

2.7.2 Polymerbasierte Emitter (PLED)

Mit der Entdeckung der Elektrolumineszenz an unsubstituierten Poly(*para*-phenylenvinyl) **6** durch BURROUGHES et al.^[13] zu Beginn der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts ist das Interesse an π -konjugierten und substituierten Polymeren für deren Anwendung als potentielle Emittermaterialien sprunghaft gestiegen. Im Laufe der Zeit haben sich dabei zwei Grundstrukturen etabliert, auf denen heute fast alle polymerbasierten Emitter basieren: die Poly(*para*-phenylenvinyl)- **6** (PPV) und die Polyarylenstruktur, deren einfachsten Vertreter das Poly(*para*-phenyl) **47** (PPP) darstellt (Abb. 2.11a). Die typischerweise in organischen Leuchtdioden als Emitter eingesetzten Polymerstrukturen lassen sich weiterhin nochmals in drei Gruppen unterteilen (Abb. 2.11b).^[97] Zu den konjugierten Polymeren gehören die bereits genannten PPV **6** und PPP **47** sowie deren Derivate. Die Einführung nicht-konjugierter Segmente in das Rückgrat (isolierte Chromophore) führt zu einer Einschränkung der Beweglichkeit für die π -Elektronen auf den konjugierten Bereich des Polymeren. Dadurch kann die effektive Konjugationslänge des Copolymers den gewünschten Anforderungen angepasst werden. Ether, Ester, Amide, Amine und Silane können dabei als funktionelle Gruppe zur Unterbrechung der Konjugation eingesetzt werden.

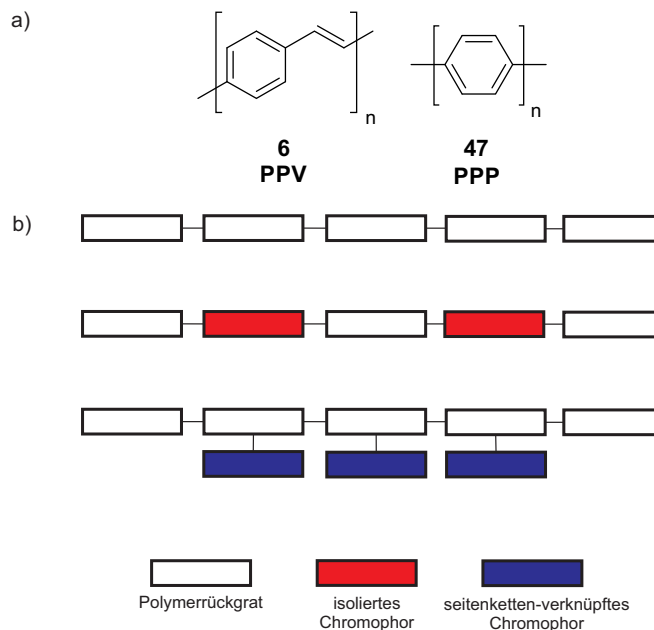


Abbildung 2.11: a) Grundstrukturen polymerbasierter Emittermaterialien: Poly(*para*-phenylenvinyl) **6** und Poly(*para*-phenylen) **47**; b) Klassifikation von Polymeren: Konjugiertes Polymer (oben), Polymer mit isolierten Chromophoren im Rückgrat (Mitte), Polymer mit seitenketten-verknüpften Chromophoren (unten).

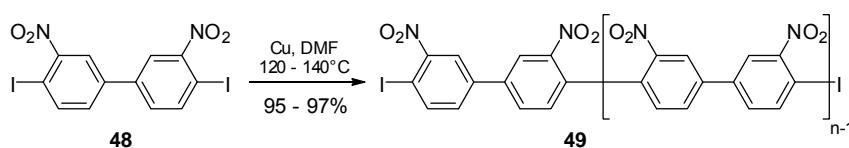
Das Konzept der seitenketten-verknüpften Chromophore wird angewandt, um amorphe Materialien mit klar definierten konjugierten Bereichen und hohen Glasübergangstemperaturen herzustellen. Damit ist es möglich jeden Farbstoff oder Ladungsträger in der Seitenkette zu installieren, was zusätzlich einen breiten Emissionsbereich, von blau bis rot, ermöglicht. Damit sind solche Systeme als weiße Emittter prädestiniert, wobei das Polymerrückgrat für die langwellige Emission und die Chromophore in der Seitenkette für die kurzwellige Emission verantwortlich sind.

Die Vorteile der löslichkeitsvermittelnden Verarbeitbarkeit und Herstellung besitzen die polymerbasierten Emittermaterialien, weshalb diese auch großflächig via *spin-coating*^[98] oder *ink-jet printing*^[99] auf Substrate aufgebracht werden können. Diesem Vorteil gegenüber steht jedoch der Nachteil der erschwerten Aufreinigung der Polymere im Vergleich zu ihren *small molecules*-Pendants, da die Aufreinigungsmöglichkeit via Sublimation entfällt. Zudem haben Untersuchungen gezeigt, dass polymerbasierte Emittter bezüglich der Effizienz und Lebensdauer noch weiter optimiert werden müssen, um mit den Leistungseigenschaften der SMOLED-Dioden gleichziehen zu können.^[87] Welcher Entwicklungsstand bei polymerbasierten Emitttern im Laufe der letzten 25 Jahre erzielt werden konnte, soll dabei im Folgenden näher erläutert werden. Dabei soll vertiefend jedoch nur auf das PPP **47** und dessen Derivate eingegangen werden, da diese Systeme die Grundlage für diese Arbeit darstellen.

2.7.2.1 Poly(*para*-phenylen)

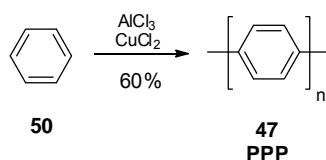
Das große Interesse an der Poly(*para*-phenylen)-Grundstruktur **47** (PPP) und dessen Derivaten ist unter anderem mit der hohen Energiedifferenz der HOMO-LUMO-Bandlücke (2.7 – 3.0 eV) verbunden, welche diese Verbindungen zu potentiellen, blauen Emittlern macht. Blaue Emittler stellen bis heute noch eine der kritischsten Komponenten organischer Leuchtdioden dar, da sie in den Eigenschaften der Effizienz, Lebensdauer und Farbreinheit weit hinter den roten und grünen Emittlermaterialien zurückliegen. Dies ist auf die erschwerte Ladungsträgerinjektion aufgrund der großen Bandlücke, sowie Farbverschiebungen infolge von Zerfallsprozessen oder chemischen Defekten zurückzuführen.^[3, 97]

Die ersten Synthesen von PPP **47** und dessen Derivaten reichen bis in die Mitte des letzten Jahrhunderts zurück. In den sechziger Jahren beschrieb die Gruppe um KERN et al.^[100] ausgehend von 4,4'-Diiod-3,3'-dinitrophenyl **48** eine Ullmann-Kupplung zu nitrosubstituiertem PPP **49** (Schema 2.5).



Schema 2.5: Synthese von nitrosubstituierten PPP **49** nach KERN et al.^[100]

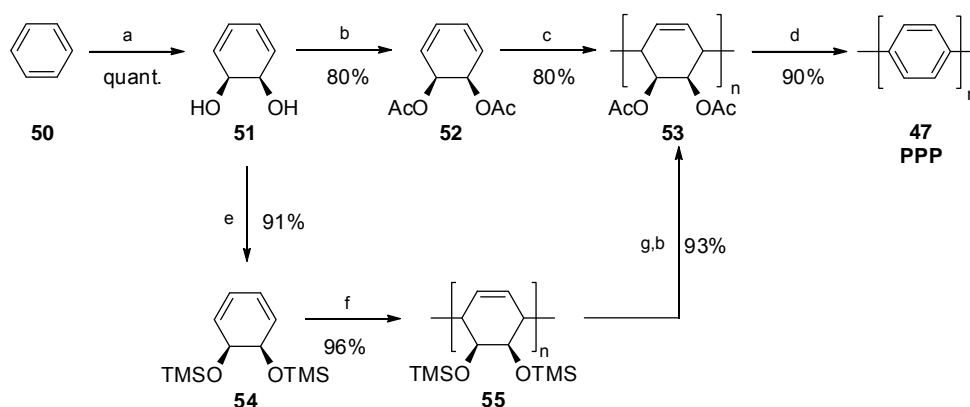
Die Synthese von unsubstituiertem PPP **47** über eine chemische Oxidation wurde Anfang der sechziger Jahre von KOVACIC et al.^[101] beschrieben (Schema 2.6). Bei dieser oxidativen Polymerisation wird Benzol **50** in einer Salzmischung aus Aluminiumchlorid als Lewis-sauren Katalysator und Kupfer-(II)-chlorid als Oxidationsmittel umgesetzt.



Schema 2.6: Direkte oxidative Polymerisation von Benzol **50** zu PPP **47**.^[101b, 101c]

Die Polymerisation verläuft dabei kationisch und wenig regioselektiv, weshalb es zu Verzweigungen und Vernetzungen kommen kann. Aufgrund der undefinierten Struktur des erhaltenen Produktes und dessen geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln fand diese Route in der Folge kaum Anwendung in der präparativen Chemie.

LEISING et al.^[102] beschrieben 1992 als erste die Verwendung des PPPs **47** als blauen Emitter in einer polymerbasierten, organischen Leuchtdiode. Da es sich um ein unlösliches und kaum prozessierbares Polymer handelt, wurden zusätzlich Precursor-Routen entwickelt, um die Verarbeitung des unsubstituierten PPPs **47** zu vereinfachen. Die ursprüngliche, von BALLARD et al.^[103] entwickelte Route (ICI-Route) startet dabei auch von Benzol **50**, welches über eine Fermentation in das Diol **51** überführt wird (Schema 2.7). Dieses wird in das entsprechende Acetat **52** überführt und danach radikalisch zum Polymer **53** umgesetzt. Dieses wird in das entsprechende Acetat **52** überführt und danach radikalisch zum Polymer **53** umgesetzt.

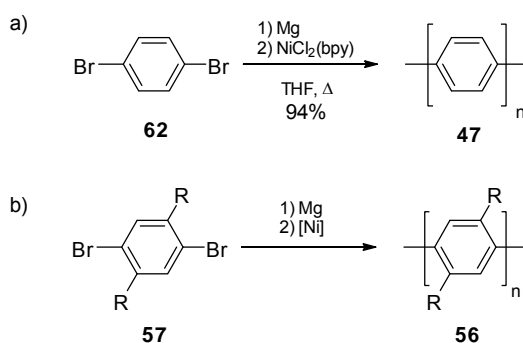


Schema 2.7: Precursor-Routen zu unsubstituiertem PPP **47**; a) *Pseudomonas putida*; b) Ac_2O , Pyridin; c) AIBN, 70°C ; d) Ar, $310\text{--}340^\circ\text{C}$; e) TMSCl, DMAP, Pyridin; f) Bis[(η^3 -allyl)(trifluoracetat)nickel(II)]; g) TBAF, MeOH.

Hieraus kann durch eine zweifache Essigsäure-Eliminierung schließlich das gewünschte unsubstituierte PPP **47** erhalten werden. Problematisch an dieser Route ist jedoch die radikalische Polymerisation, welche aufgrund geringer Regioselektivität stets ein Gemisch der 1,2- und 1,4-Produkte liefert. Diese Problematik konnte von GRUBBS et al.^[104] durch eine weiter entwickelte Route behoben werden, in welcher das Diol **51** zunächst in den Ether **54** überführt wird. Der so erhaltene Precursor liefert in der folgenden Nickel-katalysierten Polymerisation hoch selektiv das 1,4-Produkt **55**, welches über eine Defunktionalisierung ebenfalls das unsubstituierte Produkt **47** liefert.

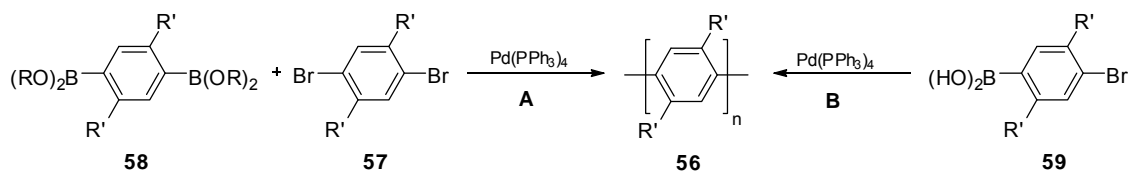
Das zunehmende Interesse an substituierten Poly(*para*-phenylenen) ist nicht nur auf deren einfacherer Verarbeitung aus Lösung zurückzuführen, sondern auch auf die Tatsache, dass alkyl-, alkoxy- oder aryl-substituierte Derivate eine größere Bandlücke (~ 3.5 eV) als ihr unsubstituiertes Pendant aufweisen.^[105] Diese Systeme sind prinzipiell durch Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen herstellbar. Erste Anwendung fand beispielsweise die von YAMAMOTO et al.^[106] entwickelte Nickel-katalysierte Kreuzkupplung dabei schon bei der Herstellung des unsubstituierten PPPs **47** (Schema 2.8a), welche aber im

Zuge ihrer Weiterentwicklung auch auf die Synthese substituierter Poly(*para*-phenylene) **56** übertragen werden konnte (Schema 2.8b).^[107]



Schema 2.8: Yamamoto-Kupplung zu unsubstituierten **47** und substituierten PPPs **56** (R = Alkyl, Alkoxy, Aryl).^[106a, 107]

Die von SUZUKI et al.^[108] entwickelte und von MILLER et al.^[109] optimierte Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung stellt aufgrund der relativ milden Reaktionsbedingungen eine gute Alternative zur Yamamoto-Kupplung dar. Die unterschiedlich substituierten PPPs **56** lassen sich dabei über drei verschiedene Wege herstellen (Schema 2.9).



Schema 2.9: Varianten der Suzuki-Kupplung zu substituierten PPPs **56** (Weg A: AA/BB-Variante, Weg B: A/B-Variante; R = H, Ester; R' = Alkyl, Alkoxy, Aryl).

Im Falle der AA/BB-Variante (Weg A) werden zwei bifunktionale Edukte benötigt, eine Phenylboronsäure (oder Phenylboronsäureester) **58**, sowie ein substituiertes Dibrombenzol **57** - was es erlaubt, streng alternierende Copolymere zu synthetisieren.^[110] Sind beide funktionellen Gruppen im Monomer **59** bereits vorhanden (AB-Variante, Weg B), können neben Homopolymeren nur statistische Copolymere oder Blockpolymere synthetisiert werden. Die Variante unter Verwendung des Esters anstatt der freien Boronsäure in der AA/BB-Variante führt zu nochmals gesteigerten Molekulargewichten der Polymere.^[111] Über die Suzuki-Kupplung ließen sich zahlreiche Poly(*para*-phenylene)-Derivate synthetisieren, wie beispielsweise das von REHAHN et al.^[112] publizierte *poly*-2,5-Dihexyl-1,4-phenylene **60**, welches das erste lösliche Polymer dieser Verbindungsklasse darstellte (Abb. 2.12). Auch der

von HEEGER et al.^[113] lösliche und stabile blaue Emitter *poly*-2-Decyloxy-1,4-phenylen **61** konnte mittels einer Suzuki-Kupplung hergestellt werden.

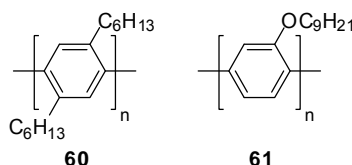


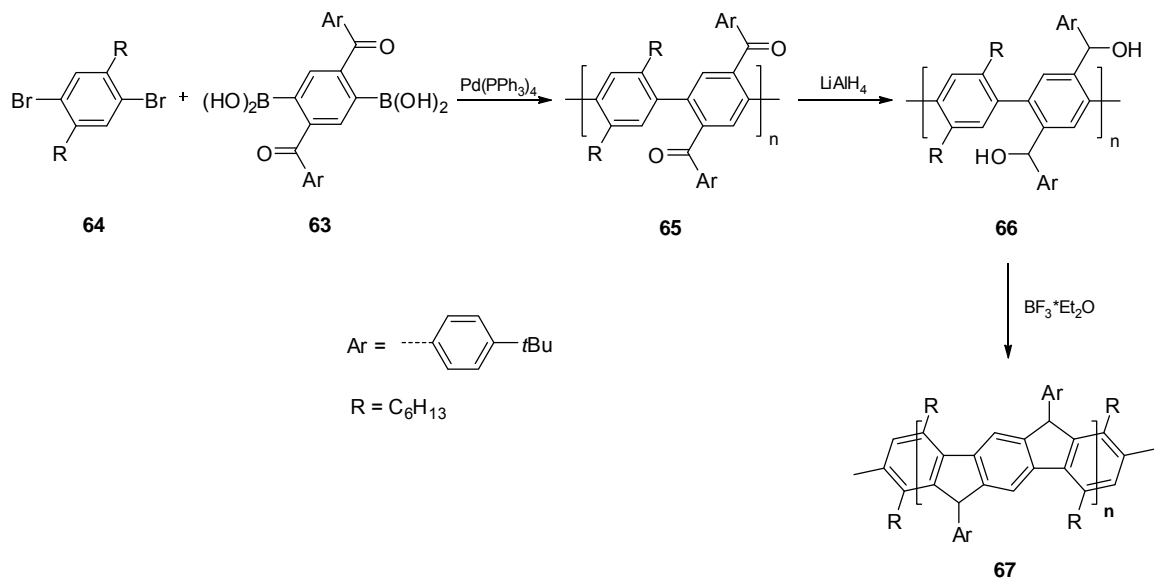
Abbildung 2.12: Mittels Suzuki-Kupplung hergestellte Poly(*para*-phenylen)-Derivate: *poly*-2,5-Dihexyl-1,4-phenylen **60** von REHAHN et al.^[112] und *poly*-2-Decyloxy-1,4-phenylen **61** von HEEGER et al.^[113]

Neben der positiven Effekte, die durch Einführung von Substituenten am Poly(*para*-phenylen) erzielt werden, wird jedoch auch einen Abfall in der Fluoreszquantenausbeute und eine Blauverschiebung der emittierten Wellenlänge beobachtet.^[3] Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Einführung der Substituenten auch zu einer Vergrößerung des Torsionswinkels der aromatischen Wiederholungseinheiten führt, was die π - π -Wechselwirkung verringert und so zu einer unerwünschten, hypsochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden führt.^[114]

Um dieser Problematik entgegenzuwirken, wurde Untersuchungen bezüglich der Versteifung und Planarisierung der PPP-Grundstruktur durchgeführt. Die daraus resultierenden Verbindungen und deren Eigenschaften werden im nächsten Kapitel näher erläutert.

2.7.2.2 Derivate des Poly(*para*-phenylens)

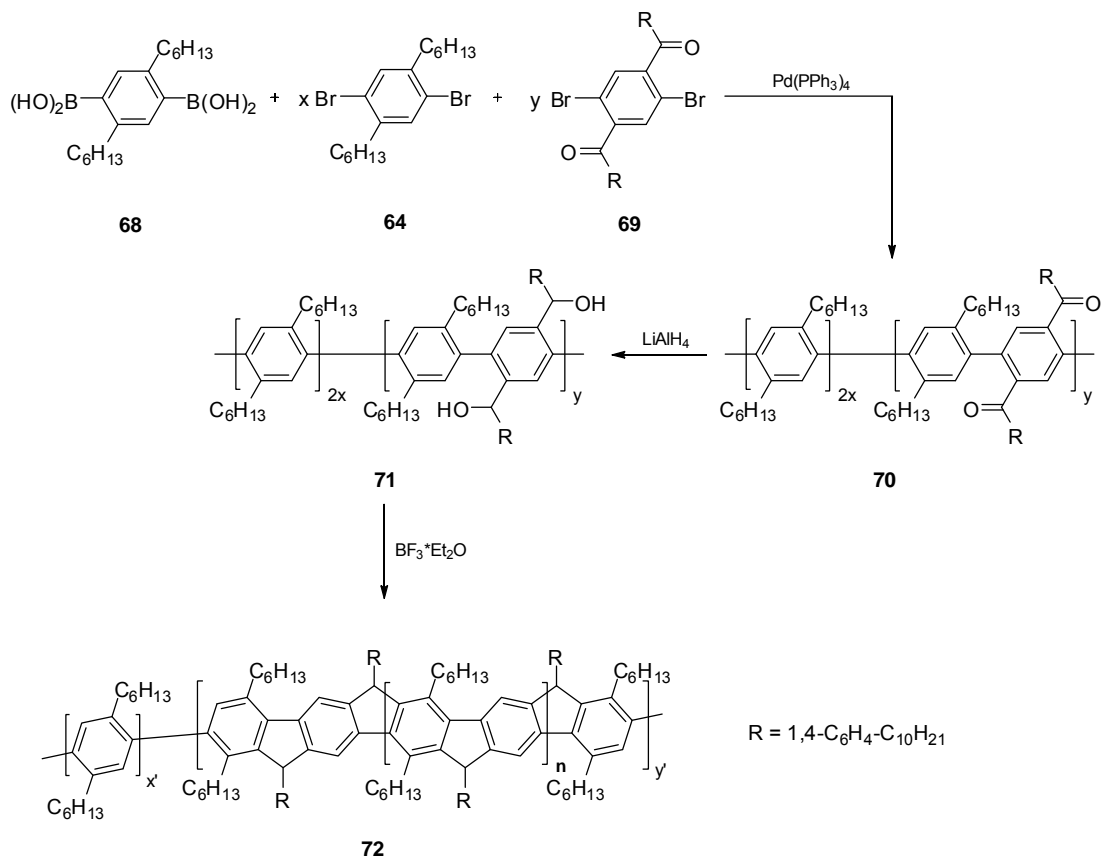
Erste Arbeiten, um die Verdrillung der Wiederholungseinheiten zu unterdrücken, führten zur Entwicklung komplett planarer „ladder type“-Poly(*para*-phenylen)-Strukturen (LPPP). Diese Verbindungen wurden zuerst von MÜLLEN et al.^[115] beschrieben, welche eine dreistufige Sequenz zum aryl-substituierten LPPP **67** publizierten (Schema 2.10). Beginnend mit einer Suzuki-Kupplung der Diboronsäure **63** und des Dibromids **64** wird das Polymer **65** synthetisiert, welches Polymer-analog zum Polydiol **66** reduziert wird. Abschließend wird zum LPPP **67** cyclisiert.



Schema 2.10: Synthese des aryl-substituierten LPPPs **67** nach MÜLLEN et al.^[115]

Das gewünschte Produkt **67** kann dabei hoch stereoregulär ohne etwaige Defekte, z.B. quervernetzte oder uncyclisierte Anteile und mit Molekulargewichten bis typischerweise 20000 g/mol erhalten werden. Zeigt das vollkommen planarisierte Polymerrückgrat in Lösung eine scharfe Fluoreszenzemission im blauen Bereich (450 nm), so verändert sich diese nach dem Annealing im Festkörper zu einer, mit gelber Lichtemission verbundenen, breiten Bande (zwischen 450 und 650 nm). Dieser Effekt erhöht sich durch längere Annealingdauer zusätzlich und ist der Excimerenbildung, infolge der Kettenwechselwirkung durch π -stacking der planaren Wiederholungseinheiten, geschuldet.^[105, 116] Die Stoke'sche Verschiebung infolge der Aggregatbildung kann jedoch durch Verdünnen des LPPPs **67** in einem Polymerblend aus einer Polystyrol- oder Polyvinylcarbazol-Matrix fast vollständig unterbunden werden.^[117]

Eine Alternative zum Polymerblend stellen die „step-ladder“-Copolymere dar. Hierbei unterbrechen isolierte Phenyl-Wiederholungseinheiten die Konjugation des π -Systems und Verringern dadurch die Tendenz der Polymere zur Aggregatbildung. LEISING et al.^[118] beschrieben eine den LPPPs analoge Synthese zum Produkt **72** (Schema 2.11).

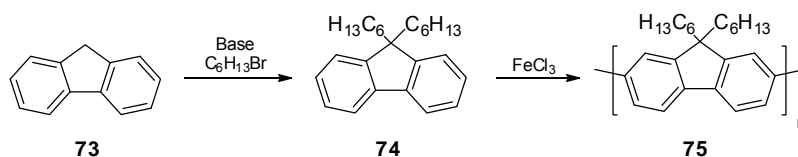


Schema 2.11: Synthetischer Zugang zum „step-ladder“-Copolymer **72**.^[118]

Auch hier startet die Route mit einer Suzuki-Kupplung, wobei zwei Arylhalogenide **64** und **69** mit der Diboronsäure **68** zum entsprechenden Copolymer **70** umgesetzt werden. Dieses wird wiederum Polymer-analog reduziert und cyclisiert, wobei das „step-ladder“-Addukt **72** erhalten werden kann. Mit Strukturen dieser Verbindungsklasse konnten nach dem Annealing zum Teil stabile Filme mit blauer Emission erhalten werden.

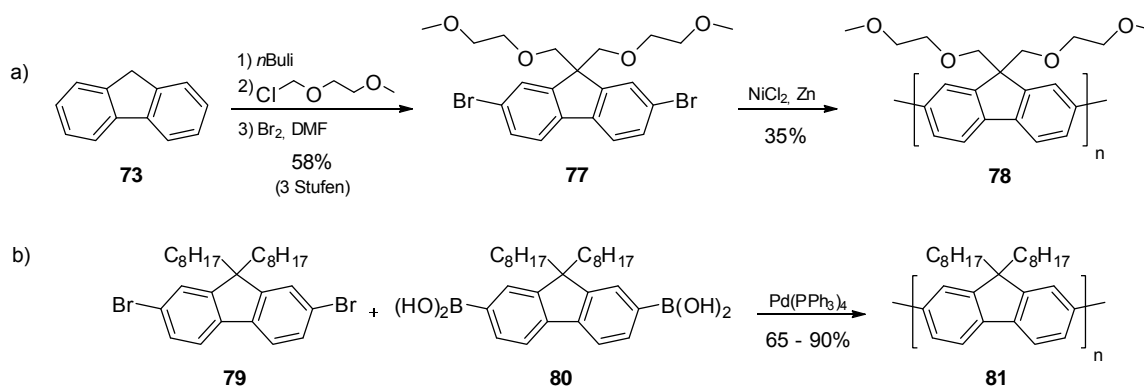
Eine weitere von den LPPPs abgeleitete Verbindungsklasse stellen die Polyfluorene (PF) dar. Diese weisen sowohl eine große Photolumineszenz-Effizienz als auch exzellente chemische und thermische Stabilität auf und sind zudem synthetisch einfach zugänglich und polymerisierbar.^[119] Erste Versuche zur Synthese löslicher und prozessierbarer Polyfluorene erfolgte im Jahre 1989 durch YOSHINO et al.^[120] (Schema 2.12). Hierbei wurde zunächst das Fluoren **73** über eine zweifache nucleophile Substitution an der Methylenbrücke in das 9,9-Dihexyl-9*H*-fluoren **74** überführt, welches Eisen-katalysiert zum Polymer **75** umgesetzt wurde. Diese oxidative Kupplung liefert jedoch im polymeren Produkt **75** nur geringe Molekulargewichte ($\sim 5000 \text{ g/mol}$, $n = 20$) und verläuft zudem nicht stereoselektiv über die Positionen 2 und 7. Die korrespondierenden Diode besaß daher nur eine geringe Effizienz,

stellte aber dennoch den ersten blauen Emitter ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$)^[121] auf Basis dieser Verbindungsklasse dar.



Schema 2.12: Eisen(III)chlorid-katalysierte Synthese zum *poly*-9,9-Dihexyl-9*H*-fluoren **75**.^[120]

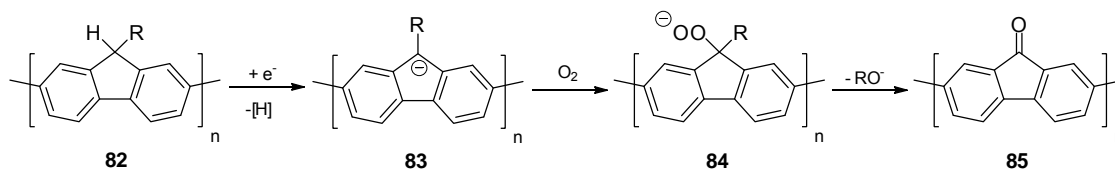
Der große Fortschritt in der Entwicklung effizienter und regioselektiver Übergangsmetall-katalysierter Aryl-Aryl-Kupplungen ebnete den Weg zur Herstellung von strukturell perfekt definierten Polyfluorenen mit hohen Molekulargewichten. Die erste Nickel-vermittelte Polymerisation zu einem Polyfluorenderivat wurde 1996 von PEI^[122] publiziert (Schema 2.13a). Ausgehend von 9*H*-Fluoren **73** wurde dieses zunächst in das 9,9-Bis((2-methoxyethoxy)methyl)-9*H*-fluoren **76** überführt, welches nach Kernbromierung in den Positionen 2 und 7 Nickel-vermittelt zum Produkt **78** polymerisiert wurde. Im Falle der Nickel-vermittelten Yamamoto-Kupplung können dabei Molekulargewichte bis größer 100000 g/mol erzielt werden. Trotz der einfachen Durchführbarkeit ist diese Variante der Aryl-Aryl-Kupplung nicht sehr praktikabel, da der Nickel-Katalysator in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden muss.



Schema 2.13: Übergangsmetall-katalysierte Kupplungen zu Polyfluorenderivaten: a) Nickel-vermittelte Route zum *poly*-9,9-Bis((2-methoxyethoxy)methyl)-9*H*-fluoren **78** nach PEI^[122]; b) DOW-Route^[123]: Suzuki-Kupplung zum *poly*-9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren **81**.

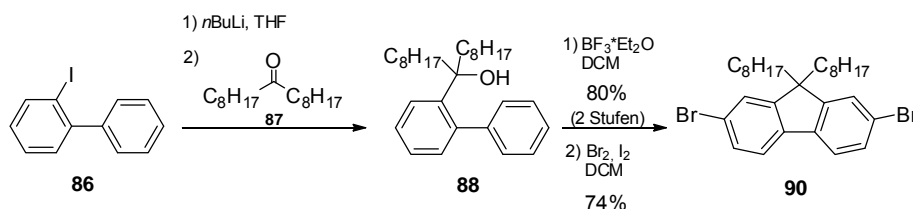
Kurz darauf wurde die DOW-Route^[123] zu alkyl-substituierten Polyfluorenen, wie zum Beispiel dem *poly*-9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren **81**, publiziert (Schema 2.13b). Unter Suzuki-Bedingungen wurde hier das 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren **79** mit der (9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren-2,7-diyl)diboronsäure **80** copolymerisiert. Nachteilig bei der Suzuki-Kupplung ist die für die Polymerisation des AA/BB-Typs benötigte exakte Stöchiometrie der Edukte, um hohe Molekulargewichte zu erzielen. Auch die Aufreinigung der Diboronsäuren gestaltet sich nicht immer einfach. Die Vorteile dieser Variante liegen dagegen ganz klar in den milden Reaktionsbedingungen, der breiten funktionellen Gruppen-Toleranz und der Wasserunempfindlichkeit. Außerdem werden geringere Katalysatormengen benötigt, wodurch weniger Metall im Polymer verbleibt. Die über die vorgestellten Routen erhaltenen Polydialkylfluorene zeigen eine blau-violette Emission mit einem primären Emissionsmaximum bei 425 nm und einem zweiten Signal bei 445 nm.

Die blaue Emission der Polydialkylfluorene ist dabei nicht beliebig stabil, was sich in der Entstehung einer breiten Emissionsbande bei 530 nm nach dem Annealing oder im laufenden Betrieb des Device äußert.^[119a, 124] Wurde diese Emissionsbandenverbreiterung zunächst auch einer Excimerenbildung infolge der Aggregation von Polymerketten zugeschrieben^[125], so haben aktuellere Untersuchungen gezeigt, dass es hauptsächlich einer Defektbildung innerhalb der Polymerkette geschuldet ist. Um eine Defektbildung zu verhindern, ist bei den Synthesen der Polydialkylfluorene darauf zu achten, dass sowohl eine vollständige Alkylierung stattfindet als auch konsequent unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wird. Dies ist notwendig, da monoalkylierte Spezies schwer zu detektieren und kaum abtrennbar sind und zudem in Kombination mit vorhandenem Sauerstoff zu Keto-Defektbildungen führen können, welche das Emissionsspektrum dramatisch beeinflussen (Schema 2.14). Der dabei vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet die Bildung eines Fluorenylanions **83**, welches durch Reaktion mit Sauerstoff über eine Peroxid-Zwischenstufe **84** zur entsprechenden Fluorenonspezies **85** reagieren kann. Die dadurch entstehende langwelligere, breite Emissionsbande in Polydialkylfluorenen ist dabei auf den Energietransfer auf die Defektstelle und die von dort aus stattfindende Emission zurückzuführen.^[126] Defektbildungen wurden ebenso während der Polymerisation unter Yamamoto-Bedingungen nachgewiesen. Die hier involvierte Nickel(0)-Spezies reduziert Dialkylfluoreneinheiten zu den entsprechenden monoalkylierten Anionen, welche durch Reaktion mit Sauerstoff wiederum Keto-Defekte ausbilden können.



Schema 2.14: Mechanismus der Keto-Defektbildung in unvollständig alkylierten Polyfluorenen.^[127]

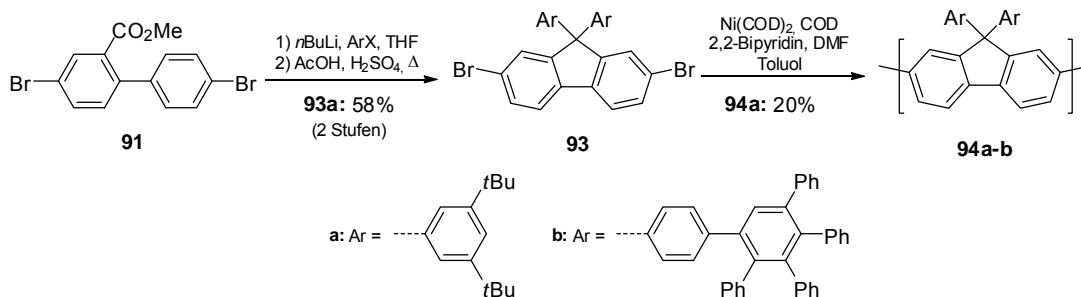
Um die Defektbildungen in Folge nicht vollständiger Alkylierung zu unterbinden entwickelten HOLMES et al.^[128] eine Synthese zu hochreinen Monomeren für Polydialkylfluorene (Schema 2.15). Dabei wird aus 2-Iod-1,1'-biphenyl **86** und Heptadecan-9-on **87** das Carbinol **88** synthetisiert, welches nach Lewis-saurer Cyclisierung und Kernbromierung zum 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren **90** umgesetzt wird.



Schema 2.15: Synthese des 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9*H*-fluorens **90** nach HOLMES et al.^[128]

Eine strukturelle Weiterentwicklung der Polyfluorene stellt der Wechsel von Alkyl- zu Aryl-Substituenten in der Seitenkette dar. Hierbei können Polydiarylfluorene erhalten werden, die sowohl in Lösung als auch im Film eine stabile blaue Emission aufweisen. Aryl-substituierte Polyfluorene sind zudem wesentlich oxidationsbeständiger und besitzen aufgrund der Größe der Substituenten eine geringere Tendenz zur Aggregatbildung. Besonders stabile Vertreter wurden dabei von SETAYESH^[129] beschrieben (Schema 2.16). Ausgehend von Methyl-4,4'-dibrom-[1,1'-biphenyl]-2-carboxylat **91** wird zunächst mit der lithiierten Spezies des entsprechenden Arylhalogenids das Carbinol **92** gebildet, welches nach essigsaurer Cyclisierung zum Monomer **93** unter Yamamoto-Bedingungen zu den Produkten **94a-b** polymerisiert werden kann und beide ausgezeichnete thermische Stabilität zeigen. Das Polymer **94a** weist im Fluoreszenzspektrums des Films zwei Maxima bei 423 nm und 445 nm auf, welche nach dem Annealing allerdings zugunsten einer verstärkten längerwelligen Emission (500-600 nm) weichen. Diese ist gegenüber den Polydialkylfluorenen jedoch stark verringert, woraus geschlossen werden kann, dass die *tert.*-Butyl-Aryl-Substituenten die Aggregation der Ketten zwar verringern, aber aufgrund des nicht ausreichend großen sterischen Anspruchs nicht vollständig unterdrücken können. Anders bei der dendritischen

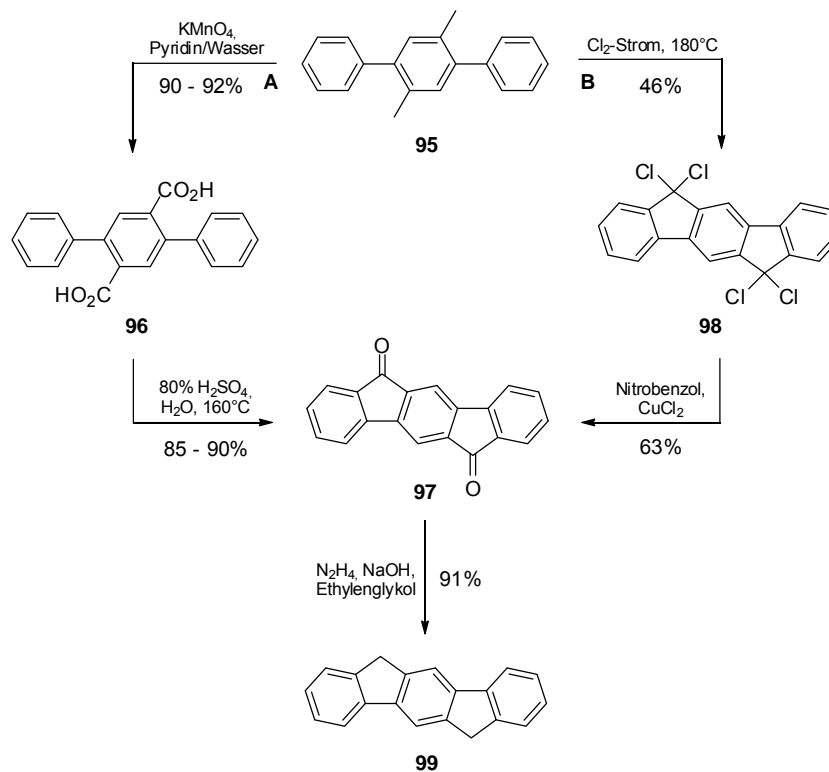
Struktur des Polymeren **94b**, welches ebenso zwei Emissionsmaxima im blauen Bereich (421 nm und 445 nm) besitzt, aber nach dem Annealing keinerlei Emission im längerwelligen Bereich zeigt.



Schema 2.16: Synthese zu den *poly*-2,7-Dibrom-9,9-diaryl-9*H*-fluorenen **94a-b** nach SETAYESH.^[129]

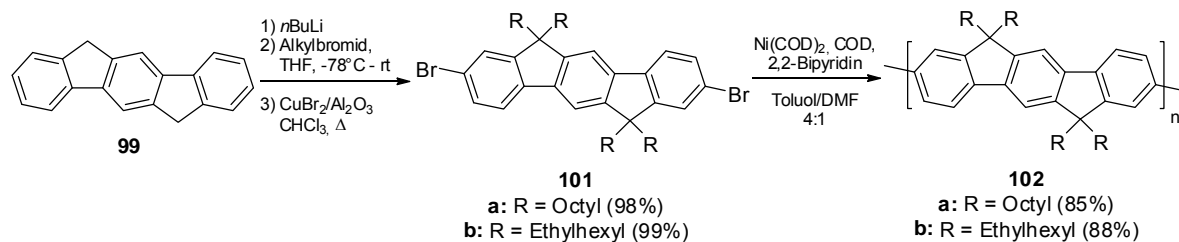
Obwohl durch Variation des Substitutionsmusters der Polyfluorene bereits große Fortschritte in Bezug auf chemische und thermische Stabilität erreicht wurde und bei entsprechender Substitution eine stabile blaue Emission und eine hohe Fluoreszenzausbeute realisiert wurde, befindet sich deren Emissionsmaximum in einem Bereich, in welchem das menschlichen Auge nur über geringe bis gar keine Sensitivität verfügt.

Eine weitere Verbindungsklasse, die sich strukturell zwischen den PFs und LPPPs einordnet, sind die Polyindenofluorene (PIF). Diese Verbindungen besitzen gegenüber den PF eine weitere verbrückte Phenyleinheit, was aufgrund des nun ausgeweiteten konjugierten π -Systems eine bathochrome Emission im für das Auge sensitiven Bereich aufweist. Diese Eigenschaft prädestiniert die Klasse der Polyindenofluorene als blaue Emittermaterialien in organischen Leuchtdioden. Die synthetischen Studien zu Indenofluorenen fanden bereits zu Beginn der fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts durch DEUSCHEL^[130] statt (Schema 2.17, Weg B). Ausgehend von 2',5'-Dimethyl-1,1':4',1''-terphenyl **95** wurde über das tetrachlorierte Zwischenprodukt **98** das Indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion **97** in moderaten Ausbeuten hergestellt, welches anschließend unter Wolff-Kizhner-Bedingungen zum 6,12-Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **99** reduziert wurde. Eine erhebliche Ausbeutesteigerung erreichte kurz darauf EBEL^[131] statt (Schema 2.17, Weg A), welcher die Synthese über das Zwischenprodukt [1,1':4',1''-Terphenyl]-2',5'-dicarbonsäure **96** realisierte.



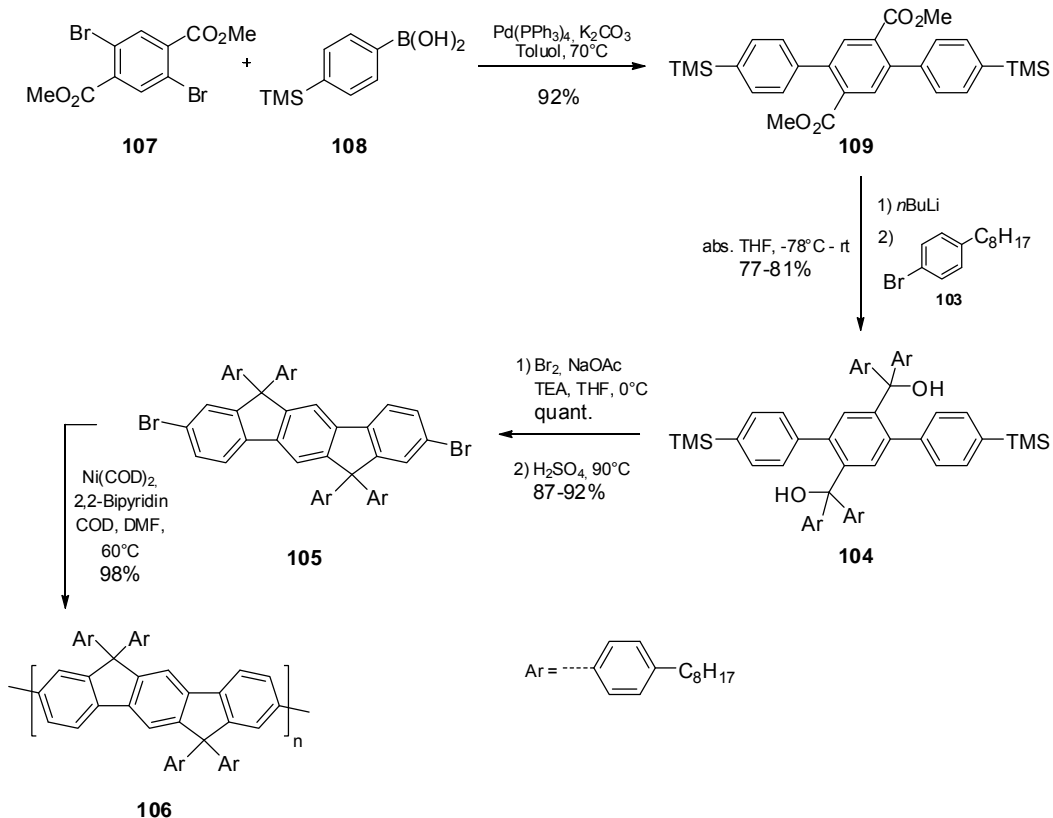
Schema 2.17: Erste synthetische Zugänge zum 6,12-Dihydroindeno[1,2-b]fluoren **99**.^[130-131]

Im Jahr 2000 publizierte SETAYESH^[132] die Synthesen zu alkylierten Polyindenofluorenen **102a-b** für den Einsatz als blaue Emittermaterialien in Leuchtdioden (Schema 2.18). Im ersten Schritt wird dabei das unsubstituierte Indenofluoren **99** in das entsprechende vierfach alkylierte Derivate **100a** bzw. **100b** überführt. Unter Verwendung von auf Aluminiumoxid geträgertem Kupfer(II)bromid können diese in die kernbromierten Spezies **101a-b** überführt und über eine anschließende Yamamoto-Kupplung die gewünschten Polyindenofluorene **102a-b** mit hohen Molekulargewichten (**102a**: $M_w = 1.7 \times 10^5$ g/mol; **102b**: $M_w = 1.1 \times 10^5$ g/mol) und sehr guter thermischer Stabilität erhalten werden. Bezüglich der Farbstabilität verhalten sich die Polyalkylingenofluorene ähnlich den PFs. Handelt es sich bei den Polymeren **102a-b** in Lösung um blaue Emitter, deren emittierte Wellenlänge schnell rot verschiebt, so treten sie im Festkörper als grüne Emitter (~ 560 nm) auf. Die Rotverschiebung in Lösung ist dabei erneut auf Aggregatbildung zurückzuführen, wohingegen die grüne Farbe im Festkörper einer Defektemission geschuldet ist.^[133]



Schema 2.18: Von SETAYESH publizierte Synthese zu den Polyalkylindenofluorenen **102a-b**.^[132]

Um diese Problematik zu umgehen, wurden verschiedene Lösungsansätze entwickelt. Eine Möglichkeit, wie schon bei den Polyfluorenen, besteht in der Variation des Substitutionsmusters. Den synthetischen Zugang zu einem vierfach aryl-substituierten Polyindenofluoren **106** beschrieb JACOB et al.^[134] im Jahre 2003 (Schema 2.19). Dabei wurde zunächst in einer Suzuki-Kupplung das Terphenyl **109** aus dem Dimethyl-2,5-dibromterephthalat **107** und der 4-Trimethylsilylphenylboronsäure **108** aufgebaut, welches sich mit dem lithiierten Aromaten **103** zum Carbinol **104** umsetzen lässt. Aus diesem kann nach desilylierender Bromierung und schwefelsaurer Cyclisierung das 2,8-Dibrom-6,6,12,12-Tetraaryl-6,12-dihydroindeno[1,2-b]fluoren **105** erhalten werden, welches erneut unter Yamamoto-Bedingungen zum gewünschten Polymeren **106** umgesetzt werden kann. Das erhaltene Polymer zeigte dabei sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine stabile blaue Emission ($\lambda_{\text{max}1} = 435 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}2} = 455 \text{ nm}$). Im Stresstest fand eine zunehmende Rotverschiebung erst bei Betriebsspannungen von größer 15 V statt und eine grüne Emission aufgrund von Aggregatbildung konnte überhaupt nicht beobachtet werden.



Schema 2.19: Synthese des 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraaryl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorens **106** nach JACOB et al.^[134]

Weitere Möglichkeiten, um eine Aggregatbildung zu vermeiden und eine stabile blaue Emission zu erzeugen, bestehen in der Synthese von Copolymeren oder auch *spiro*-Verbindungen (Abb. 2.13). Das von MARSITZKY^[135] beschriebene Polytetraalkylindenofluoren-*co*-Anthracen **110** zeigt neben einer sehr guten thermischen Stabilität sowohl in Lösung als auch im Film eine fast identische blaue Emission ($\lambda_{\text{max}1} = 445 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}2} = 470 \text{ nm}$).

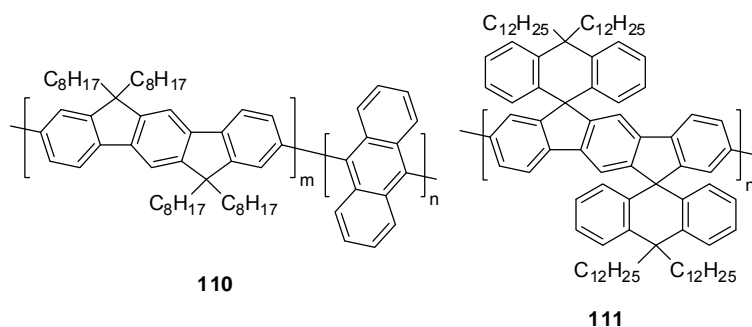


Abbildung 2.13: Von MARSITZKY^[135] synthetisiertes PIF-*co*-Anthracen **110** und das von VAK^[136] publizierte *spiro*-Polyindenofluorene **111**.

Nachteilig wirkt sich hier jedoch die Tatsache aus, dass es bei längerem Betrieb des Device mit **110** als Emitter wieder zur Entstehung einer breiteren grünen Emissionsbande (567 nm) kommt. Einen blauen Emitter, welcher sowohl die Anforderungen an die Farbreinheit als auch an die Sensitivität des menschlichen Auges erfüllt,^[137] stellt das von VAK^[136] hergestellte *spiro*-Polyindenofluoren **111** dar, welches im Film ein Emissionsmaximum bei 445 nm besitzt. Die emittierte Wellenlänge ist dabei gegenüber den Polytetraarylindenofluorenen leicht rotverschoben und breiter, was auf die Effekte der inhomogenen Verbreiterung^[138] und die *spiro*-Konjugation^[139] zurückzuführen ist. Die *spiro*-Verbindung **111** zeigt dabei auch nach dem Annealing eine unveränderte thermische und chemische Stabilität, ohne Anzeichen einer bathochromen Verschiebung infolge von Aggregatbildung.

Obwohl in den letzten Jahrzehnten eine große Anzahl relativ stabiler blauer Emitter, basierend auf den verschiedensten Verbindungsklassen, entwickelt und hergestellt wurden, besteht aufgrund der beschriebenen Defizite weiterhin ein großes Interesse an einer Weiterentwicklung. Für die Anwendung in Fernsehgeräten, Bildschirmen und Lichtapplikationen, sowohl im kleinen als auch im großflächigen Bereich, werden hoch effiziente Dioden benötigt, die einfach und kostengünstig herstellbar sind.

Auch das Aufbringen der Schichten in den heutzutage hauptsächlich verwendeten Mehrschicht-Aufbauten birgt noch einige Probleme, die Gegenstand aktueller Forschungen sind. Um welche Problematiken es sich dabei handelt und welche Lösungsansätze bisher entwickelt wurden bzw. zur Verfügung stehen soll im folgenden Kapitel näher beschrieben werden.

2.8 Quervernetzung der Schichten

Das großflächige Aufbringen polymerbasierter, organischer Elektronik auf Substraten lässt sich am einfachsten aus Lösung realisieren. Schwieriger als bei ihren *small molecule*-Pendants gestaltet sich dabei jedoch die Aufreinigung der Verbindungen, da die zusätzliche Reinigungsstufe via Sublimation oder Kristallisation entfällt. Die weit größere Problematik im Aufbau eines Mehrschicht-Device liegt allerdings darin, dass das Lösungsmittel der einen Schicht die zuvor aufgebrauchte an- oder gar vollständig ablösen kann und es zur Vermischung der verschiedenen Schichten kommt. Dies kann für die Effizienz und Lebensdauer einer

organischen Leuchtdiode von erheblichem Nachteil sein. Um dem entgegenzuwirken sind verschiedene Herstellungsmethoden für den Mehrschichtaufbau entwickelt worden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln, was bedeutet, dass die zu lösende Substanz in einem Lösungsmittel löslich ist und im nächsten verwendeten hingegen nicht. Für die organische Elektronik bieten sich hierbei als orthogonale Lösungsmittel solche mit signifikanter Polarität oder auch anorganische Vertreter, wie beispielsweise Wasser oder überkritisches Kohlendioxid,^[140] an. Nachteilig am überkritischen Kohlendioxid sind jedoch der benötigte apparative Aufbau, um die notwendigen Drücke und Temperaturen für das überkritische Verhalten zu realisieren.^[141] GONG et al. beschrieben die Herstellung einer weißen organischen Leuchtdiode unter Verwendung von Wasser als orthogonalem Lösungsmittel.^[142] Eine weitere Alternative besteht in der Verwendung von Fluorkohlenwasserstoffverbindungen oder fluorierten Ethern (HFE), deren Eignung auf die geringe London-Wechselwirkungen infolge der hohen Elektronegativität des Fluors zurückzuführen ist (aufgebrachte organische Schicht wird durch Abspaltung des Löslichkeitsvermittlers unlöslich gemacht). Dadurch wird es ermöglicht, Mehrschicht-Aufbauten ohne Schichtvermischungen zu realisieren.^[143]

Ein weiterer Ansatz sieht das Einführen spezieller, reaktiver funktioneller Gruppen in die verschiedenen Schichten vor, welche das Material durch Ausbildung kovalenter Bindungen nach dem Auftragen thermisch-, licht- oder chemisch induziert vollständig unlöslich machen. Dieses als Quervernetzung der Schichten bekannte Prinzip wird heutzutage häufig im Bereich der organischen Elektronik bei der Herstellung von Mehrschicht-Aufbauten angewendet (Abb. 2.14). Der Prozess umfasst das Aufbringen einer Schicht z.B. via *spin-coating*, die im Anschluss quervernetzt wird. Anschließend kann die nächste Schicht aufgetragen und wiederum vernetzt werden.

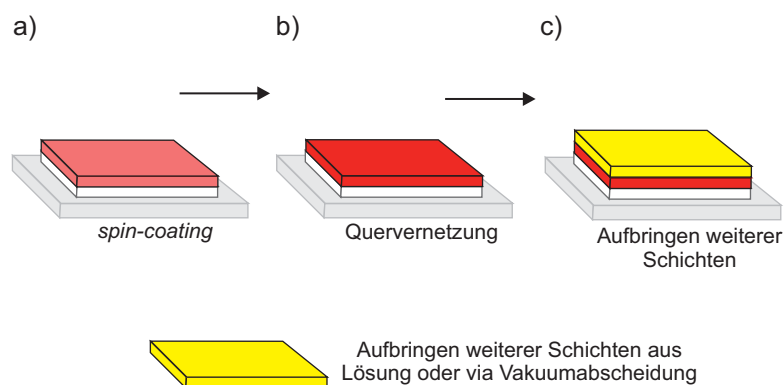


Abbildung 2.14: Schematische Herstellung eines Mehrschichtaufbaus: a) Eine zweite Schicht wird mittels *spin-coating* aufgetragen (hellrot); b) Die neue Schicht wird quervernetzt (dunkelrot); c) Weitere Schichten können nun aufgebracht werden (gelb). Reproduziert nach ZUNIGA et al.^[96]

Die zusätzlichen quervernetzbaaren Schichten können dabei aus Lösung oder mittels Hochvakuumabscheidung aufgebracht werden. Werden beide Verfahren für das Aufbringen der Schichten verwendet, so spricht man von einem „Hybrid“-Device.^[96]

Neben der erhöhten morphologischen Stabilität, d.h. Verhindern von Schichtablösung und deren Vermischung, Phasenseparation oder Kristallisation, kann durch das Quervernetzen der Schichten auch die Aggregatbildung im Device unterbunden werden. Dabei wurden im Laufe der Zeit verschiedene Substanzklassen als Quervernetzer entwickelt und eingesetzt, die unterschiedliche Vor- und Nachteile aufweisen. Siloxane und Trifluorvinylether stellen quervernetzbaare Gruppen für die potentielle Anwendung in organischen Leuchtdioden dar. Die Quervernetzung erfolgt dabei über einen Kondensationsmechanismus der Silanole **113** nach Hydrolyse der Vorläuferverbindungen **112** zu den Siloxan-Netzwerken der allgemeinen Struktur **114** (Abb. 2.15a).

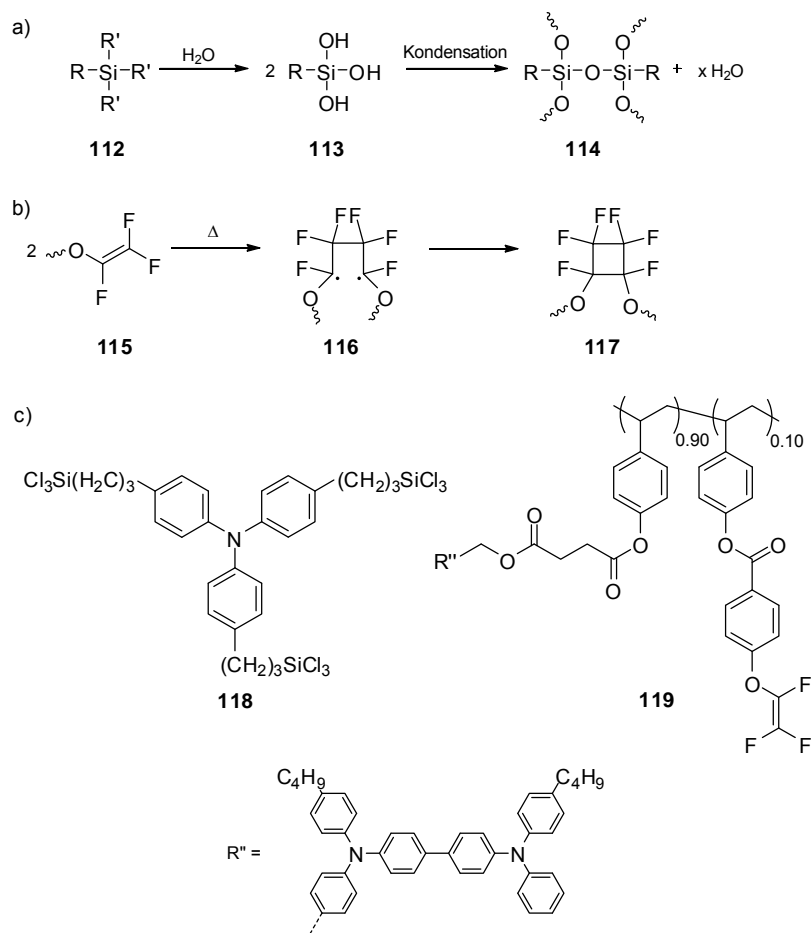


Abbildung 2.15: Quervernetzungseinheiten auf Basis von Siloxanen und Trifluorvinylethern: Mechanismus der Quervernetzung der a) Siloxane **112** (R' = Halogen, Alkoxy) und b) Trifluorvinylether **115**; c) Beispiele für ein quervernetzbares, siloxan-substituiertes Triarylammin **118** und ein trifluorvinylether-substituiertes Polystyrol **119** zur Verwendung als HTL.^[96]

Eines der ersten Beispiele für die Anwendung siloxan-basierter Quervernetzung beschrieben LI et al.^[144] im Jahr 1999, welche das *Tris*(4-(3-(trichlorsilyl)propyl)phenyl)amin **118** als Lochtransportschicht in einem Device verwendeten. Hierbei kann eine sehr effektive Vernetzung mit stabilen Si-O-Si-Bindungen erzielt werden, allerdings verbleiben mit Wasser, Alkoholen und Ethern Nebenprodukte in der Diode zurück, die deren Eigenschaften potentiell beeinträchtigen können.

Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Trifluorvinylethern **115** (TFVE), deren Quervernetzung einer [2+2]-Cycloaddition folgt (Abb 2.15b). Zunächst entstehen dabei die diradikalischen Intermediate **116**, welche in einem Ringschluss die Hexafluorcyclobutan-Struktur **117** ausbilden.^[145] Die Verwendung der TFVEs als Quervernetzer hat dabei den Vorteil, dass diese eine hohe funktionelle Gruppen-Toleranz aufweisen und wenige Nebenreaktionen stattfinden. NIU et al.^[146] setzen TFVEs in einem Polystyrol-Copolymer **119**

ein, welches wiederum auch als Lochtransportschicht eingesetzt werden sollte. Nachteilig bei den TFVEs ist jedoch zum einen, dass es sich nicht um eine Polymerisation, sondern vielmehr um eine Dimerisierung handelt und zum anderen werden dafür Temperaturen benötigt ($T \geq 200^\circ\text{C}$), welche die im Device verwendeten Materialien schädigen können.

Eine weitere Verbindungsklasse zum Quervernetzen stellen die Styrole dar, welche sich radikalisch und anionisch zu einem unlöslichen Netzwerk polymerisieren lassen. Was die Styrole gegenüber den bisher beschriebenen Quervernetzern favorisiert, ist die Tatsache, dass für deren radikalische Polymerisation kein zusätzliches Reagenz benötigt wird, da diese thermisch initiiert werden kann, und somit auch keine störenden Nebenprodukte gebildet werden. MILLER et al.^[147] synthetisierten das quervernetzbare *poly*-2,8-Distyryl-6,6-dihexylfluoren **120** und das *poly*-2,8-Ditolyl-6,6-dihexylfluoren **121** als Emittermaterialien, um den Einfluss der Quervernetzung auf die Eigenschaften des Device zu untersuchen (Abb. 2.16).

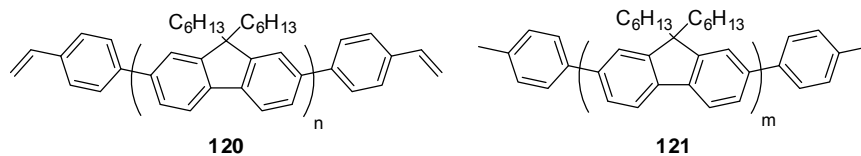
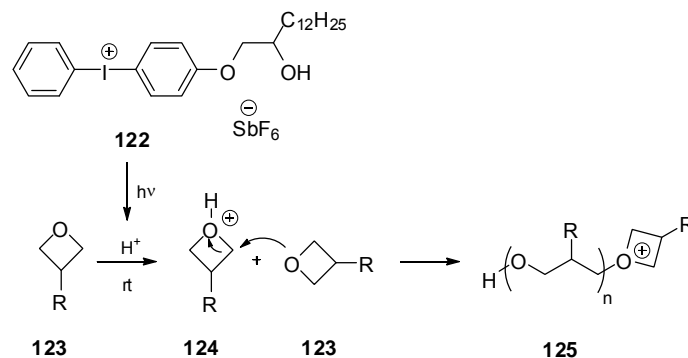


Abbildung 2.16: Von MILLER et al.^[147] synthetisierte Polydialkylfluorene mit **120** und ohne **121** quervernetzbarer Endgruppenfunktionalität.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen dabei für beide Polymere **120** und **121** in Lösung eine stabile blaue Emission im für das menschliche Auge sensitiven Bereich ($\lambda_{\text{max}1} = 425 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}2} = 450 \text{ nm}$). Anders stellt sich die Situation nach dem Annealing dar, wo für das nicht vernetzbare Derivat **121** eine starke bathochrome Emission ($\lambda \sim 520 \text{ nm}$) detektiert werden kann, was der Excimerenbildung infolge der Aggregation der Polymerketten geschuldet ist. Dabei konnte zudem nachgewiesen werden, dass der Grad der Aggregation mit der Größe des Molekulargewichtes des Polymeren verbunden ist. Die Autoren vermuten das höhere Molekulargewichte eine geringere Kettenmobilität zur Folge haben, was der Tendenz der Aggregatbildung entgegen wirkt. Das quervernetzbare Pendant **120** zeigt nach dem Annealing einen vollständigen Umsatz an und zudem keinerlei Veränderung in den Photo- oder Elektrolumineszenz-Spektren. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Quervernetzung über die Endgruppenfunktionalität die Kettenmobilität so weit einschränkt, dass die Möglichkeit der coplanaren Ausrichtung der Ketten und das damit verbundene π -stacking vollständig unterbunden werden. Obwohl durch Einsatz der

Styroleinheiten stabile blaue Emitter synthetisiert werden konnten, ist die für die Vernetzung benötigte Temperatur immer noch ein kritischer Punkt in Bezug auf die Effizienz und Lebensdauer einer Diode.

Ein weit verbreitetes Strukturmotiv für die Quervernetzung bilden die Oxetane, welche über den Mechanismus einer *Cationic Ring-Opening Polymerisation* (CROP) zu Polyethern vernetzt werden (Schema 2.20).^[148] Eine als Photoinitiator verwendete UV-Säure, die ein Diaryliodoniumsalsz^[148] **122** oder auch ein Triarylsulfoniumsalz^[149] sein kann, zerfällt nach Bestrahlung und generiert Protonen, welche das Oxetan **123** protonieren können. Die protonierte Spezies **124** kann nun unter Ringöffnung nucleophil von weiteren Oxetanen **123** angegriffen werden, wobei ein unlösliches Polymernetzwerk erhalten wird.



Schema 2.20: Schematische Darstellung der *Cationic Ring-Opening Polymerisation* (CROP, R = alkyl, aryl).

Die Vorteile der Oxetane bestehen in der hohen Polymerisationsrate, einem annähernd vollständigem Umsatz und der geringen Volumenkontraktion während der Vernetzung.^[18c, 150] Nachteilig hingegen ist, dass Protonen oder Oxoniumionen als Rückstände im Material verbleiben, welche bedingt durch das elektrische Feld in andere Schichten wandern können. Zudem kann es, im Falle von bei Raumtemperatur unbeweglicher Oxetane, erforderlich werden, die Schicht nachträglich zu erhitzen, um die Polymerisation zu vervollständigen. Nichtsdestotrotz konnte eine Vielzahl hocheffizienter organischer Leuchtdioden auf Basis von Oxetanen zur Quervernetzung hergestellt und untersucht werden. Erste Arbeiten dazu wurden von MEERHOLZ^[18c] im Jahr 1999 durchgeführt, welcher die Synthese und Verwendung quervernetzbarer Lochtransportmaterialien vom Typ **126** beschrieb (Abb. 2.17). Untersuchungen an quervernetzbaaren Triarylaminen **126** im Einschichtbetrieb zeigten eine deutlich gesteigerte Effizienz gegenüber den nicht-vernetzbaaren Verbindungen. Dies konnte auch bei Anwendung in einem Zweischicht-Device bestätigt werden, wobei im

kontinuierlichen Betrieb eine blaue Emission mit einer Helligkeit von mehr als 2000 cd/m² erzielt werden konnte. BACHER^[151] publizierte quervernetzbare Polystyrol-Copolymere **127**, mit hoher mechanischer Stabilität und vollständig reversiblen Redox-Charakteristika, zur Verwendung als Lochtransportmaterialien in organischen Leuchtdioden. Das Konzept der Polystyrol-Copolymere lässt dabei vielfältige Möglichkeiten zu, um die Dioden-Performance bezüglich der Lochtransporteigenschaften zu optimieren.

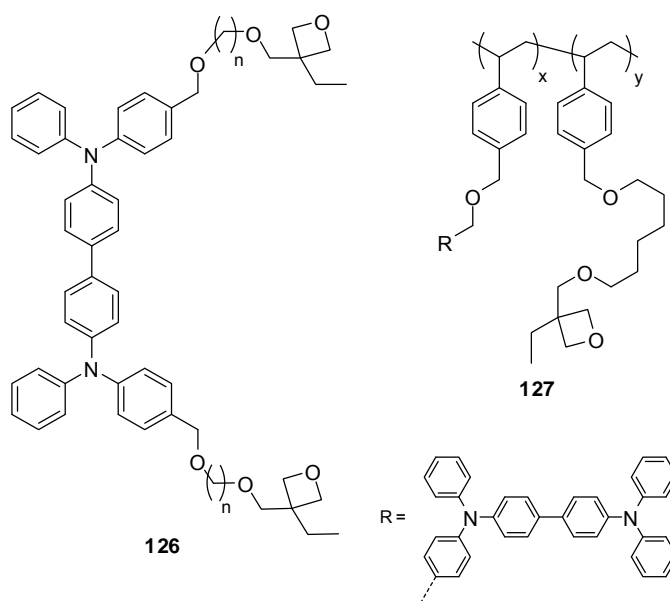
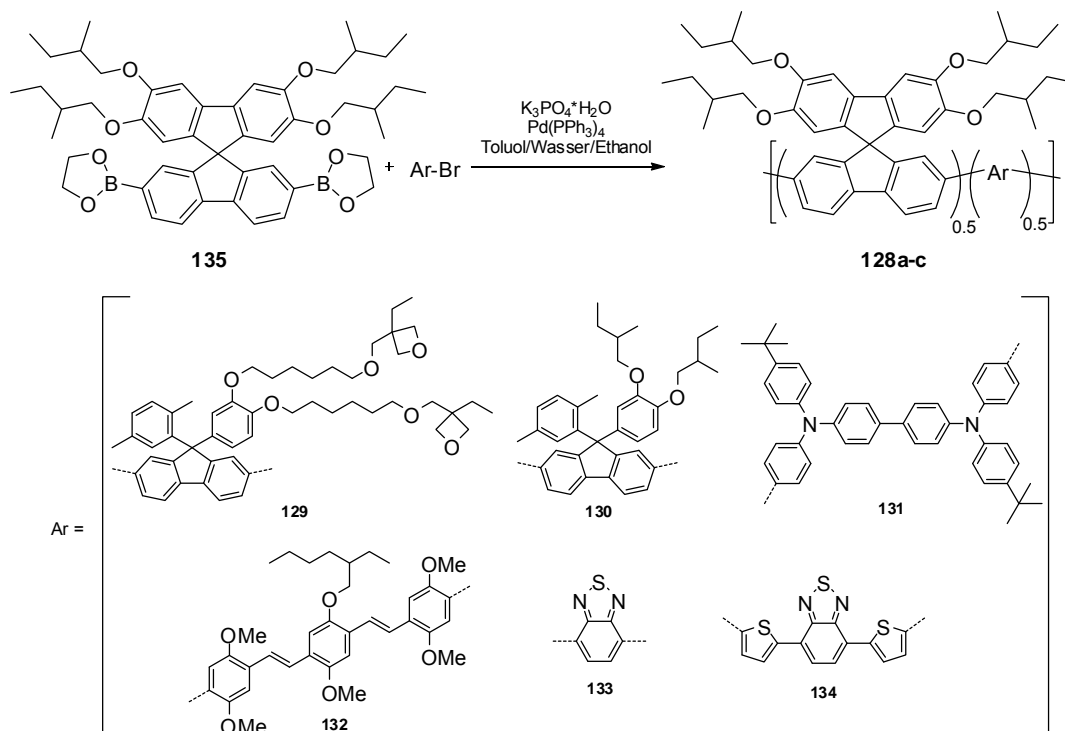


Abbildung 2.17: Oxetan-basiertes *small molecule*-Lochtransportmaterial **126** von MEERHOLZ^[18c] und die quervernetzbaren Polystyrol-Copolymere **127** von BACHER^[151].

Neben Lochtransportmaterialien lassen sich auch Emitter mit Oxetanen versehen und vernetzen, wofür die von MEERHOLZ et al.^[18b] publizierten Poly(spirofluoren-*co*-fluorene) **128** Beispiele darstellen (Tab. 2.2). Die verschiedenen farbigen polymeren Emitter **128a-c** wurden dabei über eine Suzuki-Kupplung aus dem Dioxaborolan **135** und den entsprechenden Arylbromiden **129** bis **134** hergestellt.

Tabelle 2.1: Von MEERHOLZ et al.^[18b] hergestellte farbige, quervernetzbare Poly(spirofluoren-co-fluoren)-Emitter **128a-c** (genaue Zusammensetzung der Farben sind der Tabelle zu entnehmen).



Monomer #	128a (blau)	128b (grün)	128c (rot)
135 [mol%]	50	50	50
129	25	25	25
130	15	-	-
131	10	10	10
132	-	15	-
133	-	-	10
134	-	-	5

Mit den so erhaltenen Copolymeren **128a-c** konnte eine vollständige RGB-Mehrschicht-Diode durch einfaches *spin-coating* und anschließende Quervernetzung aufgebaut werden. Bis auf den blauen Emitter **128a**, bei welchem noch eine Optimierung der Synthese nötig ist, zeigten alle quervernetzten Polymere extrem verbesserte Effizienz im Device verglichen mit den Ergebnissen für den nicht vernetzten Fall. Die als Kettenenden verbleibenden, reaktiven Oxonium-Ionen können prinzipiell durch Behandlung mit Basen oder Nucleophilen entfernt werden, wobei hier das Waschen mit Tetrahydrofuran die besten Ergebnisse lieferte.^[152]

Da die elektronenreichen Poly(spirofluoren-*co*-fluorene) **128a-c** sehr photosensibel sind, kann es in einer Nebenreaktion aufgrund von Elektronentransfer zwischen Polymer und UV-Initiator zur Bildung von Radikalkationen in der Emitterschicht kommen, welche die Elektrolumineszenz effektiv quenchen können. Diese Problematik kann durch einen anschließenden Härtungsschritt bei hohen Temperaturen (180°C) behoben werden.^[153] Untersuchungen der Photolumineszenz- und Elektrolumineszenzspektren zeigten dabei keinen negativen Einfluss durch die Quervernetzung oder die durchgeführten Heiz- und Härtungsschritte.

Eine neue Strategie für eine einfache und kostengünstige Herstellung von Mehrschicht-Aufbauten aus Lösung stellt das erstmals von MEERHOLZ^[18a] im Jahre 2009 beschriebene *layer-by-layer cross-linking*-Verfahren (LBLX) dar. Die Methode nutzt den Vorteil der im PEDOT vorhandenen Protonen, um die Polymerisation zu initiieren. Diese als *PEDOT-initiated cross-linking* (PIX) beschriebene Variante der Quervernetzung vereinfacht die Herstellung organischer Leuchtdioden dramatisch und führt zusätzlich auch zu weit verbesserten Lebensdauern.^[154] Hierbei findet die Reaktion nach der Initiierung durch das PEDOT richtungsabhängig statt, wobei sich die reaktive Front gerade von der PEDOT-Oberfläche weg bewegt (Abb. 2.18a). Anders verläuft die Polymerisation unter Einsatz der UV-Säuren, deren Initiierung einheitlich in der Schicht stattfindet und somit zu einer richtungsunabhängigen Reaktion führt. Dabei ist für den Fall der PIX-Methode keine Beeinflussung der Quervernetzung aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Oxonium-Kationen und den in der Schicht enthaltenen Anionen zu erkennen. Bei diesen handelt es sich um Hydrogensulfat- und Sulfat-Anionen, welche aufgrund der sauren Bedingungen im PEDOT gebildet werden und mit der Reaktionsfront durch die quervernetzenden Schicht wandern.^[155] Die Migration der Anionen in der Schicht wird dabei dadurch bestätigt, dass eine zusätzliche Zugabe der entsprechenden, nicht nucleophilen Salze die Quervernetzungsrate erhöht.

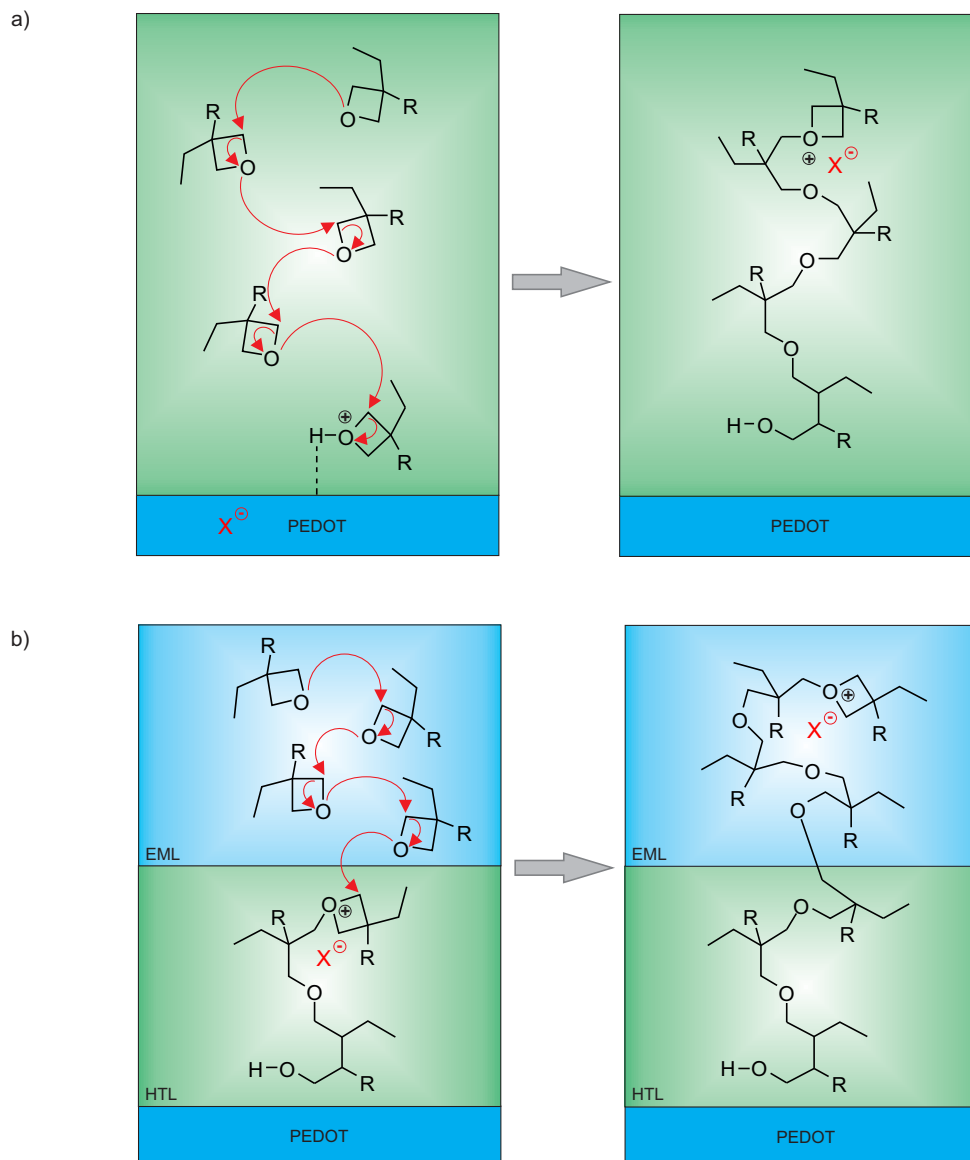


Abbildung 2.18: Vernetzungsmethoden polymerbasierter, organischer Halbleiter: a) Schematische Darstellung des *PEDOT-initiated cross-linking* (PIX) in einer Lochtransportschicht und b) *layer-by-layer cross-linking* (LBLX) zwischen der Lochtransportschicht und dem Emittermaterial. Reproduziert nach MEERHOLZ.^[18a]

Da es sich bei der CROP um eine lebende Polymerisation handelt, verbleiben die reaktiven Kettenenden ohne Terminierung an der Oberfläche der quervernetzten Schicht. Dies führte zur Entwicklung des *layer-by-layer cross-linking*-Konzepts, wobei die verbleibenden Oxonium-Ionen für die Vernetzung der folgenden Schicht verwendet werden (Abb 2.18b). Es lassen sich so beliebig viele Schichten auftragen und untereinander vernetzen. Mit dieser Methode konnte bereits eine weiße Vierschicht-Leuchtdiode aus Lösung hergestellt werden, welche bei deutlich gesteigerter Lebensdauer identische Eigenschaften wie eine mittels Photoinitiator vernetzte Diode zeigt. Dies ist möglich, da beim LBLX, anders als bei der konventionellen Quervernetzung, keine Radikalkationen über einen *photo-induced electron*

transfer gebildet werden.^[18b] Ein weiterer Vorteil stellt die Tatsache dar, dass keinerlei Zersetzungsprodukte der UV-Säure im Device verbleiben, welche dessen Eigenschaften negativ beeinflussen könnten. Dennoch verläuft auch das LBLX, wie bereits beschrieben, nicht völlig spurlos, da die Oxonium-Kationen im Material verbleiben, und deren Einfluss auf die Leuchtdioden ist bis heute noch nicht vollständig geklärt. MEERHOLZ^[18a] postulierte hierzu, dass nach vollständiger Prozessierung des Device die reaktiven Oxonium-Ionen in der Nähe der Metallkathode verbleiben und dort die Energieniveaus der Schicht beeinflussen können. Untersuchungen dahingehend zeigten, dass das quervernetzte Material verglichen mit dem nicht vernetzbaren eine reproduzierbare Änderung des Kelvin-Potentials erfuhr. Wird hierauf nun noch eine Metallkathode mit niedriger Austrittsarbeit, wie z.B. Calcium oder Barium, aufgebracht, so kann diese geladene Schicht nun die Elektroneninjektion vereinfachen. Das liegt darin begründet, dass das LUMO ähnlich wie bei der Dotierung durch Lithiumfluorid,^[34d, 156] effektiv um 0.3 eV erniedrigt wird, was zumindest im ersten Ansatz zur Annahme führt, dass die reaktiven Kettenenden keinen negativen Einfluss auf die Eigenschaften der Diode haben.

Obwohl noch tiefergehende Untersuchungen bezüglich des Einflusses der im Material verbleibenden Oxonium-Ionen durchzuführen sind, stellen die PIX- und LBLX-Methode aufgrund ihres großen Potentials, Mehrschichtaufbauten einfach aus Lösung zu realisieren, eine sehr vielversprechende Technologie dar, die es zukünftig weiter zu optimieren gilt.

Die Entwicklung und Synthese von neuartigen und quervernetzbaren Verbindungen für den Einsatz in der Halbleitertechnologie und zur Verwendung in der organischen Elektronik stellt, wie in den vorherigen Kapiteln erläutert, ein ebenso lohnendes wie auch wichtiges Ziel dar. Die Verbindungen dieser Art sollten sowohl effizienter und langlebiger, sowie großflächiger und kostengünstiger zu verarbeiten sein als aktuelle bestehende Technologien. Das stellt die Motivation und Grundlage der vorliegenden Arbeit dar. Im folgenden Kapitel soll nun die Zielsetzung präzisiert werden und konkrete Zielstrukturen vorgestellt werden.

3 Aufgabenstellung

Wie in den vorherigen Kapiteln erläutert sind, moderne organische Leuchtdioden aus Gründen der Effizienz und Lebensdauer fast nur noch aus Mehrschichtsystemen aufgebaut, welche die zuvor beschriebenen Aufgaben, wie den Ladungsträgertransport, das Blockieren von Ladungsträgern oder die Emission der gewünschten Farbe übernehmen. Eine wichtige Voraussetzung, um diese Technologie kommerziell uneingeschränkt nutzbar zu machen, ist sowohl die kostengünstige als auch großflächige Verarbeitung dieser Materialien. Eine Möglichkeit diesem Interesse nachzukommen, besteht in der Verwendung lösungsbasierter Systeme. Diesem Ansatz folgte auch die vorliegende Dissertation. Ziel war es, quervernetzbare *small molecule*-basierte Lochtransportmaterialien und neuartige, polymerbasierte Emittermaterialien zu entwickeln und die synthetischen Zugangswege zu optimieren.

Im Fall der Lochtransportmaterialien sollte das Triarylamin-substituierte Fluoren **136** synthetisiert werden, welches Styryl-Gruppen als Quervernetzungseinheiten trägt (Abb. 3.1). Dieses sollte, zu parallel im Arbeitskreis durchgeführten Studien an diesen Verbindungen, als Testsystem entwickelt werden, um den Einfluss von Position und Anzahl der Styryl-Gruppen im Molekül auf die Quervernetzung sowie den Effekt auf die filmbildenden Eigenschaften zu untersuchen.

Auf Seiten der Emittermaterialien sollten zunächst die Monomere auf Basis von Indenofluoren-Grundkörpern entwickelt und synthetisiert werden. Diese sollten nach erfolgreicher Polymerisation bezüglich ihrer Eignung als stabile, blaue Fluoreszenzemitter untersucht werden. Weiterhin sollte auch bei den Emittermaterialien der Einfluss der Quervernetzung sowohl auf die filmbildenden Eigenschaften als auch auf die Effizienz und Lebensdauer eines Device untersucht werden. Als quervernetzbare Gruppe sollten hierbei Oxetaneinheiten fungieren, die über Alkylketten variabler Länge am Indenofluoren-Grundkörper angebracht werden sollten.

Organische Leuchtdiode

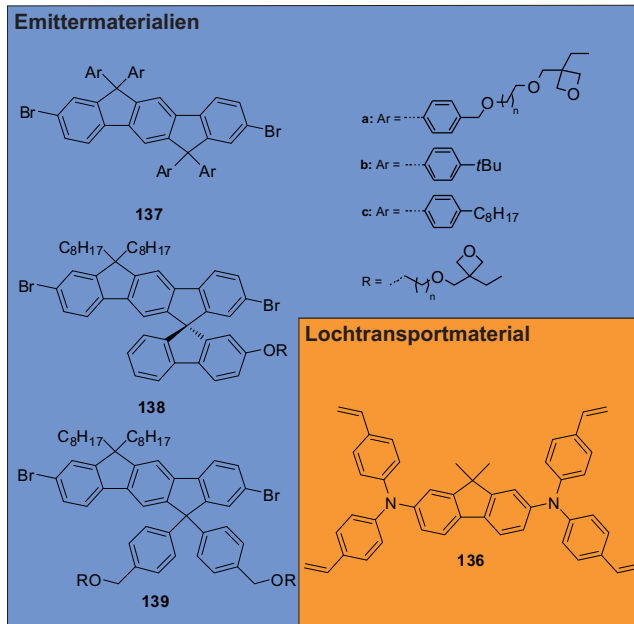
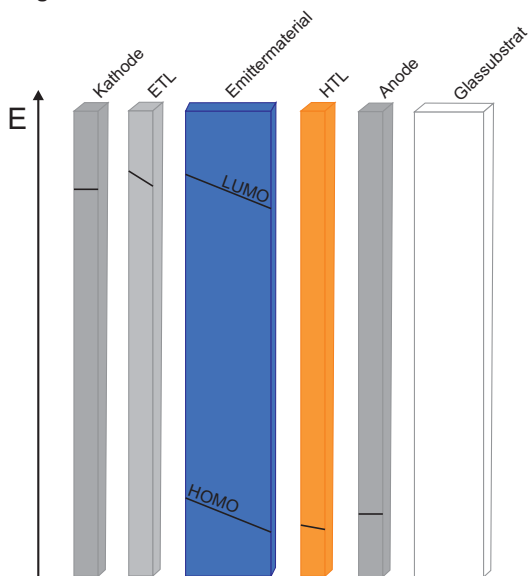


Abbildung 3.1: Geplante quervernetzbare Zielstrukturen der vorliegenden Arbeit: *small molecule*-basiertes, Lochtransportmaterial **136** und die polymerbasierten Emittermaterialien symmetrischer **137a-c**, *spiro*-funktionalisierter **138** oder gemischter Gestalt **139**. Zur Quervernetzung sollen sowohl Styryl-Gruppen als auch Oxetane verwendet werden ($n = 3,4,5$).

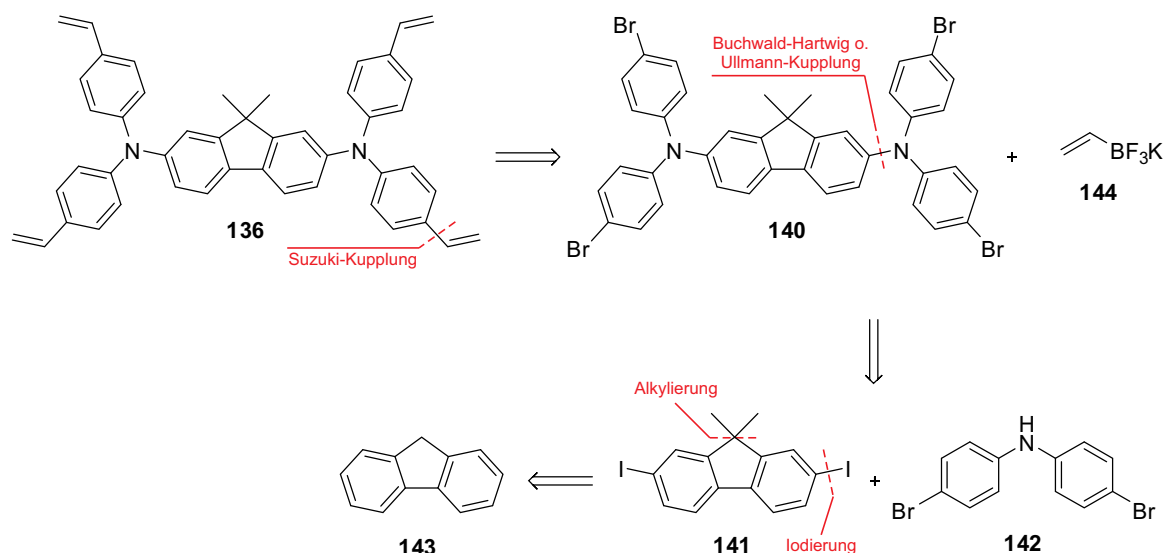
Strukturell lassen sich die Indenofluoren-basierten Zielstrukturen dabei noch einmal in zwei Klassen unterteilen: die symmetrischen Verbindungen vom Typ **137a-c**, die über ein „Baukastenprinzip“ aufgebaut werden sollten, um schnell und einfach weitere Derivatisierungen vornehmen zu können und die *spiro*-funktionalisierten Verbindungen **138** sowie die gemischt-substituierten Verbindungen **139** (paarweise alkyl- und aryl-substituiert), für die jeweils eigenständige Syntheserouten entwickelt werden mussten. Die nicht vernetzbaren Verbindungen **137b** und **137c** sollten zudem als Monomere in späteren Copolymerisationen dienen, um Informationen über eine Konzentrationsabhängigkeit des Quervernetzers auf die Eigenschaften des polymeren Emitters erhalten zu können.

4 Ergebnisse

In diesem Teil der Arbeit soll neben der erzielten Ergebnissen auch die Entwicklung der verschiedenen Syntheserouten vorgestellt werden. Hierfür soll zuerst die retrosynthetische Analyse der Zielstrukturen erfolgen, bevor schließlich die erzielten Ergebnisse für die jeweiligen Verbindungen präsentiert werden.

4.1 Entwicklung der Syntheserouten zu den Zielstrukturen

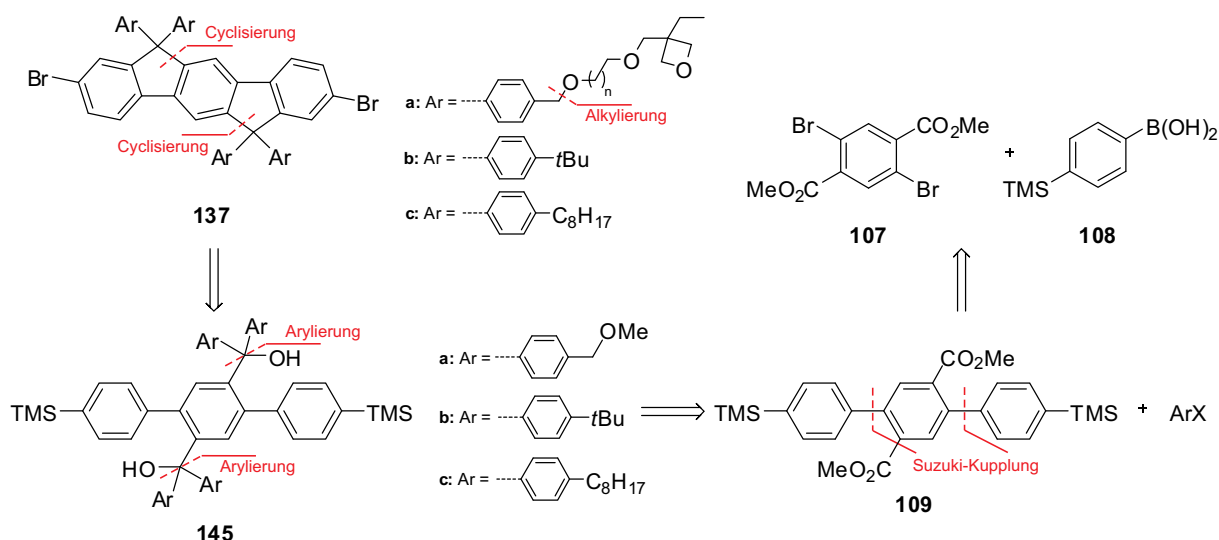
Anhand eines Elektronen-lochleitenden Testsystems sollte der Einfluss der Anzahl vernetzbarer Einheiten und deren Position innerhalb der Verbindung auf den Prozess der Quervernetzung und die filmbildenden Eigenschaften untersucht werden. Als Lochtransportmaterial sollte hierfür ein *small molecule*-basiertes, quervernetzbares Fluorenderivat **136** verwendet werden, welches als literaturbekanntes System einfach synthetisch zugänglich sein sollte (Schema 4.1). Als quervernetzbare Einheiten wurden vier Styryl-Gruppen gewählt, welche über eine Suzuki-Kupplung auf der letzten Stufe eingeführt werden sollten. Die Vorläuferverbindung, das vierfach bromierte Diamin **140**, sollte über eine C-N-Kreuzkupplung aus dem Diiodid **141** und Bis(4-bromphenyl)amin **142** hergestellt werden. Für die Kreuzkupplungen kommt dabei eine Buchwald-Hartwig- oder eine Ullmann-Kupplung in Frage, welche beide bezüglich der Ausbeute und Reinheit getestet werden sollen. Das diiodierte Fluoren **141** kann aus dem Fluoren **143** in einer Sequenz aus Iodierung und anschließender Alkylierung aufgebaut werden.



Schema 4.1: Retrosynthetische Zerlegung der quervernetzbaaren Zielverbindung **136**.

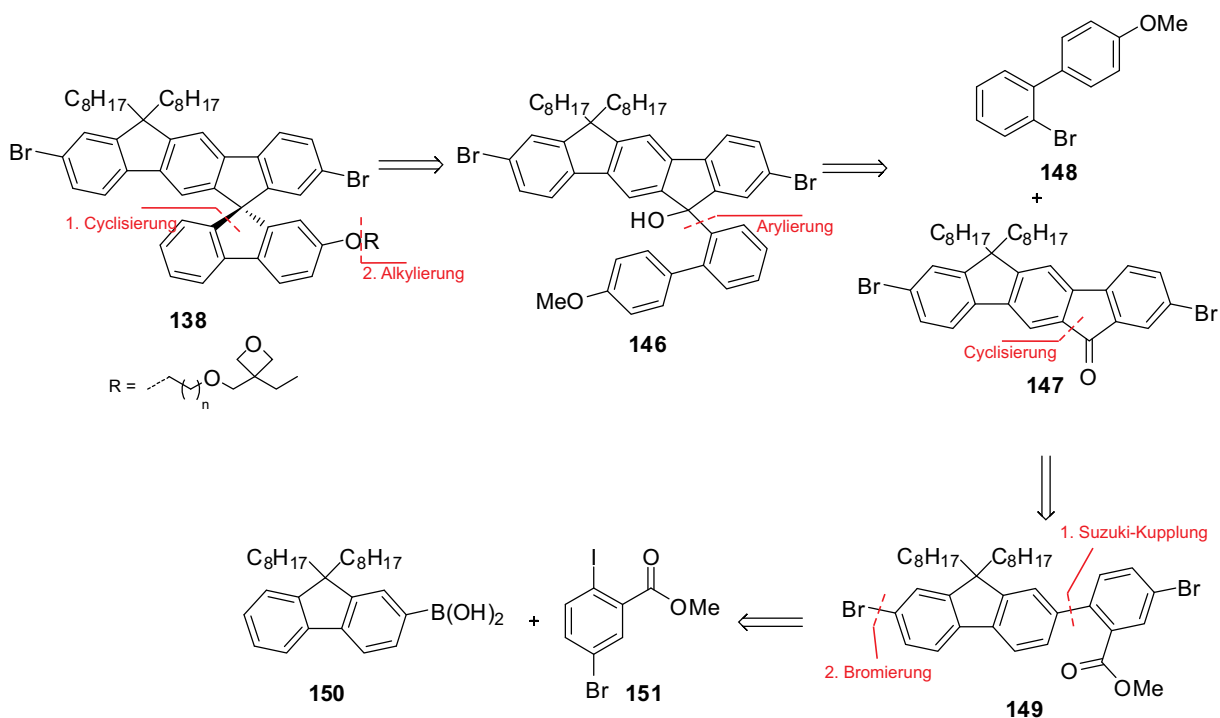
Die weiteren benötigten Edukte, Kaliumvinyltrifluoroborat **144** und Bis(4-bromphenyl)amin **142**, sind beide jeweils über eine Reaktionsstufe aus käuflich erwerblichen Edukten synthetisierbar. Für die Vinylierung auf der letzten Stufe wurde eine Suzuki-Kupplung gewählt, da diese sowohl eine breite Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen besitzt als auch sehr milde Reaktionsbedingungen ermöglicht. Die gewählte Organobor-Spezies **144** ist zudem einfach herstellbar, luftstabil, bildet bei der Reaktion nur leicht abtrennbare anorganische Salze als Nebenprodukte und ist weniger anfällig für Protiodoborierung.

Die symmetrischen Tetraarylindenofluorene vom Typ **137a-c** sollten im Sinne des angestrebten „Baukastenprinzips“ alle auf eine gemeinsame Vorläuferverbindung zurückzuführen sein (Schema 4.2). Bei dieser Schlüsselkomponente handelt es sich um das Terphenyl **109**, welches über eine Suzuki-Kupplung aus den synthetisch einfach zugänglichen Edukten dem Terephthalat **107** und der Boronsäure **108** aufgebaut werden soll. Dieses wird anschließend mit den entsprechenden metallierten Arylhalogeniden in die biscarbinolischen Spezies **145a-c** überführt. Danach sollen diese Brønsted- oder Lewis-sauer zu den Indenofluorenen **137** cyclisiert werden, wobei direkt die nicht vernetzbaren Monomere **137b** und **137c** erhalten werden können. Um weiterhin das vernetzbare Monomer **137a** herzustellen, benötigt es zwei weitere Stufen. Zunächst soll in der Seitenkette des Indenofluorens der benzyliche Ether gespalten werden, so dass die erhaltene benzylich halogenierte Spezies mit den entsprechenden Oxetanen über eine nucleophile Substitutionsreaktion zum Produkt **137a** umgesetzt werden kann.



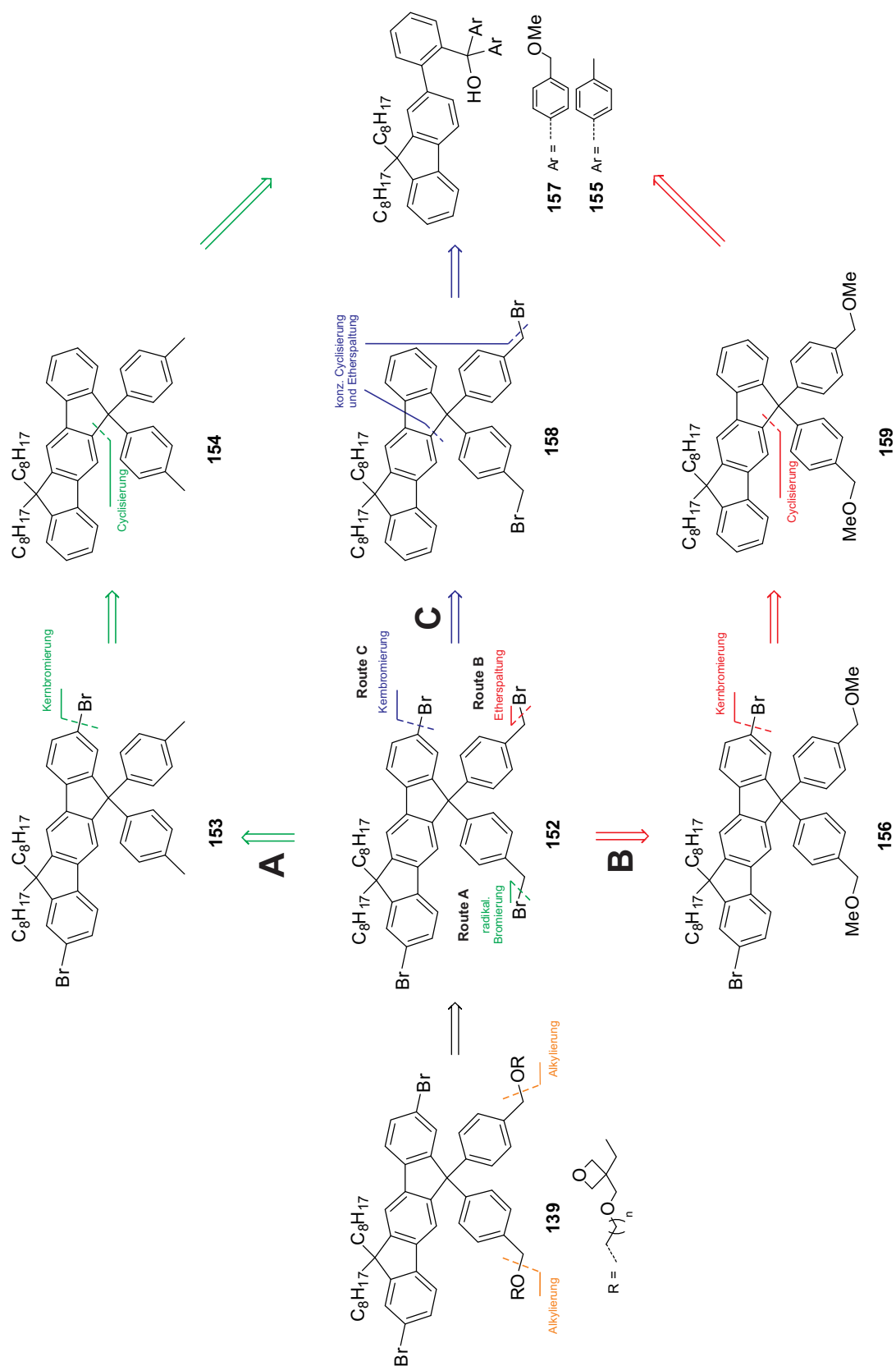
Schema 4.2: Retrosynthese der symmetrischen Tetraaryloxyfluorene **137a-c** ($n = 3,4,5$).

Auch für die Synthese des *spiro*-funktionalisierten Indenofluorens **138** sollten die entsprechenden Oxetane erst auf der letzten Stufe installiert werden, um so eine mögliche Inkompatibilität dieser Spezies mit den zuvor benötigten Reaktionsbedingungen zu vermeiden (Schema 4.3). Zuvor muss die carbinolische Spezies **146**, welche mittels einer Cyclisierung zum Indenofluoren umgesetzt werden soll, über eine Arylierung des Fluorenon **147** mit dem Biphenyl **148** hergestellt werden. Auch das Fluorenon **147** ist über eine Cyclisierung aus dem Fluorenylester **149** zugänglich. Das dibromierte Fluorenylester **149** kann dabei zunächst über eine Suzuki-Kupplung der Fluorenylboronsäure **150** und dem Methyl-5-brom-2-iodbenzoat **151** und anschließender Bromierung des Produktes erhalten werden. Die weiterhin benötigten Edukte **150**, **151** und **148** sind synthetisch jeweils über zwei Stufen aus käuflichen Verbindungen darstellbar. Somit sollte sich das quervernetzbar *spiro*-Indenofluoren **138** prinzipiell über sechs Stufen aufbauen lassen.



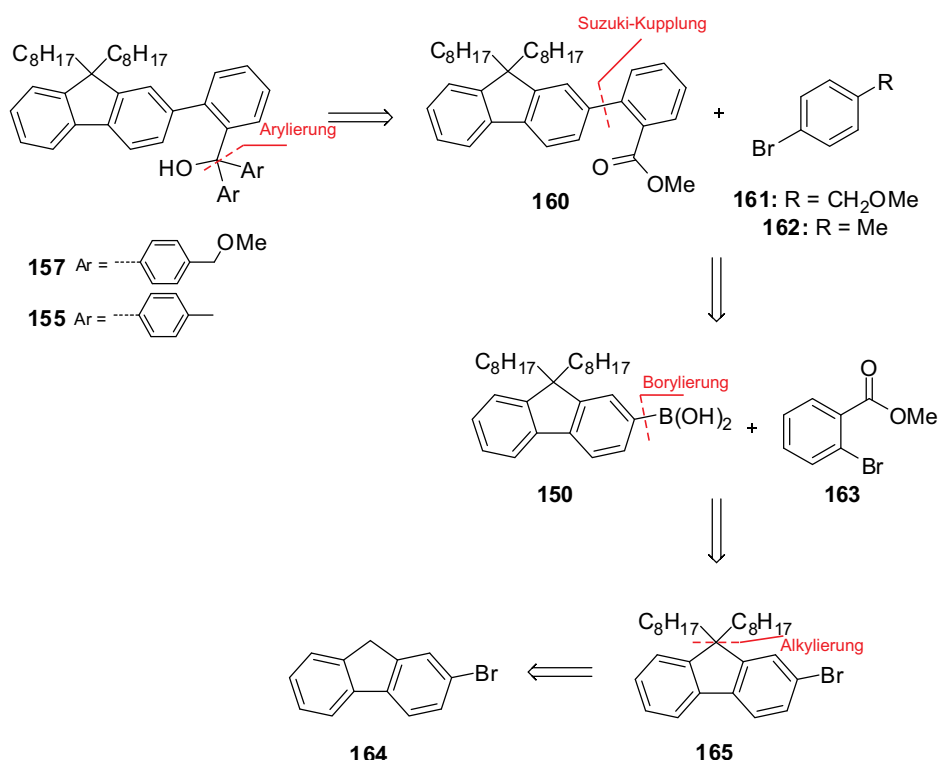
Schema 4.3: Retrosynthese des *spiro*-funktionalisierten Indenofluorens **138** ($n = 3,4,5$).

Für die gemischten Indenofluorene vom Typ **139**, mit variabler Spacerlänge in der Quervernetzungseinheit, wurden verschiedene Zugangsmöglichkeiten entwickelt und deren Durchführbarkeit getestet (Schema 4.4). Alle entwickelten Routen führen in Syntheserichtung zum vierfach bromierten Indenofluoren **152**, welches auf der letzten Stufe unter den Bedingungen einer nucleophilen Substitution mit den entsprechenden Alkylketten-substituierten Oxetanen-Alkoholen zu den Produkten **139** umgesetzt werden kann. In der ersten Route soll die vierfach bromierte Spezies **152** über eine doppelte radikalische Bromierung der tolylischen Seitenketten des Indenofluorens **153** synthetisiert werden (Weg **A**). Die kernbromierte Verbindung soll wiederum aus dem unhalogenierten Indenofluoren **154** hergestellt werden, welches durch eine Cyclisierung des Carbinols **155** erhalten werden kann. In einer zweiten Variante sollte die tetrabromierte Verbindung **152** durch die Etherspaltung des bismethoxy-substituierten Indenofluorens **156** erhalten werden, welches über eine Sequenz aus Cyclisierung und Kernbromierung aus dem Carbinol **157** zugänglich sein sollte (Weg **B**). Die dritte entwickelte Route sieht eine Kernbromierung des bereits seitenkettenbromierten Indenofluorens **158** zum tetrabromierten Pendant **152** vor, welches über eine konzertiert verlaufende Cyclisierung und Etherspaltung ebenfalls aus der carbinolischen Spezies **157** aufgebaut werden soll (Weg **C**).



Schema 4.4: Entwickelte Syntheserouten zu den gemischten Indenofluorenen **139**, ausgehend von den carbinolischen Systemen **155** oder **157** ($n = 3, 4, 5$).

Die für die Herstellung der quervernetzbaren Indenofluorene **139** benötigten carbinolischen Spezies **155** und **157** lassen sich dabei retrosynthetisch zunächst auf die Strukturen des Fluorenyl-esters **160** und der Arylhalogenide **161** und **162** zurückführen (Schema 4.5). Der Fluorenyl-ester **160** soll über eine Suzuki-Kupplung aus dem Methyl-2-brombenzoat **163** und der Fluorenylboronsäure **150** hergestellt werden, wohingegen die Boronsäure **150** über eine Alkylierung und daran anschließende Borylierung aus 2-Brom-9*H*-fluoren **164** synthetisch zugänglich ist.

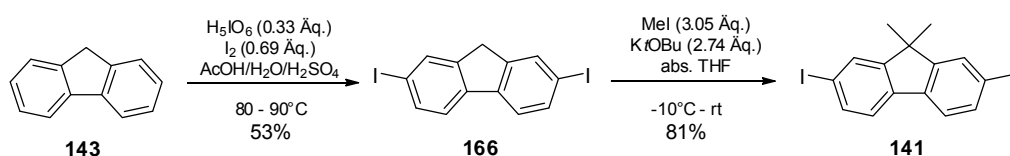


Schema 4.5: Geplante Route zu den Carbinolen **155** und **157** ausgehend von 2-Brom-9*H*-fluoren **164**.

Auf der Grundlage der entwickelten theoretischen Zugangsmöglichkeiten zu den geplanten Zielstrukturen soll nun im Folgenden auf die synthetischen Details, die erzielten Ergebnisse und auftretenden Probleme der einzelnen Routen näher eingegangen und diese kritisch diskutiert werden.

4.2 Lochtransportmaterialien auf Basis aminierter Fluorene

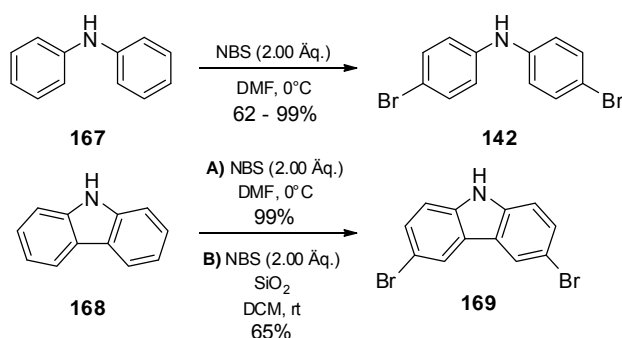
Für die Herstellung der Lochtransportmaterialien werden zunächst die Synthesen zu den, für die Kreuzkupplung benötigten, Edukten beschrieben. Die Synthese von 2,7-Diiod-9,9'-dimethylfluoren **141** beginnt mit der Iodierung von Fluoren **143** unter Verwendung von Periodsäure und elementarem Iod (Schema 4.6).^[157] Dabei konnte das 2,7-Diiodfluoren **166** nach Kristallisation in mittelmäßiger Ausbeute und einer sehr guten Reinheit (99%; die in diesem Kapitel beschriebenen Reinheiten wurden alle mittels analytischer HPLC bestimmt) isoliert werden.



Schema 4.6: Zweistufige Synthese zum 2,7-Diiod,9,9-dimethylfluoren **141**.^[157]

Im nächsten Schritt erfolgte die Alkylierung des 2,7-Diiodfluorens **166** unter Einsatz von Kalium-*tert*-butanolat und Methyljodid zum gewünschten Produkt **141**. Hierbei konnte, erneut nach Kristallisation, eine gute Ausbeute und eine gleichbleibende, sehr guter Reinheit erzielt werden.

Als Reaktionspartner für die C-N-Kreuzkupplung werden halogenierte Amine benötigt, wobei für diese als Edukte das Diphenylamin **167** und Carbazol **168** gewählt wurden (Schema 4.7). Das Bis(4-bromphenyl)amin **142** konnte dabei nach Optimierung der in der Literatur angegebenen Reaktionsbedingungen nach NBS-vermittelten Bromierung in sehr guter Ausbeute und Reinheit (99%) erhalten werden.^[158]

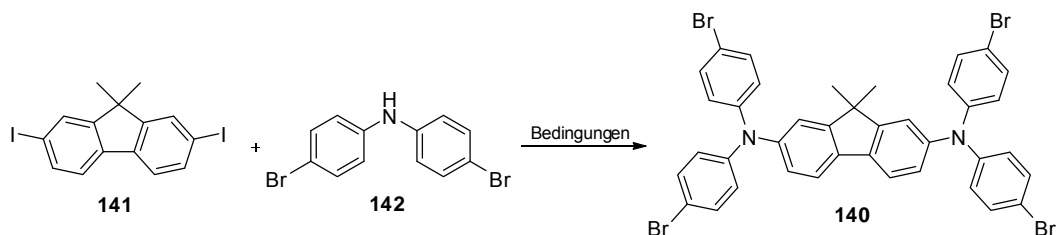


Schema 4.7: Synthesen zu den halogenierten Aminen Bis(4-bromphenyl)amin **142** und 3,6-Dibromcarbazol **169**.^[158-159]

Für die Herstellung des 3,6-Dibromcarbazols **169** wurden zwei verschiedene Bromierungsprotokolle getestet. Neben der für die Herstellung des Bis(4-bromphenyl)amins **142** bereits genutzten Variante wurde auch ein Protokoll unter Verwendung von NBS und Kieselgel eingesetzt.^[159] Beim Vergleich beider Varianten ist zu erkennen, dass die Bromierung ohne Zusatz von Kieselgel die besseren Ergebnisse liefert. Neben einer fast quantitativen Ausbeute wurde hier auch eine sehr gute Reinheit erzielt (98%). Die Ausbeuten sind in der NBS/Kieselgel-Variante erheblich geringer (65%), was auf eine mögliche irreversible Absorption des Produktes **169** auf das Kieselgel zurückzuführen ist. Neben der geringeren Ausbeute sind auch im Chromatogramm dieser Methode mehr Verunreinigungen zu erkennen als in der Variante ohne Kieselgel (Reinheit 97%). Das NBS-Protokoll ist zudem einfacher durchführbar und lässt sich problemlos in der durchzuführenden Dimension hoch skalieren (bis 100 mmol).

Die so hergestellten Edukte sollten daraufhin in C-N-Kreuzkupplungen zu aminierten Fluorenen verknüpft werden, welche die Vorläufer der quervernetzbaaren Lochtransportmaterialien darstellen. Zum Aufbau dieser Systeme ist prinzipiell eine Buchwald-Hartwig- oder eine Ullmann-Kupplung möglich, so dass beide Kupplungen unter Verwendung verschiedener Reaktionsbedingungen für die Synthese der aminierten Fluorene getestet wurden. Unter Buchwald-Hartwig-Bedingungen erfolgt in siedendem Toluol binnen kurzer Zeit die vollständige Umsetzung der Edukte 2,7-Diod-9,9'-dimethylfluoren **141** und Bis(4-bromphenyl)amin **142**, wobei jedoch das Produkt **140** nur in mäßigen Ausbeuten isoliert werden kann (Tab. 4.1, #1).

Tabelle 4.1: Versuche verschiedener C-N-Kupplungen zum *N,N,N,N*-Tetrakis(4-bromphenyl)-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2,7-diamin **140**.



#	Kat. [Äq.]	Lig. ^[a] [Äq.]	Base [Äq.]	t [h]	140 [%]
1	Pd(OAc) ₂ (0.05)	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.11)	NaOtBu (3.04)	22	40
2	CuI (0.11)	1,2-DCH (0.15)	K ₃ PO ₄ (7.16)	168	32
3	CuI (0.24)	1,10-phen (0.41)	KOH (7.72)	125	35 ^[b]
4	CuI (0.24)	1,10-phen (0.42)	KOH (7.96)	150	44 ^[b]
5	CuI (0.24)	1,10-phen (0.41)	KOH (7.97)	168	75 ^[c]

[a] Liganden: P(*o*-Tol)₃ = Tri-*ortho*-tolylphosphin, 1,2-DCH = *trans*-1,2-Diaminocyclohexan, 1,10-phen = 1,10-Phenanthrolin; [b] Einbußen in der Ausbeute sind aufwendigem Reinigungsprozess (sechsmaliges Chromatografieren und anschließendes Kristallisieren) geschuldet; [c] Optimiertes Aufreinigungsprotokoll; Unter Buchwald-Hartwig-Bedingungen durchgeführte Reaktionen wurden in siedendem Toluol durchgeführt und die Ullmann-Kupplungen in Toluol bei 100°C.

Dies ist auf die verstärkte Nebenproduktbildung während der Synthese zurückzuführen, was bereits aus dem Reaktionschromatogramm erkennbar ist (Abb. 4.1a). Mittels flash-säulenchromatographischer Reinigung konnte das gewünschte Produkt **140** vom gebildeten Nebenprodukt **170** getrennt werden. Wie NMR-spektroskopisch und mit Hilfe von massenspektrometrischer Untersuchungen eindeutig belegt werden konnte, handelt es sich dabei um das Addukt der Kupplung zwischen der tetrabromierten Spezies **140** und einer weiteren Einheit Bis(4-bromphenyl)amin **142**. Obwohl die säulenchromatographische Trennung erfolgreich schien, zeigten anschließend davon aufgenommene Chromatogramme der Produkt- und Nebenproduktfraktionen, dass diese keinesfalls hoch rein isoliert werden konnten (Abb. 4.1b). Auch über weitere angeschlossene chromatographische Trennungen oder Kristallisationsprozesse war es nicht möglich, das Produkt **140** und auch das Nebenprodukt **170** vollständig aufzureinigen. Desweiteren konnten die Verunreinigungen mit den zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden nicht aufgeklärt werden.

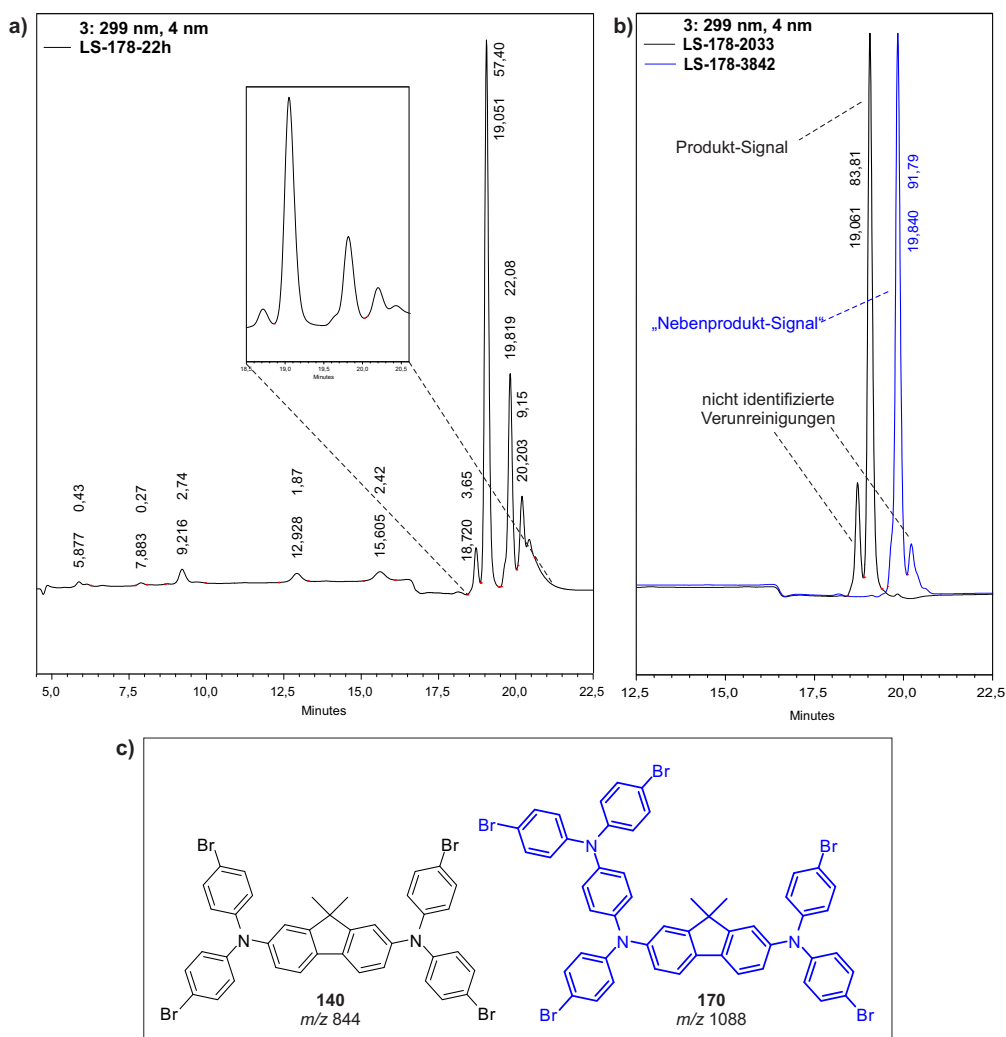


Abbildung 4.1: a) Ausschnitt des *RP*-HPLC-Chromatogramms ($\lambda = 299$ nm) der Buchwald-Hartwig-Kupplung nach vollständigem Umsatz (22 h); b) Ausschnitte der *RP*-HPLC-Chromatogramme ($\lambda = 299$ nm) der isolierten Produkt- und Nebenproduktfraktionen mit Signal-Zuordnung; c) Isolierte Verbindungen **140** und **170**.

Parallel dazu wurde auch die Synthese des vierfach bromierten Diamins **140** unter Ullmann-Bedingungen getestet. Hierbei wurden verschiedene Katalysator-Ligand-Systeme untersucht, wobei sich zeigte, dass die besten Ergebnisse unter Verwendung von 1,10-Phenanthrolin als Ligand und Kaliumhydroxid als Base erzielt werden konnten (Tab. 4.1, #2 und #3). Auffallend für alle durchgeführten Ullmann-Kupplungen ist dabei die erheblich verlängerte Reaktionszeit von bis zu einer Woche, im Vergleich zu entsprechenden Buchwald-Hartwig-Kupplungen. Die Verlängerung der Reaktionszeit ist unter anderem auf die geringere Temperatur der Synthesen (100°C) zurückzuführen, welche gewählt wurde, um die Nebenproduktbildung zu minimieren. Die während der Testreaktionen aufgenommenen Chromatogramme bestätigen den Erfolg dieser Vorgehensweise (Abb. 4.2).

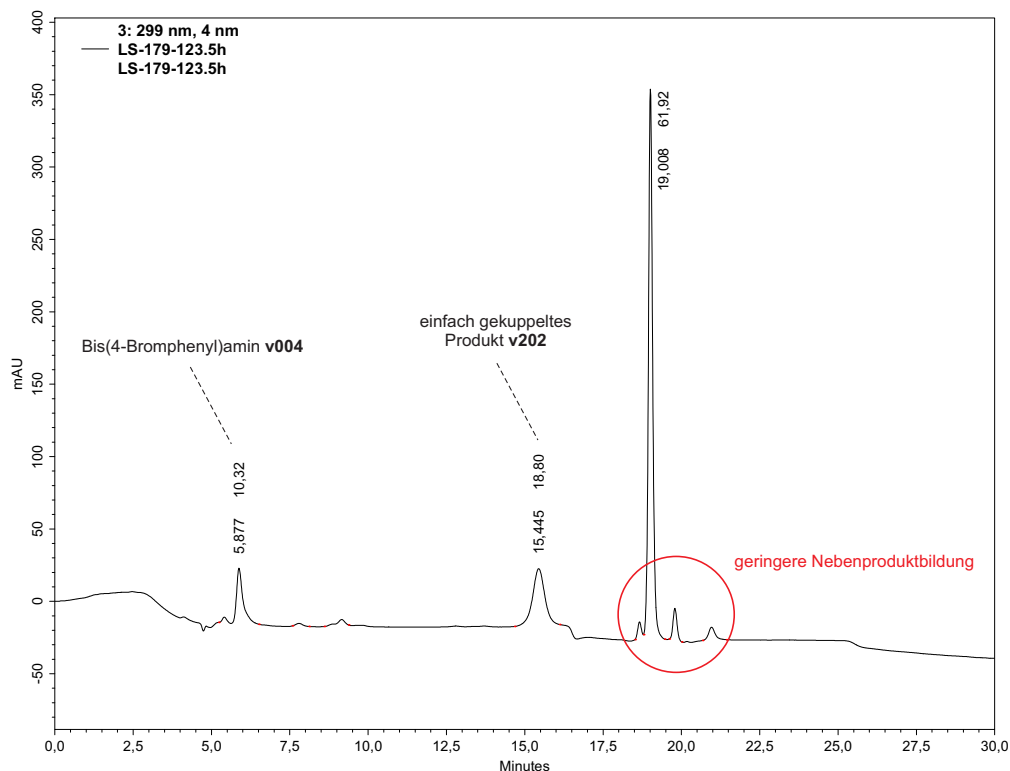


Abbildung 4.2: *RP*-HPLC-Chromatogramm ($\lambda = 299$ nm) einer Ullmann-Kupplung nach 123.5 Stunden mit bedeutend geringerer Nebenproduktbildung als unter Buchwald-Hartwig-Bedingungen (Reaktionsbedingungen siehe Tab. 4.2, #3).

Ogleich die Nebenproduktbildung durch den Wechsel zur Ullmann-Kupplung fast vollständig unterbunden werden konnte, war es zu keiner Zeit möglich, einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Auch die Isolierung des Produktes **140** gestaltete sich schwierig, woraus niedrigere Ausbeuten resultierten (Tab. 4.1, #3 und #4). Die Problematik der Aufreinigung ist unter anderem auf die schlechte Auflösung und Trennleistung über die Säule zurückzuführen. Während der Optimierungsversuche der Reinigung und Isolierung konnte ein Lösungsmittelgemisch (PE/DCM 5:1) ausfindig gemacht werden, mit welchem es möglich ist, das Produktgemisch fraktionierend zu kristallisieren. Dadurch gelang es das Produkt **140** als auch das einfach gekuppelte Nebenprodukt **171** zu isolieren (Abb. 4.3a). Deren Vorliegen wurde mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Untersuchungen bestätigt, wobei die Verbindung **140**, wie aus dem Chromatogramm der entsprechenden Fraktion erkennbar ist, auch über die fraktionierende Kristallisation nicht hoch rein isoliert werden konnte (Abb. 4.3b).

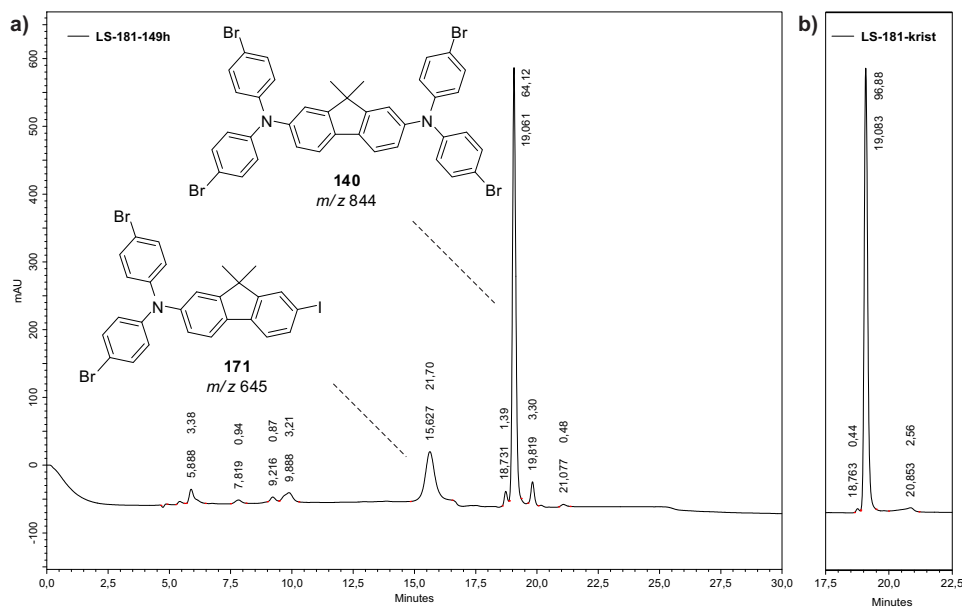


Abbildung 4.3: a) *RP*-HPLC-Chromatogramm ($\lambda = 299$ nm) der Reaktionslösung nach 149 Stunden inklusive der Zuordnung der Hauptsignale; b) Ausschnitt des *RP*-HPLC-Chromatogramms ($\lambda = 299$ nm) der Produktfraktion mit leichten Verunreinigungen bei 18.7 und 20.8 Minuten Retentionszeit.

Unter Verwendung eines ternären Eluentengemisches aus Cyclohexan, Petrolether und Diethylether (1000:998:2) gelang es schließlich das Produkt **140** mittels flash-säulenchromatographischer Trennung in stark verbesserter Ausbeute und gesteigerter Reinheit zu isolieren (Tab. 4.1, #5). Die Substitution der Hälfte des Petrolethers durch Cyclohexan verbessert erheblich die Trennleistung der Säule und neben der Ausbeutesteigerung um 30 bis 40% konnte dadurch auch die Reinheit um weitere drei Prozent gesteigert werden. Anhand des von der Produktfraktion aufgenommenen Chromatogramms ist die verbesserte Aufreinigung deutlich zu erkennen, da die zuvor vorhandenen Verunreinigungen zwischen 18 und 20 Minuten vollständig entfernt werden konnten (Abb. 4.4a). Somit war es möglich, die benötigte Vorstufe **140** über eine Ullmann-Kupplung in guter Ausbeute und Reinheit zu synthetisieren. Zudem gelang es, die Struktur der Verbindung **140** über eine Röntgenstrukturanalyse zu verifizieren (Abb. 4.4b-c). Anzumerken ist, dass sich die Synthese zwar bis in den Multigramm-Maßstab hoch skalieren lässt, die sehr lange Reaktionszeit und der nicht vollständige Umsatz jedoch einen klaren Nachteil darstellen. Dies wird aber durch die fast vollständig unterdrückte Nebenproduktbildung relativiert.

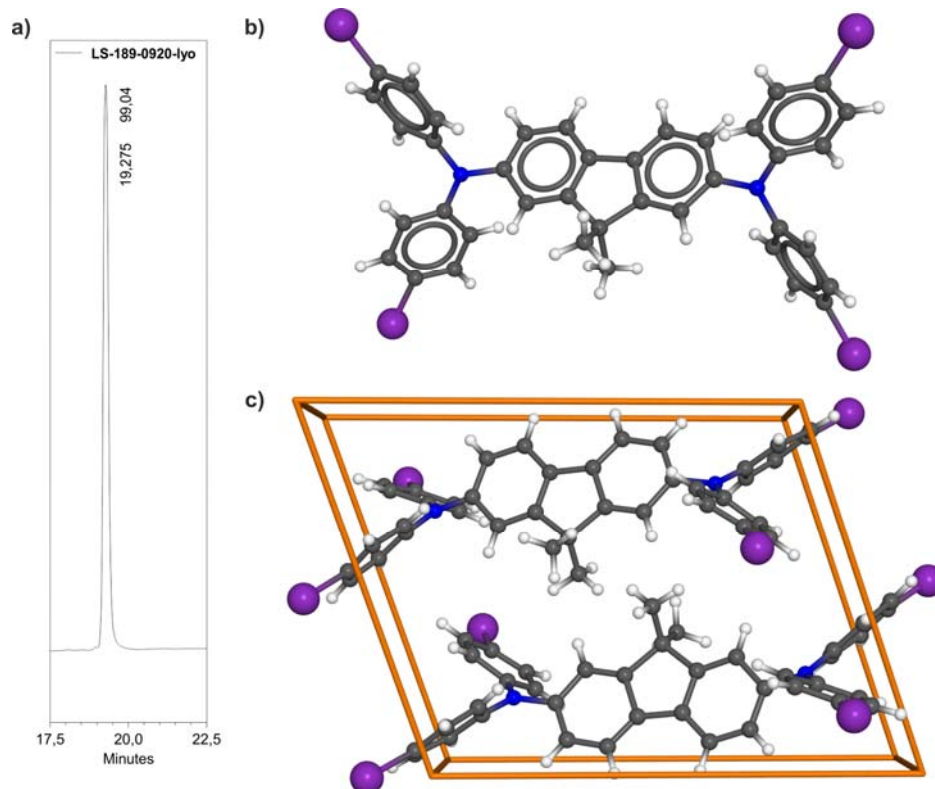
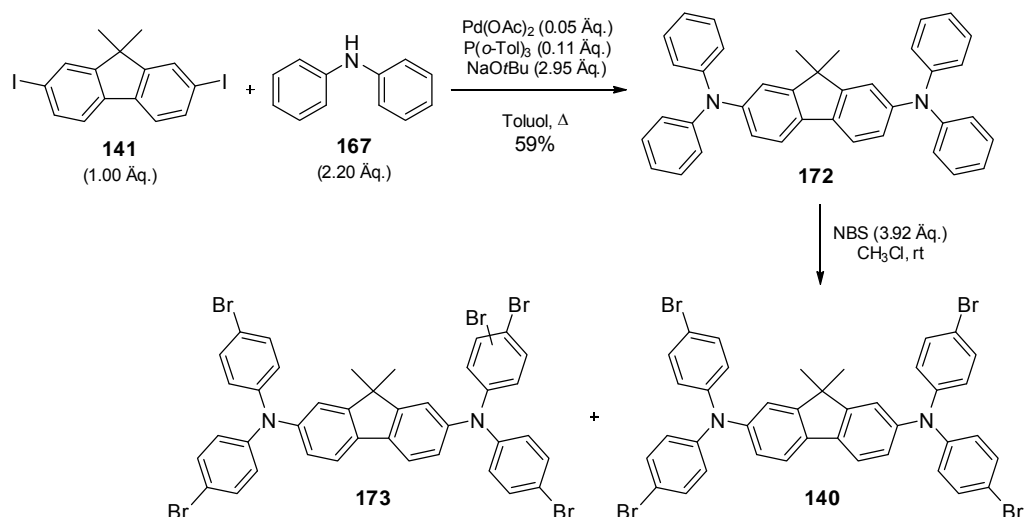


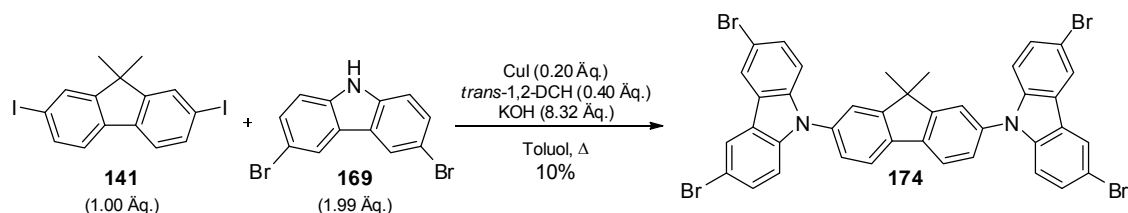
Abbildung 4.4: a) Ausschnitt des Chromatogramms der isolierten Produktfraktion; b) Röntgenstruktur des *N,N,N,N*-Tetrakis(4-bromphenyl)-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2,7-diamins **140** (oben); c) Zwei Formeleinheiten der Punktgruppe *P*-1 in einer Elementarzelle (grau: C-Atome, weiß: H-Atome, blau: N-Atome, lila: Br-Atome).

In einem weiteren Versuch sollte die Reihenfolge der Syntheseschritte umgekehrt werden, um zu testen, ob damit ein schnellerer und einfacherer Zugang zum Produkt **140** erschlossen werden kann. So wurde zunächst unter Buchwald-Hartwig-Bedingungen das diiodierte Fluoren **141** mit Diphenylamin **167** umgesetzt, wobei das aminierte Fluoren **172** in moderater Ausbeute isoliert werden konnte (Schema 4.8). Dessen anschließende Bromierung wurde unter Verwendung von *N*-Bromsuccinimid in Chloroform durchgeführt, wobei nach flash-säulenchromatographischer Reinigung mutmaßlich das Produkt **140** isoliert werden konnte. Die Charakterisierung mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Untersuchungen zeigte jedoch, dass zu einem kleinen Teil auch eine fünffach bromierte Spezies (m/z 924) **173** in der Produktfraktion enthalten war. Da sich das Nebenprodukt **173** aufgrund der zu geringen R_F -Differenz nicht abtrennen ließ, wurde diese Route nicht weiter verfolgt.



Schema 4.8: Alternativer Zugang zum Produkt **140** über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung und anschließende Bromierung des Zwischenproduktes **172**.

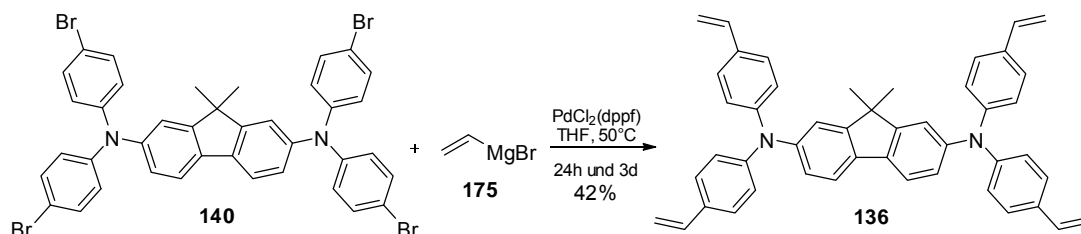
Im Zuge der Untersuchungen der C-N-Kupplungen wurde desweiteren versucht, dass carbazolische substituierte Fluoren **174** über eine Ullmann-Reaktion aufzubauen (Schema 4.9). Auch in diesem Fall konnte trotz sehr langer Reaktionszeit kein vollständiger Umsatz erzielt werden. Nach flash-säulenchromatographischer Reinigung und Kristallisation kann das Produkt nur in sehr geringer Ausbeute (10%) isoliert werden.



Schema 4.9: Ullmann-Kupplung zum (9,9-Dimethyl-9*H*-fluoren-2,7-diyl)bis(3,6-dibrom-9*H*-carbazol) **174** (1,2-DCH = *trans*-1,2-Diaminocyclohexan).

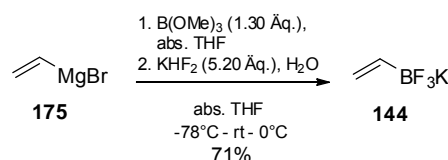
Bei der chromatographischen Aufreinigung zeigte sich zudem, dass das gewünschte Produkt **174** auf diesem Weg nur in relativ geringer Reinheit erhalten werden konnte (80%) und es zu jeweils zehn Prozent noch mit den entsprechenden monosubstituierten und übersubstituierten Nebenprodukten verunreinigt war. Aufgrund der beschriebenen Nachteile wie Reaktionszeit, Ausbeute und Reinheit wurde die Synthese der carbazolisch substituierten Fluorene ebenfalls nicht weiter verfolgt.

Die vierfach bromierte Spezies **140** sollte daraufhin unter Kreuzkupplungsbedingungen zum vinylierten, aminierten Fluoren **136** umgesetzt werden. In zwei ersten Versuchen der Synthese wurde das Tetrabromid **140** mit Vinymagnesiumbromid **175** zunächst unter Kumada-Bedingungen umgesetzt (Schema 4.10). Hierbei konnte bereits nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden das Produkt **136** isoliert werden, allerdings nur in mäßiger Ausbeute und unzureichender Reinheit. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage führte zu keinen besseren Ergebnissen. Vielmehr wurde ein schwer löslicher, rotbrauner Feststoff als Rohprodukt erhalten, welcher wahrscheinlich bereits quervernetzte Anteile enthält und somit keiner weiteren Analytik unterzogen werden konnte. Aufgrund dieser Tatsache wurde diese Vorgehensweise nicht weiter verfolgt.



Schema 4.10: Synthese des *N,N,N,N*-Tetrakis(4-vinylphenyl)-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2,7-diamins **136** unter Kumada-Bedingungen.

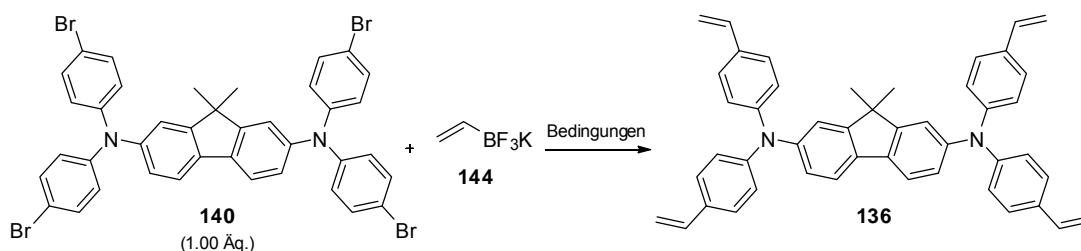
Für die Realisierung der letzten Stufe zu den quervernetzbaaren Lochleitern auf Basis aminierter Fluorene, wurde weiterhin Kaliumvinyltrifluorborat **144** als Kupplungskomponente zur Einführung der benötigten aromatischen Vinylgruppen hergestellt. Nach Literaturprotokoll wurde Vinylmagnesiumbromid **175** zunächst mit Trimethylborat in den entsprechenden Ester überführt (Schema 4.11).^[160] Dieser konnte anschließend durch Zugabe von Kaliumhydrogendifluorid und Wasser zum gewünschten Produkt **144** umgesetzt werden, wobei bei variabler Ansatzdimension stets gute Ausbeuten und Reinheiten erzielt werden.



Schema 4.11: Synthese von Kaliumvinyltrifluorborat **144**.^[160]

Im Folgenden wurden damit Kupplungsversuche unter Suzuki-Bedingungen durchgeführt, wobei der Einfluss verschiedener Katalysator-Ligand-Systeme und Basen untersucht wurde. In einer Variante wurde Palladium auf Aktivkohle als Katalysator und das zuvor hergestellte Kaliumvinyltrifluorborat **144** eingesetzt, wobei jedoch keinerlei Umsatz detektiert werden konnte (Tab. 4.2, #1). Die Reisolierung der Edukte war hier ebenfalls problematisch, da das als Lösungsmittel verwendete *N*-Methyl-2-pyrrolidon nur schwer wieder zu entfernen war. Auch die Verwendung von Palladiumchlorid und Triphenylphosphan als Katalysator-Ligand-System in der Suzuki-Kupplung stellte sich als nicht erfolgreich heraus (Tab. 4.2, #2). Obwohl hier ein vollständiger Umsatz der Edukte **140** und **144** im Reaktions-Chromatogramm erkennbar war, ließ sich das gewünschte Produkt **136** nicht in der gewünschten Reinheit isolieren.

Tabelle 4.2: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Suzuki-Kupplungen zum vinylierten Lochleiter **136**.



#	144 [Äq.]	Base [Äq.]	Kat. [Äq.]	Ligand [Äq.]	t [h]	136 [%]
1	4.53	NaOAc (8.12)	Pd/C (0.08)	-	22.5	_[a]
2	4.51	Cs ₂ CO ₃ (3.97)	PdCl ₂ (0.07)	PPh ₃ (0.18)	24	_[b]
3	7.00	Cs ₂ CO ₃ (7.06)	Pd(OAc) ₂ (0.10)	PPh ₃ (0.31)	24.5	12
4	8.04	Cs ₂ CO ₃ (8.04)	Pd(OAc) ₂ (0.11)	PPh ₃ (0.32)	19.5	41

[a] Kein Umsatz detektierbar, Synthese in einer NMP/Wasser-Mischung durchgeführt; [b] Nur Mischfraktionen isolierbar, die nicht weiter getrennt werden können.

Zeitgleich wurde das von MOLANDER et al.^[161] entwickelte Protokoll zur Vinylierung unter Einsatz von Palladiumacetat und Triphenylphosphan getestet (Tab. 4.2, #3 und #4). Die erste Synthese unter diesen Reaktionsbedingungen wies bereits nach 24 Stunden einen vollständigen Umsatz auf. Da das vinylierte Produkt **136** in hochkonzentrierten Lösungen und/oder Filmen unter Licht- und Wärmeeinfluss zur Polymerisation und Quervernetzung

neigt, war in der Aufarbeitung entsprechende Vorsicht geboten. Trotz entsprechender Handhabung des Rohproduktes kam es während der säulenchromatographischen Trennung bei diesem ersten Versuch zur Quervernetzung des Rohproduktes auf der Säule, so dass nur 904 mg (12%) des sauberen vinylierten Lochleiters **136** isoliert werden konnten (Tab. 4.2, #3). In einem zweiten Ansatz unter Molander-Bedingungen - wobei sorgfältig darauf geachtet wurde unter Licht- und Wärmeausschluss zu arbeiten, um eine Quervernetzung zu unterbinden - konnte das entsprechende Produkt **136** in erheblich gesteigerter Ausbeute und verbesserter Reinheit erhalten werden, wobei dessen Vorliegen mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Untersuchungen verifiziert wurde (Tab. 4.2, #4). Die verbesserte Reinheit wird beim Vergleich der Chromatogramme der aus der Chromatographie isolierten Fraktionen deutlich. Sind für den vorher beschriebenen Versuch noch zwei Verunreinigungen im Bereich von zwei bis fünf Prozent zu erkennen, so konnte im zweiten Ansatz unter Molander-Bedingungen die Verunreinigung bei 20.8 Minuten vollständig abgetrennt und die bei 18.4 Minuten um die Hälfte reduziert werden, was für das Produkt **136** einer Steigerung der Reinheit um sechs Prozent zur Folge hatte (Abb. 4.5a und b).

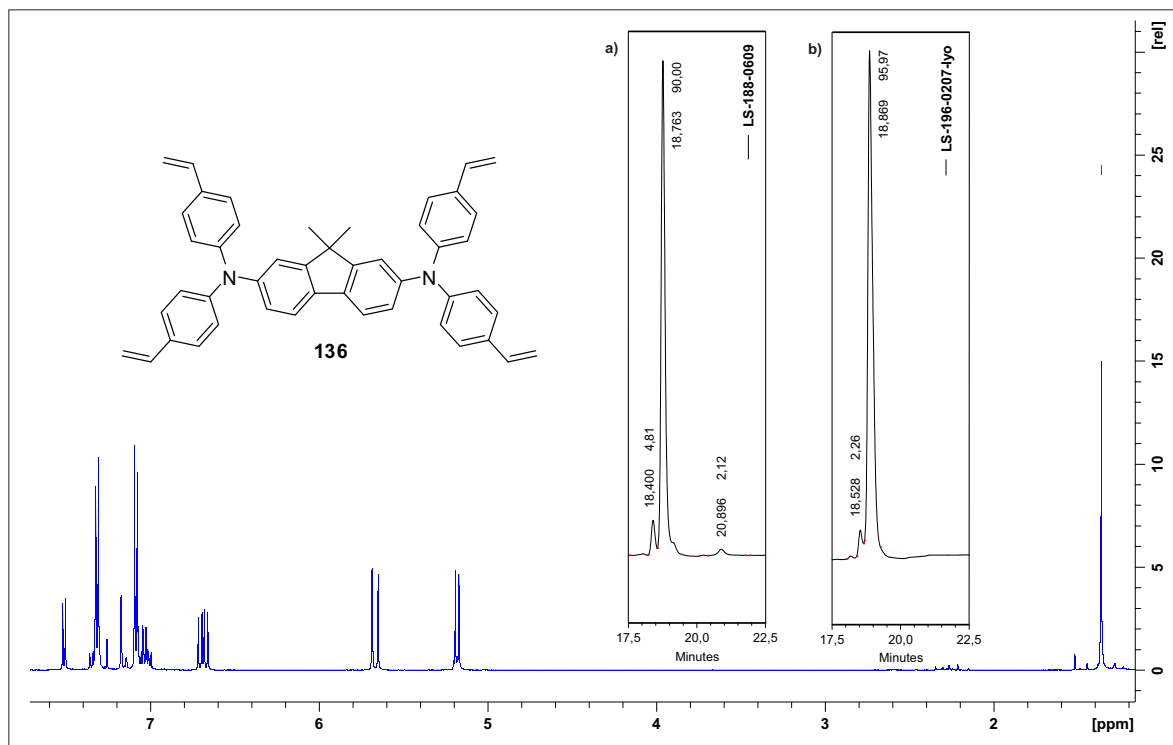


Abbildung 4.5: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 500 MHz, 300K) des Produktes **136** mit den Ausschnitten der *RP*-HPLC-Chromatogramme ($\lambda = 299$ nm) der Säulfractionen nach a) dem ersten Versuch und b) dem zweiten Versuch des von MOLANDER et al.^[161] entwickelten Vinylierungsprotokolls.

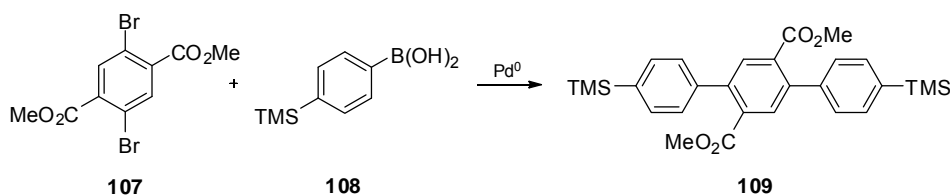
Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurde in weitergehenden Untersuchungen die Glasübergangstemperatur des vinylierten Lochleiters **136** zu $T_g = 70^\circ\text{C}$ bestimmt, was für die Anwendung im Device prinzipiell einen zu kleinen Wert darstellt. Da es sich bei **136** jedoch nur um ein Testsystem für Untersuchungen der filmbildenden Eigenschaften und der Quervernetzung handeln sollte, stellt dies kein Ausschlusskriterium für dessen weitere Verwendung dar. Auch die Energien der Grenzorbitale des Produktes **136** konnten über Cyclovoltammetrie bestimmt werden, wobei für das HOMO ein Wert von -4.99 eV und für das LUMO ein Wert von -1.86 eV ermittelt wurde. Die anschließenden Untersuchungen zur Vernetzbarkeit zeigen sowohl bei 180°C als auch bei 220°C eine rasche und vollständige Quervernetzung. Die so erhaltenen Schichten weisen jedoch Rissbildungen auf, was auf die vier Vernetzungseinheiten und den damit verbundenen hohen Quervernetzungsgrad zurückzuführen sein könnte. Auch die erhaltenen Lochtransporteigenschaften der Verbindung **136** waren schlechter im Vergleich zu weniger vinylich-substituierten aminierten Fluorenen. Eine Verbesserung der Lochtransporteigenschaften in aminierten Fluorenen ist mit abnehmender Anzahl der Vinylgruppen zu erzielen, wobei auch das Substitutionsmuster – ob *meta* oder *para* – einen weiteren Faktor darstellt. Dieser Sachverhalt konnte anhand der im Arbeitskreis parallel durchgeführten Studien an ähnlichen Verbindungen festgestellt werden.

4.3 Emittermaterialien

In diesem Kapitel sollen die synthetischen Zugänge und die dabei erhaltenen Ergebnisse zu den vernetzbaren und nicht-vernetzbaaren, Indenofluoren-basierten Zielstrukturen vorgestellt und diskutiert werden.

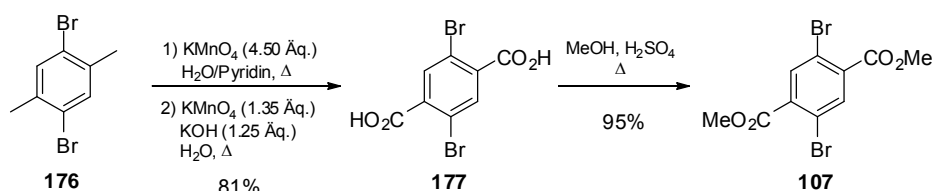
4.3.1 Symmetrische Indenofluorene

Für den Zugang zu den symmetrischen Tetraarylindenofluorenen musste zunächst die, für alle Verbindungen dieses Typs benötigte, Schlüsselkomponente, das Terphenyl **109**, hergestellt werden. Das sollte nach dem Protokoll von JACOB et al.^[134] über eine Suzuki-Kupplung aus den Edukten Dimethyl-2,5-dibromterephthalat **107** und 4-Trimethylsilylphenylboronsäure **108** erfolgen (Schema 4.12).



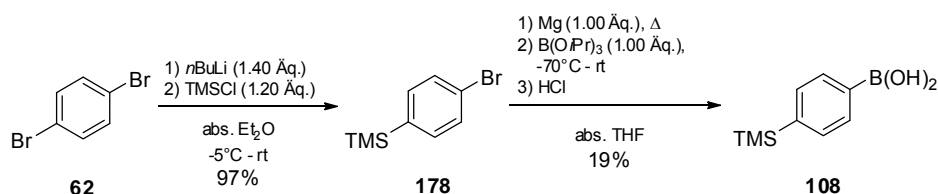
Schema 4.12: Geplante Synthese zum Terphenyl **109** nach JACOB et al.^[134]

Das Terephthalat **107** kann dabei über eine zweistufige Sequenz aus 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol **176** aufgebaut werden. Beginnend mit einer Permanganat-vermittelten Oxidation wird das Xylol **176** in die 2,5-Dibromterephthalsäure **177** überführt, welche anschließend einfach unter Einsatz von Methanol und katalytischen Mengen Schwefelsäure zum Terephthalat **107** umgesetzt werden kann (Schema 4.13). Beide Stufen laufen mit guten bis sehr guten Ausbeuten und lassen sich zudem ohne Probleme in den Multigramm-Maßstab hoch skalieren. Lediglich die Synthese der Terephthalsäure **177** gestaltet sich in Durchführung und Aufreinigung durch das gewählte Oxidationsmittel Kaliumpermanganat etwas aufwendiger. Dies wurde jedoch zugunsten der geringeren Toxizität im Vergleich zu entsprechenden Oxidationen mit Chrom(III)- oder Chrom(VI)-verbindungen bewusst in Kauf genommen.



Schema 4.13: Zweistufige Syntheseroute zum Terephthalat **107**.

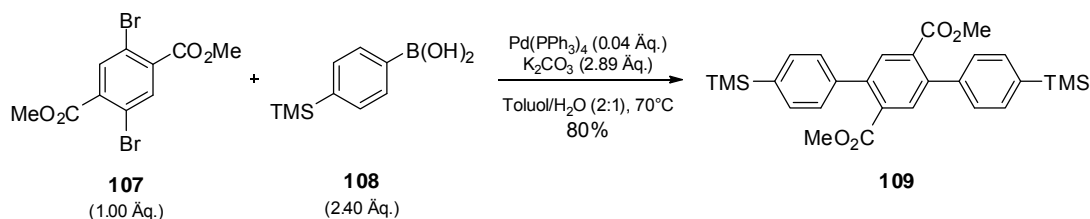
Des weiteren wurde für die Herstellung der benötigten Boronsäure **108** zunächst das 1,4-Dibrombenzol **62** unter Verwendung von *n*-Butyllithium und Chlortrimethylsilan einfach silyliert (Schema 4.14) und das erhaltene 4-Trimethylsilylbrombenzol **178** im Anschluss in das entsprechende Grignard-Reagenz überführt, mit Triisopropylborat abgefangen und mittels saurer Aufarbeitung in das gewünschte Produkt **108** überführt.



Schema 4.14: Synthese zur 4-Trimethylsilylphenylboronsäure **108** ausgehend von 1,4-Dibrombenzol **62**.

Während die Silylierung mit sehr guter Ausbeute durchführbar ist, wird in der Folgestufe ein dramatischer Einbruch der isolierten Ausbeute beobachtet. Dies ist zum einen auf die hohe Konzentration der Reaktionslösung zurückzuführen, welche bei Zugabe des Borats unter den angegebenen Bedingungen aushärtet und nicht mehr gut rührbar ist, weshalb kein vollständiger Umsatz erzielt werden kann. Zum anderen ist das zur Kristallisation in der Literatur^[162] verwendete *n*-Hexan kein besonders geeignetes Lösungsmittel für das Produkt **108**, wodurch weitere Verluste zu verzeichnen sind. Beide Faktoren gilt es bezüglich einer Ausbeutesteigerung zu optimieren.

Mit den beiden Komponenten **107** und **108** konnte nun im Folgenden die Suzuki-Kupplung zur Schlüsselverbindung **109** durchgeführt werden (Schema 4.15). Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen konnte das Produkt nach flash-säulenchromatographischer Reinigung in guter Ausbeute isoliert werden.



Schema 4.15: Reaktionsbedingungen der Suzuki-Kupplung zum Terphenyl **109**.

4.3.1.1 Nicht vernetzbare Monomere

Um für spätere Untersuchungen auch Copolymere herstellen zu können, sollten außerdem nicht-quervernetzbar Monomere synthetisiert werden. Hierbei wurden die Tetraarylindenofluorene vom Typ **137b/c** gewählt (Abb. 4.6), welche von JACOB et al.^[134] bereits publiziert wurden.

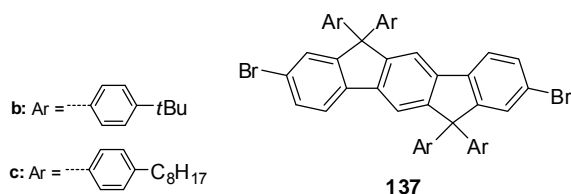
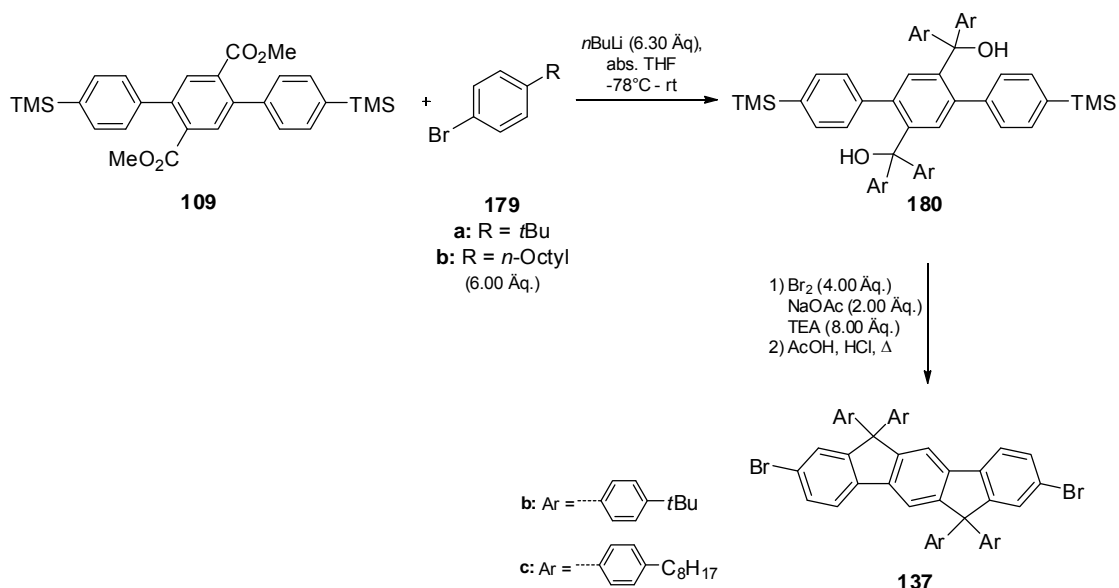


Abbildung 4.6: Von JACOB et al. publizierte nicht vernetzbare Monomere vom Typ **137b/c**.^[134]

Ausgehend von dem bereits synthetisierten Terphenyl **109** wurde dieses im ersten Schritt mit der lithiierten Spezies der entsprechenden Aromaten **179** zu den biscarbinolischen Systemen **180** umgesetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde weiterhin den Bedingungen einer desilylierenden Bromierung und anschließender Cyclisierung zu den Produkten **137b** und **137c** unterworfen (Schema 4.16). Sowohl die Umsetzung mit 4-*tert*-Butyl-brombenzol **179a** als auch mit 4-Octyl-brombenzol **179b** zur entsprechenden biscarbinolischen Spezies **180** gelang dabei nur in schlechter Ausbeute und Reinheit.



Schema 4.16: Synthesesequenz zu den nicht vernetzbaren Monomeren vom Typ **137b/c** nach JACOB et al.^[134]

Das Vorliegen der jeweiligen Produkte **180** wurde mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Untersuchungen zweifelsfrei bestätigt (Abb. 4.7). Die biscarbinolischen Systeme **180** lassen sich anhand der Anwesenheit des carbinolischen quartären Kohlenstoff-Signals bei $\delta = 83.2110$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum detektieren und zuordnen, wie am Beispiel des octylsubstituierten Biscarbinols **180b** gezeigt.

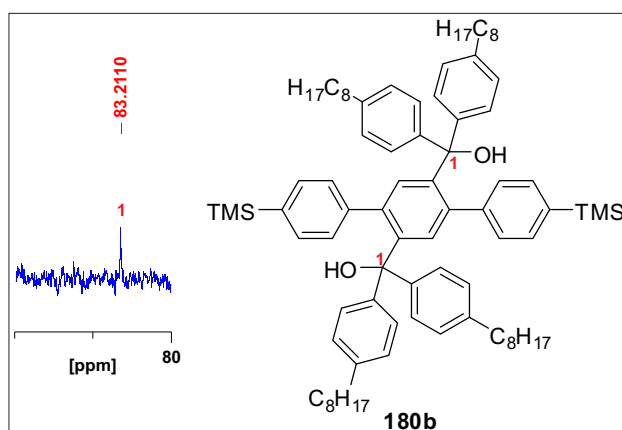


Abbildung 4.7: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums und Nachweis der carbinolischen Kohlenstoffatome am Beispiel der 4-Octylbenzol-substituierten Zwischenstufe **180b**.

Da sich die erhaltenen Rohprodukte jedoch nicht wie in der Literatur beschrieben aufreinigen ließen, wurden sie als solche in der folgenden Bromierungs-Cyclisierungs-Sequenz eingesetzt. Die desilylierende Bromierung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft, wobei die Abwesenheit des charakteristischen Signals der Trimethylsilyl-Gruppen im Spektrum die Vollständigkeit der Umsetzung bestätigte. Der anschließende sauer-katalysierte Ringschluss verlief ebenfalls erfolgreich, was bereits anhand NMR-spektroskopischer als auch massenspektrometrischer Untersuchungen der Rohprodukte verifiziert werden konnte (Abb. 4.8). In beiden Fällen wurden die Rohmischungen einer flash-säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen. Das 4-*tert.*-Butylbenzol substituierte Indenofluoren **137b** konnte dabei nur in geringer Ausbeute (19%) als farbloser Feststoff isoliert werden, wobei die anschließende $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung und auch das HPLC-Chromatogramm zeigten, dass noch etwa fünf Prozent Verunreinigungen im Produkt enthalten sind (Abb. 4.8a). Dramatischer stellte sich die Situation im Falle des 4-Octylbenzol substituierten Indenofluorens **137c** dar, welches nach der Aufreinigung in vermeintlich moderater Ausbeute (59%) als farbloses Öl isoliert werden konnte. Die Reinheitsüberprüfung mittels HPLC zeigte dabei, dass bis zu zehn Spezies (im Bereich von einem bis achtzehn Prozent) die Produktfraktion verunreinigen, so dass davon ausgegangen werden muss, dass über die Säule keine ausreichende Aufreinigung stattgefunden hat (Abb. 4.8b). Somit war es nicht möglich die literaturbekannten, nicht vernetzbaren Monomere **137b** und **137c** in ähnlicher Ausbeute und Reinheit zu isolieren wie in der Literatur beschrieben.

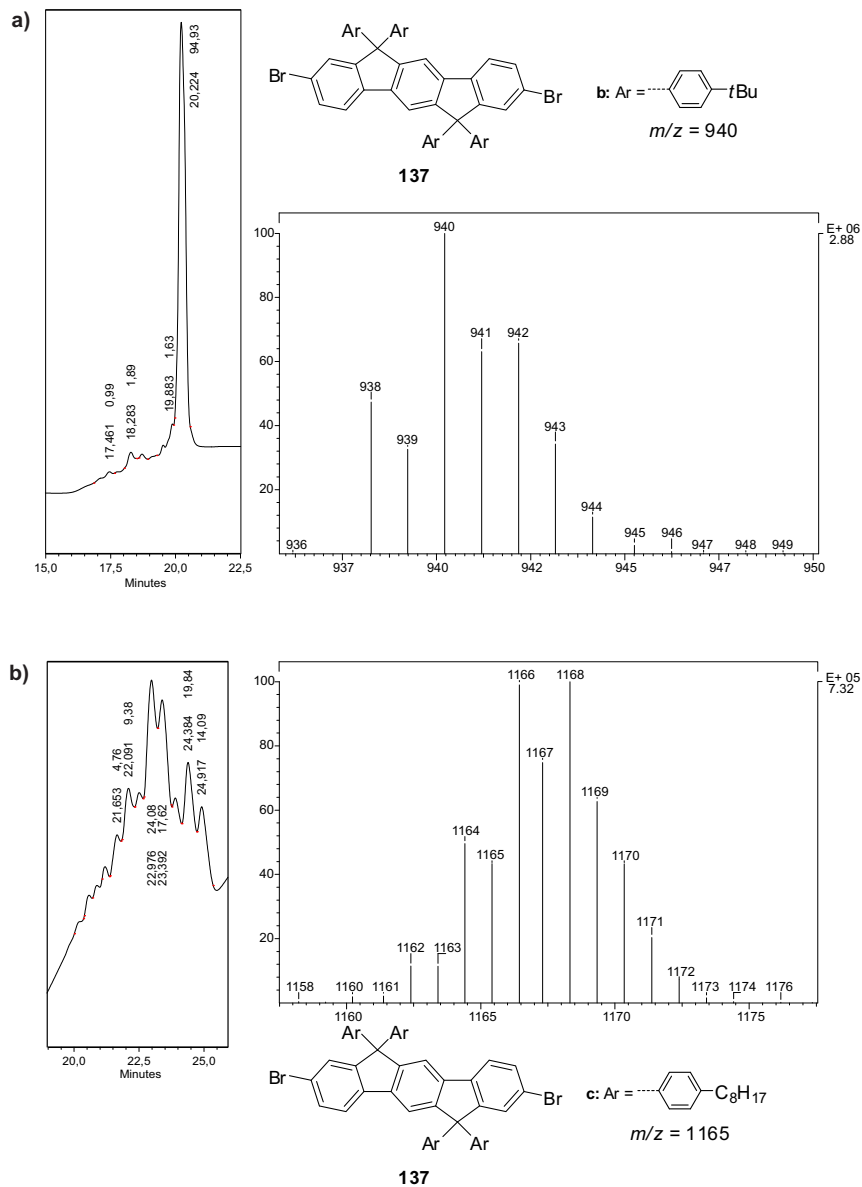
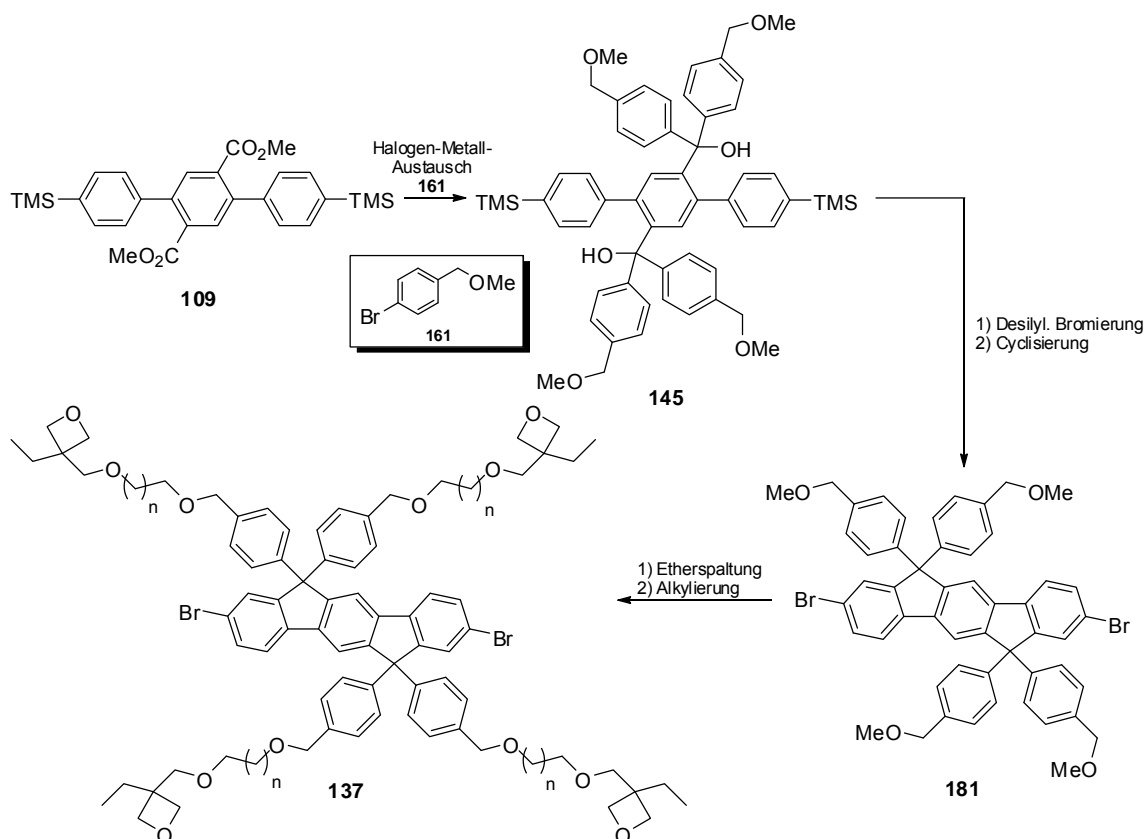


Abbildung 4.8: Nicht-Basislinien-korrigierte *RP*-HPLC-Chromatogramme ($\lambda = 299$ nm) der nach der flash-säulenchromatographischen Trennung isolierten Produktfraktionen für das a) 4-*tert.*-Butylbenzol substituierte Indenofluoren **137b** und das b) 4-Octylbenzol substituierte Indenofluoren **137c**; die Spreizungen zeigen jeweils das Isotopenmuster des aus den EI-Untersuchungen ermittelten Molekülionenpeaks.

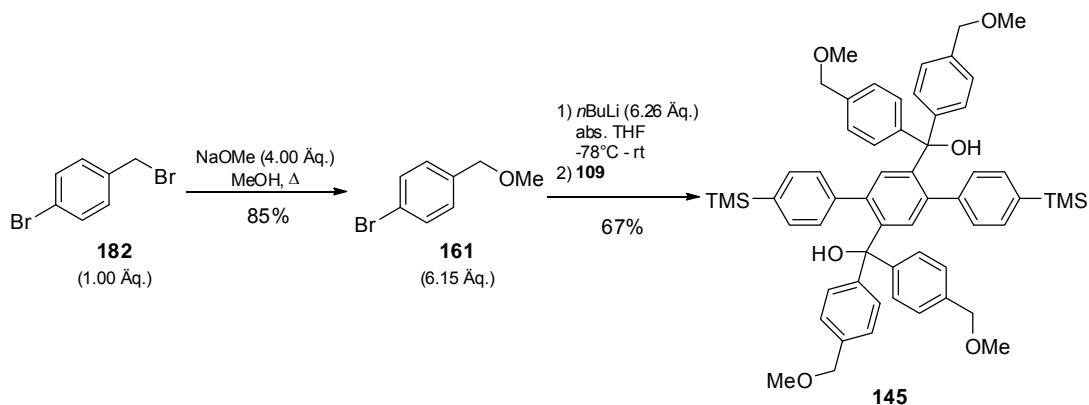
4.3.1.2 Quervernetzbares Tetraarylindenofluorene

Ausgehend von der bereits synthetisierten Schlüsselverbindung **109** sollten weiterhin die quervernetzbaren Tetraarylindenofluorene vom Typ **137** hergestellt werden (Schema 4.17). Dabei ähnelt das Vorgehen der bereits im vorherigen Abschnitt beschriebenen Route der nicht-vernetzbaren Pendants.



Schema 4.17: Synthesepfad zu den quervernetzbaren Tetraarylindenofluoren vom Typ **137a** ($n = 3,4,5$).

Beginnend mit einer Arylierung des Terphenyls **109** sollte in der ersten Stufe erneut eine bis-carbinolische Spezies **145** hergestellt werden. Diese soll im Folgenden wieder unter den Bedingungen der desilylierenden Bromierung, gefolgt von einer Cyclisierung zum Methoxy-substituierten Indenofluoren **181** umgesetzt werden. Um hierin nun die Quervernetzungseinheiten anbringen zu können, sollte in der Seitenkette des Indenofluorens der Ether gespalten und anschließend unter den Bedingungen einer nucleophilen Substitution die Produkte vom Typ **137a** aufgebaut werden. Zum Auftakt der Route wurde ausgehend von 4-Brombenzylbromid **182** unter Verwendung von Natriummethanolat in Methanol der 4-Brombenzylmethylether **161** synthetisiert (Schema 4.18).



Schema 4.18: Synthese von 4-Brombenzylmethylether **161** und dessen anschließende Umsetzung mit dem Terphenyl **109** zum Biscarbinol **145**.

Danach wurde die lithiierte Spezies des Ethers **161** mit dem Terphenyl **109** umgesetzt, wobei nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung das Produkt **145** in guter Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden konnte. Das Vorliegen des Produktes konnte dabei mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Untersuchungen (m/z 914) zweifelsfrei bestätigt werden (Abb. 4.9).

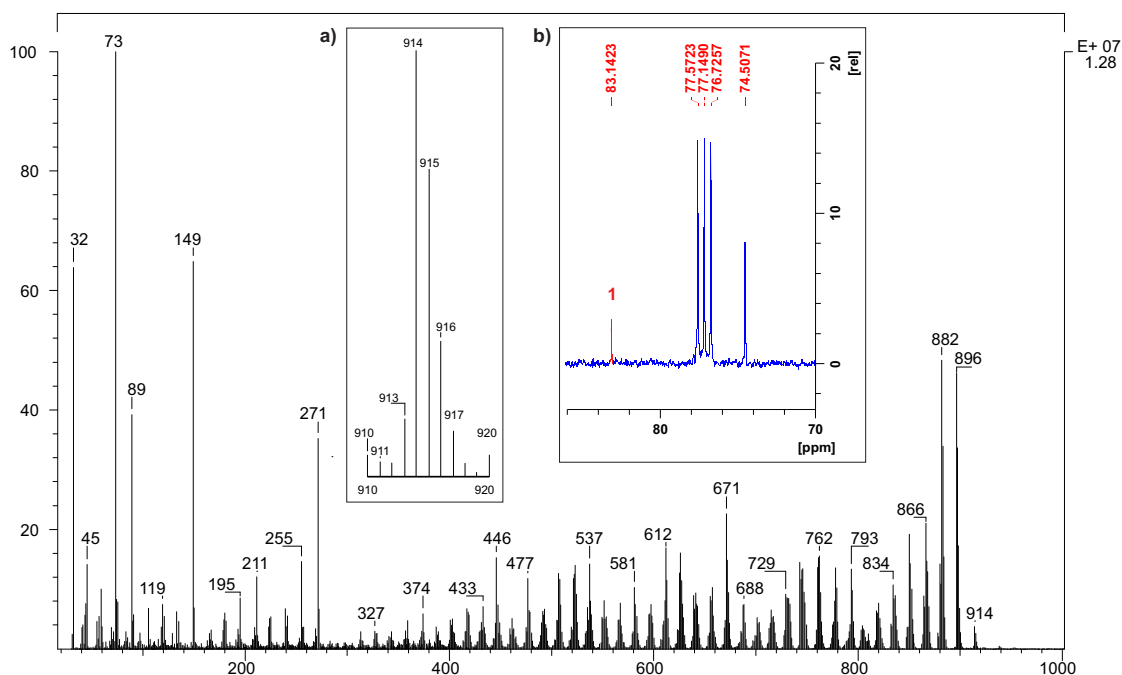


Abbildung 4.9: Experimentelles EI-Spektrum des Biscarbinols **145** mit a) der Spreizung des Molekülionenpeaks und b) des relevanten ^{13}C -NMR-Ausschnittes zur Verifizierung der carbinolischen Kohlenstoffatome (1, rot hervorgehoben).

Auch hier wird das Vorliegen des biscarbinolische Systems **145** durch die charakteristische chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert und mittels des aus der massenspektrometrischen Untersuchung erhaltenen Molekülionenpeaks bestätigt.

Das Biscarbinol **145** wurde weiterhin desilylierend bromiert, wobei der Reaktionsfortschritt ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt wurde (Abb. 4.10). Ein vollständiger Umsatz zum bromierten Terphenyl **183** wurde bereits nach 30 Minuten erzielt, was am Verschwinden des Protonensignals der beiden Trimethylsilylgruppen im Spektrum verifiziert werden konnte.

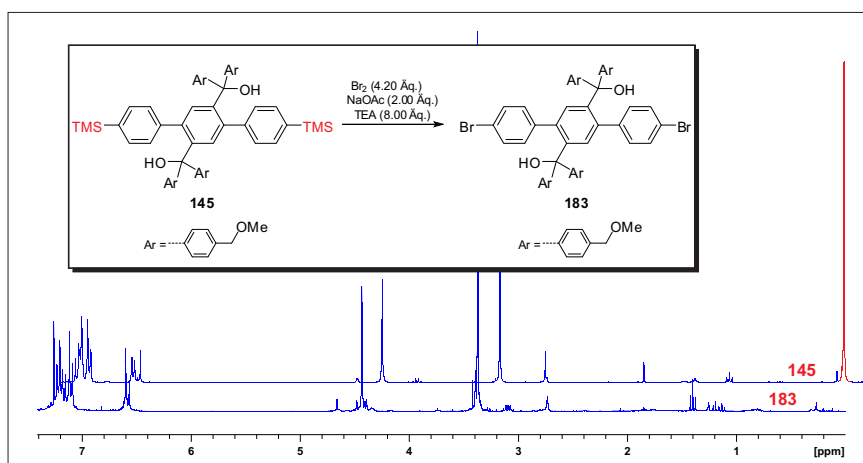
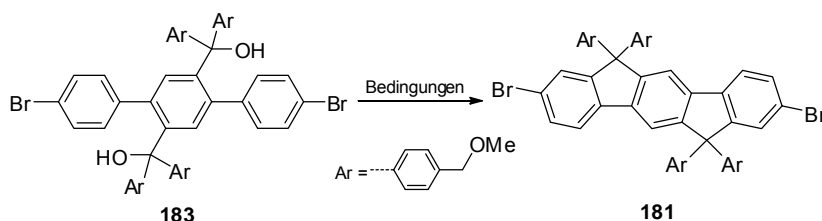


Abbildung 4.10: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , 300 MHz, 300K) des Biscarbinols **145** und der Rohmischung des erwarteten Produktes **183**; die Vollständigkeit der Umsetzung wird durch das Verschwinden des TMS-Protonensignals (rot) bestätigt.

Das so erhaltene Rohprodukt **183** sollte nun unter den Bedingungen einer sauer-katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung zum Indenofluoren **181** cyclisiert werden. Im ersten Versuch wurde die Cyclisierung mittels essigsaurer Schwefelsäure durchgeführt. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten den Erfolg der Umsetzung, zeigten aber auch bereits in der Rohmischung oxidierte Nebenprodukte (Tab. 4.3, #1) - deren Vorliegen kann anhand des Signals für aldehydische Protonen bei $\delta = 9 - 10$ ppm verifiziert werden-, welche sich auch flash-säulenchromatographisch nicht abtrennen ließen.

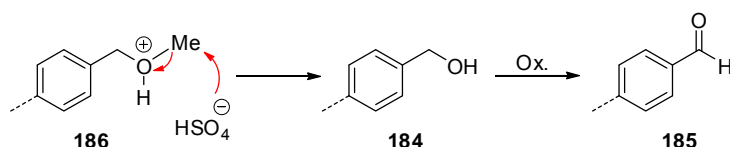
Tabelle 4.3: Durchgeführte Untersuchungen zur Synthese des 2.8-Dibrom-6,6,12,12-tetrakis(4-(methoxymethyl)phenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorens **181**.



#	Reagenz	T [°C]	t [h]	181 [%]
1	AcOH/H ₂ SO ₄	90	3.5	_[b]
2	AcOH/HCl	90	3	_[b]
3 ^[a]	BF ₃ *Et ₂ O	RT	3	_[b]

[a] Unter Schutzgas und unter Verwendung von abs. DCM durchgeführte Synthese; [b] nur Produktgemische isolierbar.

Die Bildung der aldehydischen Nebenprodukte kann dabei auf die verwendete Schwefelsäure zurückgeführt werden. In einer sauren Etherspaltung werden in der Seitenkette des Indenofluorens zunächst die Alkohole **184** freigesetzt und die oxidationsempfindlichen, benzylicischen Positionen anschließend in die entsprechenden Aldehyde **185** überführt (Schema 4.19).



Schema 4.19: Saure Etherspaltung in der Seitenkette des Indenofluorens **181**.

Um diese Problematik im Folgenden zu umgehen, wurde die Schwefelsäure durch Salzsäure ersetzt und erneut die Cyclisierung zum Indenofluorene **181** getestet (Tab. 4.3, #2). Doch auch unter diesen Bedingungen konnte nur ein untrennbares Gemisch aus dem Produkt und aldehydischen Nebenprodukten isoliert werden. In der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung zeigt sich beim Vergleich der Rohspektren des bromierten Terphenyls **183** und des Tetraarylindenofluorens **181**, dass im Zuge der desilylierende Bromierung kaum aldehydische Nebenprodukte gebildet werden, sondern diese erst auf der Stufe der Cyclisierung in größerem Maße entstehen (Abb. 4.11).

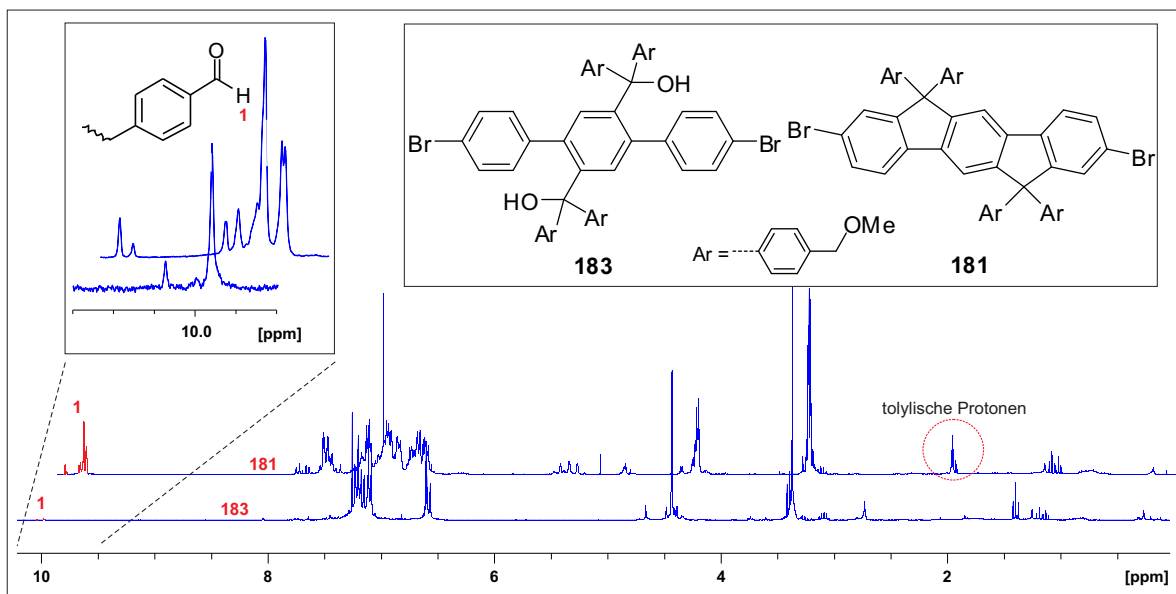
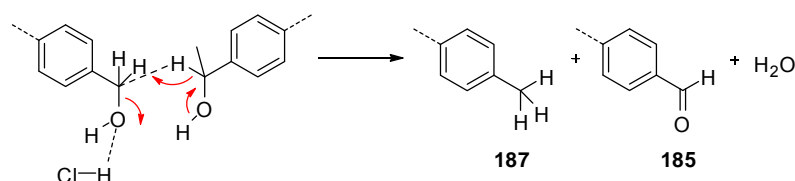


Abbildung 4.11: Vergleich der ^1H -NMR-Rohspektren (CDCl_3 , 300 MHz, 300K) von bromiertem Terphenyl **183** und Tetraaryliindenofluoren **181**; in der Spreizung der Spektren wird die Zunahme der Intensität und der Anzahl an aldehydischen Nebenprodukten während der Cyclisierung deutlich (ebenso kann ein Signal für tolylische Protonen detektiert werden).

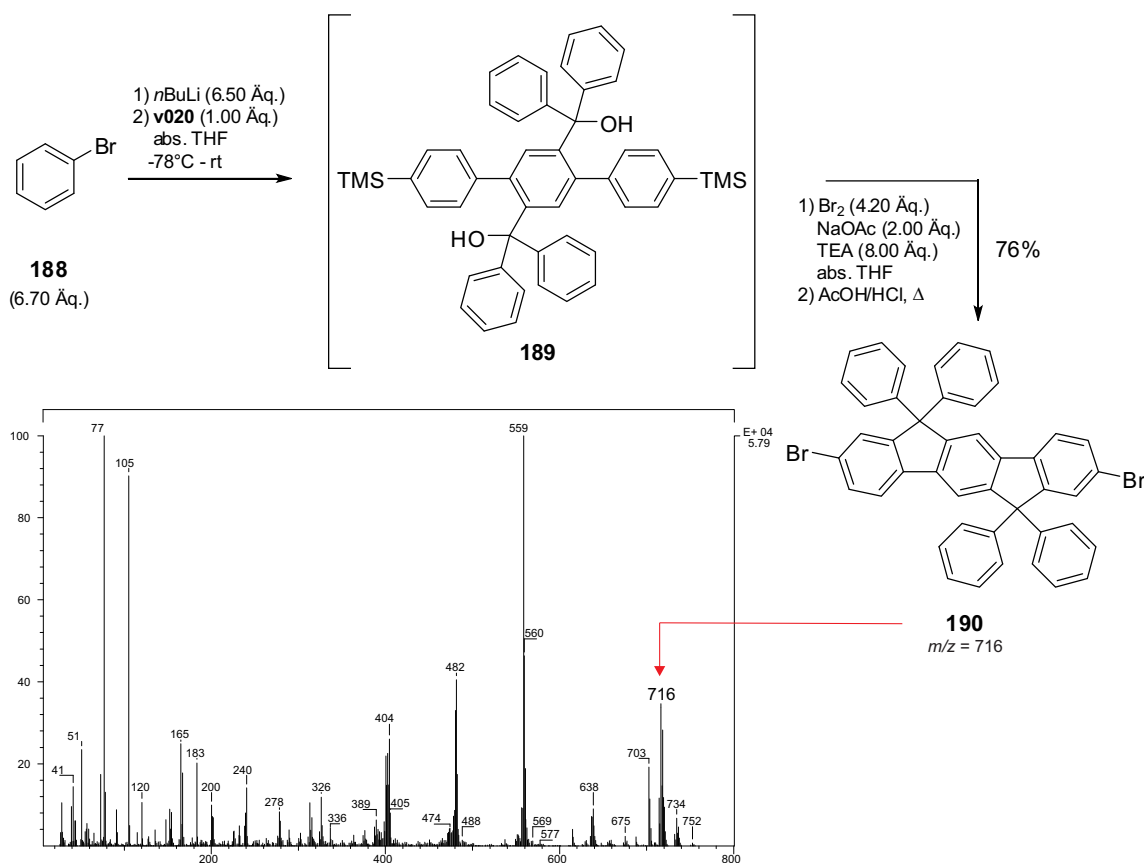
Auch in diesem Fall ist durch die verwendete Salzsäure eine erneute saure Etherspaltung möglich, welche gefolgt von einer möglichen Disproportionierung der erhaltenen Alkohole zur Bildung von tolylischen **187** und aldehydischen Spezies **185** in der Reaktionsmischung führen kann (Schema 4.20).



Schema 4.20: Mechanismus einer möglichen Disproportionierung der in der Seitenkette des Indenofluorens freigesetzten Alkohole.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurden die Reaktionsbedingungen der Cyclisierung erneut verändert und in einem dritten Ansatz unter Schutzgasatmosphäre und Einsatz von Bortrifluoridetherat als Lewis-Säure sowie absolutem Dichlormethan die Umsetzung durchgeführt (Tab. 4.3, #3), wobei jedoch auch wieder verstärkte Nebenproduktbildung zu erkennen ist. Somit war es in keiner der getesteten Varianten möglich, die unerwünschte Umsetzung zu den entsprechenden aldehydischen Spezies zu unterbinden.

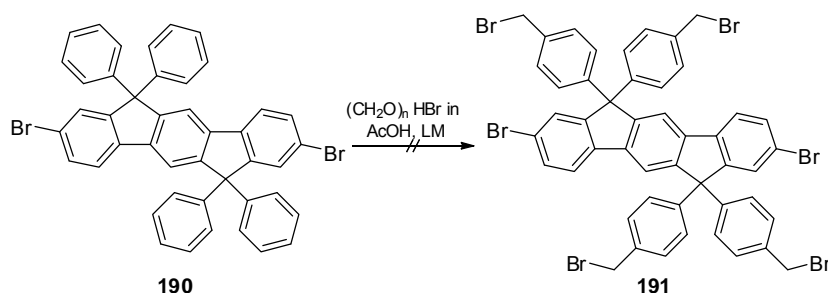
Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse sollte der synthetische Zugang dahingehend verändert werden, dass die Einführung der benzylichen Positionen erst auf einer späteren Stufe erfolgt, um die Problematik der Nebenproduktbildung zu umgehen. Hierfür wurde das Terphenyl **109** mit Brombenzol **188** in das entsprechende Biscarbinol **189** überführt (Schema 4.21). Das erhaltene Rohprodukt, dessen Vorliegen wie gewohnt mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte, wurde ohne weitere Aufreinigung den Bedingungen für desilylierende Bromierung und Cyclisierung unterworfen. Auch hierbei fand eine Umsetzung statt und es konnte ein farbloser Feststoff als Produkt isoliert werden. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Substanz konnte die Verifizierung des dibromierten Indenofluorens **190** nur mittels Massenspektrometrie durchgeführt werden.



Schema 4.21: Syntheseroute zum 2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraphenyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **190**.

An der Verbindung **190** sollte nun mittels eines Brommethylierungs-Protokolls^[163] unter Verwendung von Paraformaldehyd und essigsaurer Bromwasserstoffsäure die benzyliche Positionen in der Seitenkette eingeführt und so das tetrabromierte Indenofluoren **191** aufgebaut werden (Tab. 4.4). Dabei konnte jedoch im ersten Versuch in Dichlormethan und bei Raumtemperatur keinerlei Umsatz festgestellt werden (Tab. 4.4, #1). Dies kann auf die schlechte bzw. nicht vorhandene Löslichkeit des Eduktes **190** in Dichlormethan unter den angegebenen Bedingungen zurückgeführt werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, um die Löslichkeit des Eduktes **190** zu steigern, zeigte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg und es wurde erneut kein Umsatz detektiert (Tab. 4.4, #2). Im Folgenden wurde bei gleichbleibender Temperatur ein Wechsel des Lösungsmittels von Dichlormethan zu Dimethylformamid vollzogen. Hierbei lag auch von Beginn an, wie bereits in der Versuchen zuvor, eine Suspension vor, welche auch beim Erreichen der Reaktionstemperatur bestehen blieb (Tab. 4.4, #3). Da auch für diese gewählten Bedingungen kein Umsatz feststellbar war, wurde diese Route zu den quervernetzbaaren Tetraarylindenofluorenen nicht weiter verfolgt.

Tabelle 4.4: Versuch zur Brommethylierung des Indenofluorens **190** nach MENG et al.^[163]



#	(CH ₂ O) _n [Äq.]	HBr in AcOH [Äq.]	LM	T[°C]	Umsatz
1	2.50	3.00	DCM	RT	-
2	2.50	3.00	DCM	50	-
3	2.50	3.00	DMF	50	-

Als Alternative dazu sollte das Terphenyl **109** direkt den Bedingungen für desilylierende Bromierung und Cyclisierung unterworfen werden, um das Bisfluorenon **192** herzustellen und dort anschließend die Seitenkette zu installieren (Abb. 4.12). Das Produkt **192** konnte dabei in moderater Ausbeute als violetter Feststoff isoliert werden.

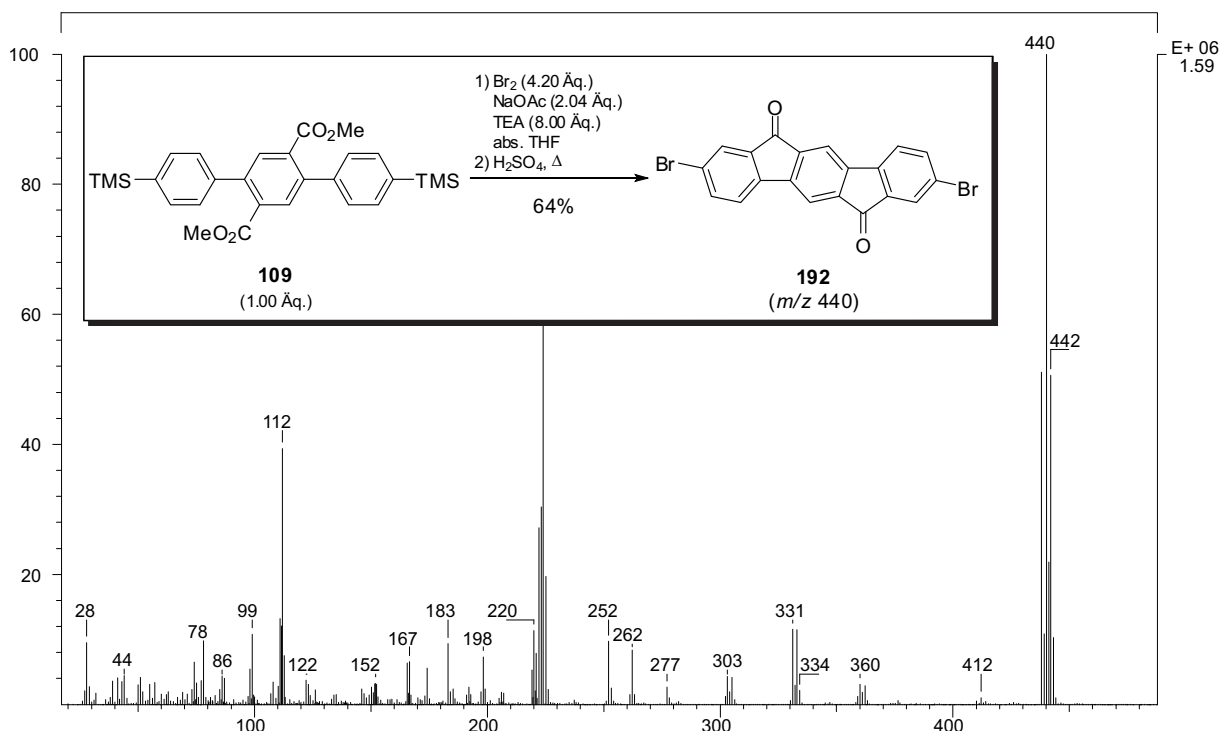
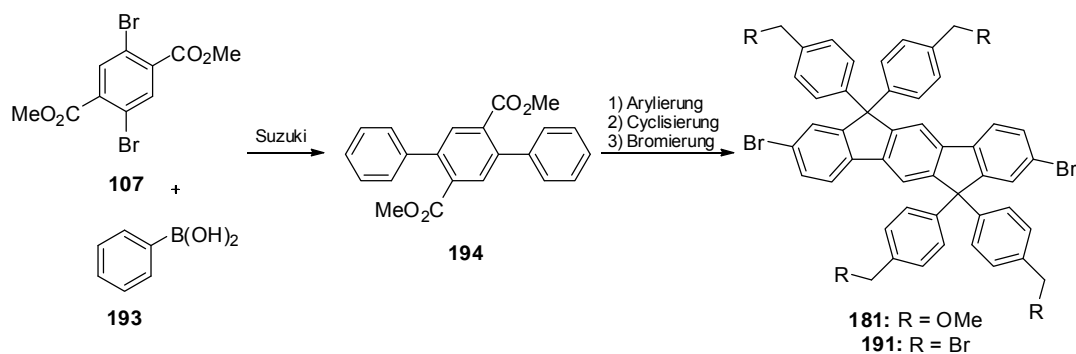


Abbildung 4.12: Synthese und Analytik des 2,8-Dibromindeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dions **192**.

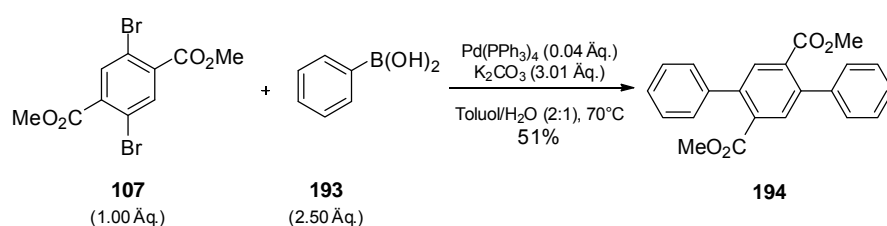
Die Charakterisierung konnte hier erneut nur mittels massenspektrometrischer Methoden erfolgen, da auch **192** in gängigen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich ist. Somit war es auch nicht möglich, aus dem Bisfluorenon **192** über eine Grignard- und Dehydratisierungssequenz die quervernetzbaaren Tetraarylindenofluorene vom Typ **137a** herzustellen.

Parallel zu diesen Synthesen wurde ein weiterer möglicher Zugang zu den Tetraarylindenofluoren **137a** getestet. Hierbei sollte zunächst aus dem Dibromterephthalat **107** und der Phenylboronsäure **193** das entsprechende Terphenyl **194** hergestellt werden (Schema 4.22). Danach sollen nach erfolgter Arylierung über eine Cyclisierungs-Bromierungs-Sequenz die Vorläuferverbindungen **181** und **191** aufgebaut werden, welche sich über nur zwei zusätzliche Stufen zu den Tetraarylindenofluoren vom Typ **137a** umsetzen lassen sollten.



Schema 4.22: Geplante Alternativroute zu den Vorläufern **181** und **191** der quervernetzbaaren Tetraarylidenofluorene vom Typ **137a**.

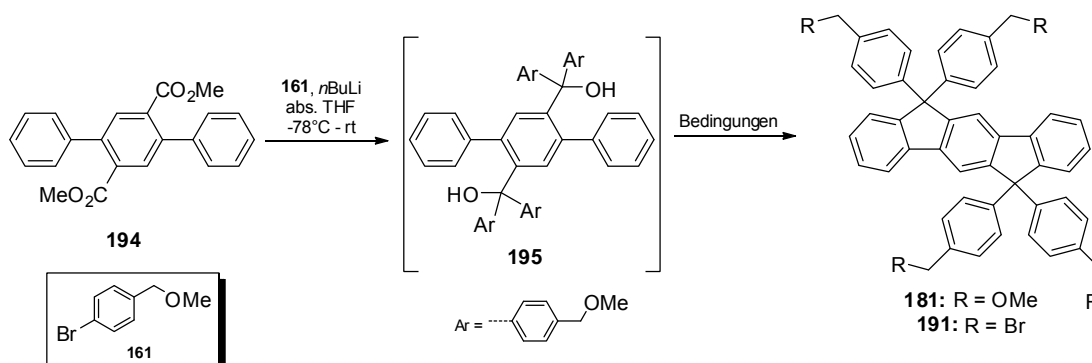
Beginnend mit der Umsetzung des Dibromterephthalats **107** und der Phenylboronsäure **193** wurde unter den bekannten Suzuki-Bedingungen das Terphenyl **194** in mäßiger Ausbeute und Reinheit synthetisiert, wobei dessen Vorliegen mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Untersuchungen bestätigt werden konnte (Schema 4.23).



Schema 4.23: Suzuki-Kupplung zum Terphenyl **194**.

Im Folgenden wurde das Terphenyl **194** mit der lithiierten Spezies des 4-Brombenzylmethylethers **161** umgesetzt (Tab. 4.5). Das Vorliegen des Rohproduktes der erhaltenen unsubstituierten biscarbinolischen Spezies **195** wurde mittels ^{13}C -NMR-spektroskopischer Untersuchungen verifiziert, um dieses anschließend direkt den Cyclisierungsbedingungen zu unterwerfen.

Tabelle 4.5: Synthese des unsubstituierten Biscarbinols **195** und daran anschließende Versuche dieses zu den Vorläuferverbindungen **181** und **191** umzusetzen.



#	Reagenz	Umsatz	Produkt
1	AcOH, HCl	ja	181 ^[a]
2	HBr/AcOH	ja	191 ^[a]

[a] Produkt nicht isolierbar, da nur untrennbare Gemische mit oxidierten Nebenproduktspezies erhalten wurden.

Dabei wurden in der ersten Cyclisierung die Standardbedingungen unter Einsatz von Essigsäure und Salzsäure getestet, wobei mittels dünnschichtchromatographischer Untersuchung bereits nach drei Stunden ein vollständiger Reaktions-Umsatz detektiert werden konnte (Tab. 4.5, #1). Allerdings zeigt sich bereits in der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung des Rohproduktes, dass oxidierte Nebenprodukte gebildet wurden, welche sich nicht abtrennen lassen (Abb. 4.13a). Daher wurde im zweiten Ansatz essigsäure Bromwasserstoffsäure als Reagenz getestet. Diese Variante besitzt den Charme, dass neben der Cyclisierung zum Indenofluoren zugleich auch noch die benötigte Etherspaltung in der Seitenkette zur tetrabromierten Spezies **191** stattfinden kann (Tab. 4.5, #2). Auch in diesem Fall war ein Umsatz zu verzeichnen. ¹H-NMR-spektroskopisch konnte die erfolgreiche Cyclisierung und tatsächlich auch die erfolgreiche Etherspaltung detektiert werden. Unglücklicherweise erfolgte jedoch erneut auch die teilweise Oxidation der benzylichen Position (Abb. 4.13b).

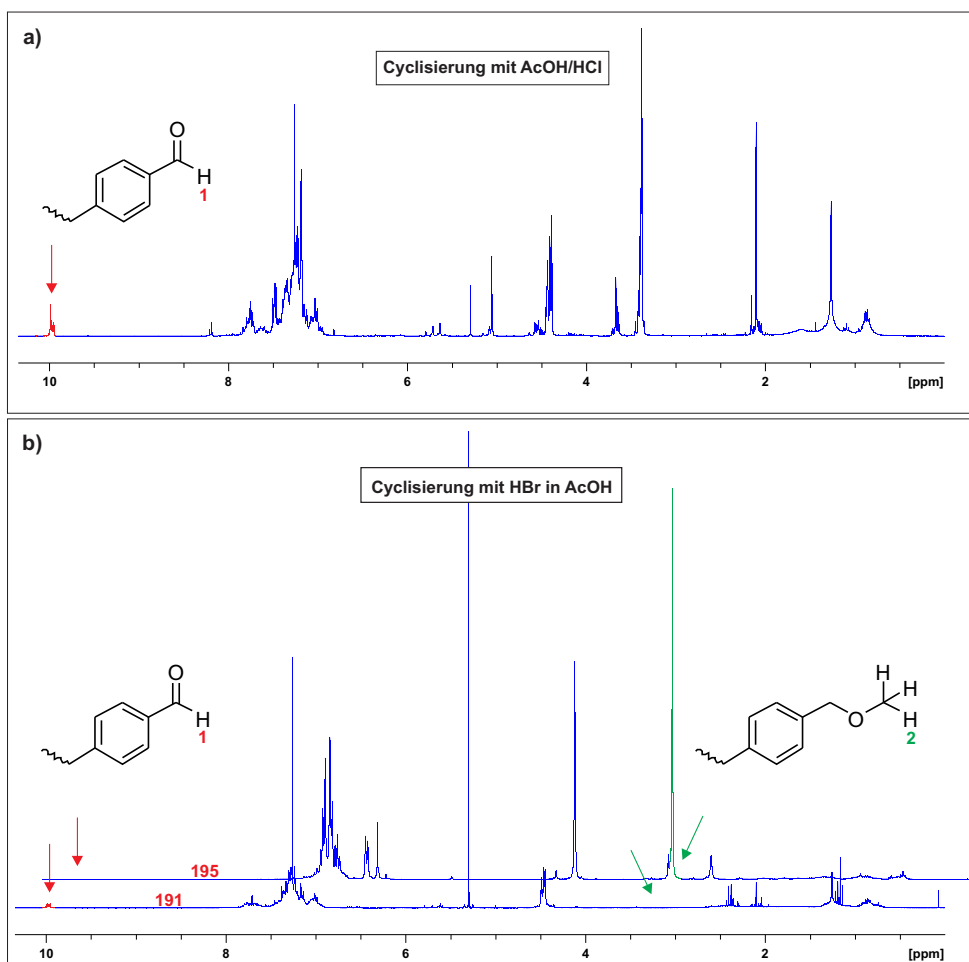
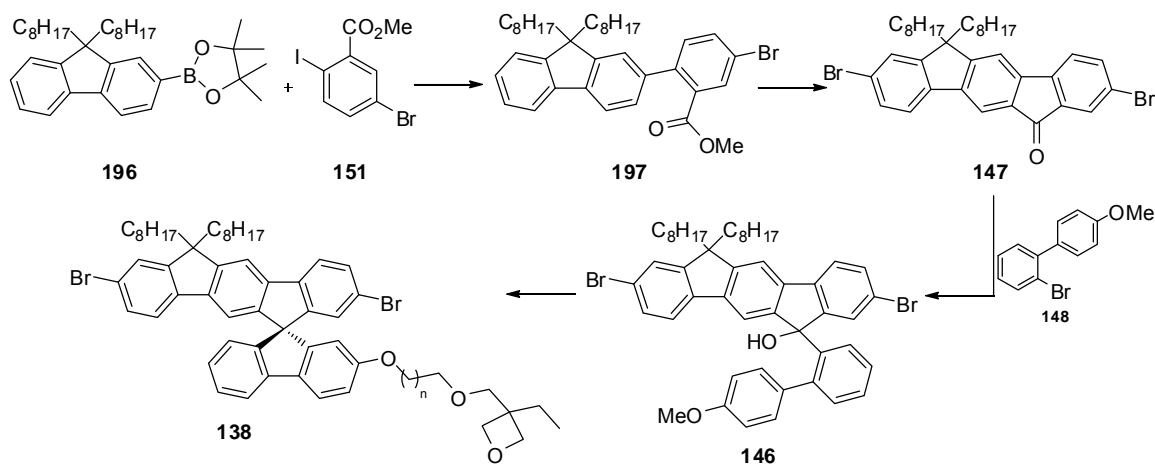


Abbildung 4.13: ^1H -NMR-Rohspektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) der Cyclisierung mit a) Essigsäure und Salzsäure und b) Vergleich der ^1H -NMR-Rohspektren (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) des Eduktes **195** und des Produktgemisches nach der Cyclisierungs-Etherspaltungssequenz mit essigsaurer Bromwasserstoffsäure.

Da alle getesteten synthetischen Zugänge zu den quervernetzbaaren und auch den nicht vernetzbaaren Tetraarylindenofluorenen vom Typ **137a-c**, aufgrund nicht abtrennbarer Nebenprodukte oder der Unlöslichkeit einer Vorläuferverbindung, erfolglos blieben, wurde die Untersuchungen für die Herstellung dieser Verbindungen an dieser Stelle beendet, um das Augenmerk rein auf die gemischten Indenofluorene zu lenken, welche innerhalb dieser Arbeit die höhere Priorität besitzen.

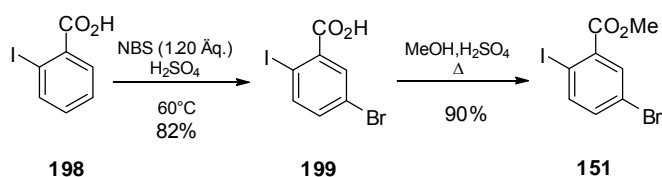
4.3.2 Spiro-Indenofluorene

Die für die *spiro*-funktionalisierten, gemischten Indenofluorene vom Typ **138** entwickelte Route sollte mit einer Suzuki-Kupplung aus dem Pinakol **196** und dem Benzoat **151** zum Bromfluorenylester **197** starten (Schema 4.24). Dieser sollte anschließend bromiert und cyclisiert werden, um das Dibromindenofluorenol **147** aufzubauen, welches mit der lithiierten Spezies des hergestellten Biphenyls **148** zum carbinolischen System **146** umgesetzt werden sollte. Das Carbinol **146** sollte danach in drei Stufen, bestehend aus Cyclisierung, Etherspaltung und Alkylierung, in die Produkte vom Typ **138** überführt werden.



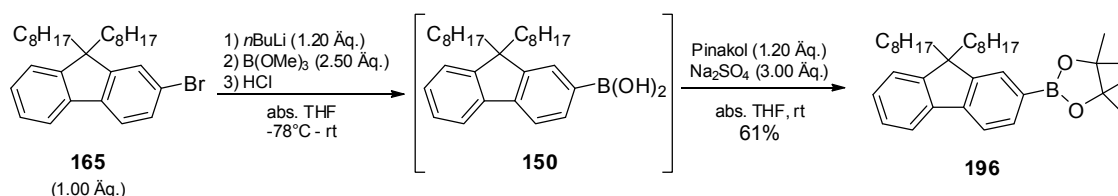
Schema 4.24: Geplante Syntheseroute zu den *spiro*-funktionalisierten, gemischten Indenofluoren vom Typ **138** mit relevanten Zwischenstufen ($n = 3,4,5$).

Hierfür wurde zunächst in einer zweistufigen Synthese das Methyl-5-brom-2-iodbenzoats **151** hergestellt. Ausgehend von 2-Iodbenzoesäure **198** wurde zunächst nach dem Protokoll von RAJESH^[164] selektiv in der 5-Position bromiert (Schema 4.25). Im Anschluss daran erfolgt die Veresterung unter Verwendung von Methanol und katalytischen Mengen Schwefelsäure. Beide Stufen verlaufen mit guten bis sehr guten Ausbeuten, sind präparativ einfach selbst im Multigramm-Maßstab durchführbar.



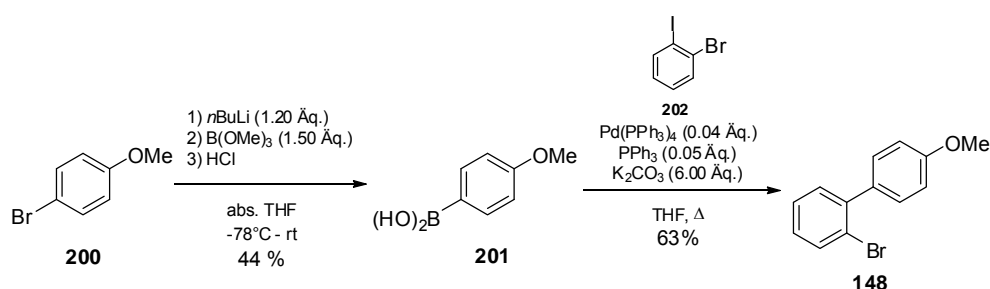
Schema 4.25: Zweistufige Synthese des Methyl-5-brom-2-iodbenzoats **151** ausgehend von 2-Iodbenzoesäure **198**.

Weiterhin sollte das bromierte Fluoren **165** zuerst lithiiert und durch Abfangen mit Trimethylborat nach saurer Aufarbeitung in die Fluorenylboronsäure **150** überführt werden (Schema 4.26). Die Umsetzung zur Boronsäure **150** fand dabei statt was mittels Massenspektrometrie bestätigt wurde. Es gelang jedoch nicht das Rohprodukt über eine chromatographische Trennung aufzureinigen.



Schema 4.26: Synthese des Borsäurepinakolesters **196**.

Aufgrund dieser Tatsache wurde das Rohprodukt erneut in THF gelöst und nach einem Protokoll von ASACHENKO^[165] mit Pinakol in den entsprechenden Borsäurepinakolester **196** überführt. Das letzte benötigte Edukt zur Synthese der *spiro*-funktionalisierten Indenofluorene vom Typ **138** ist das Biphenyl **148**, welches ebenfalls über eine zweistufige Synthese zugänglich ist (Schema 4.27). Zunächst wurde 4-Bromanisol **200** unter den bereits zuvor angewandten Bedingungen in die (4-Methoxyphenyl)boronsäure **201** überführt, welche anschließend mit 1-Brom-2-iodbenzol unter Suzuki-Bedingungen zum Biphenyl **148** gekuppelt wurde.

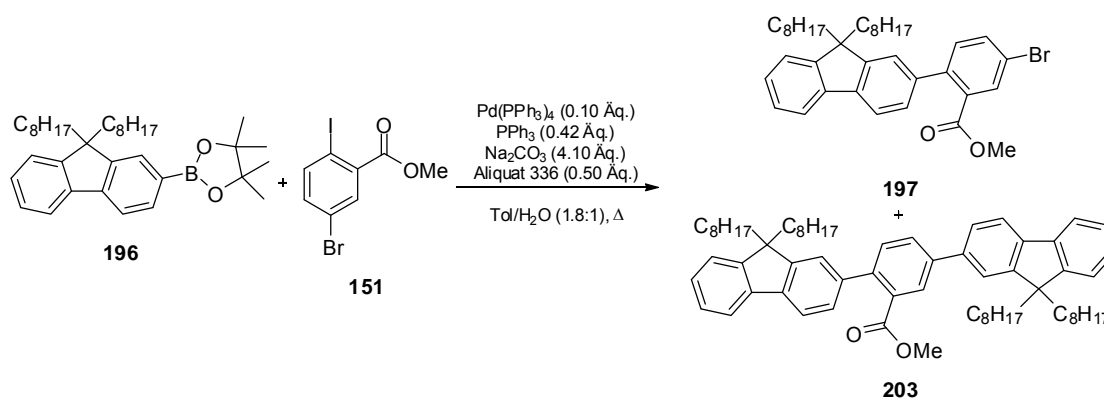


Schema 4.27: Synthese des Biphenyls **148** aus 4-Bromanisol **200**.

Im Anschluss sollte aus dem Borsäurepinakolester **196** und dem Methyl-5-brom-2-iodbenzoat **151** über eine Suzuki-Kupplung der einfach bromierte Fluorenylester **197** hergestellt werden (Tab. 4.6). Hierbei sollte ausgenutzt werden, dass die Suzuki-Kupplung schneller und selektiver über das Iod- als das Bromatom im Edukt **151** abläuft und somit eine Selektivität zum Produkt **197** bestehen sollte. Dies gestaltete sich allerdings bedeutend schwieriger als

gedacht, da tatsächlich keine ausreichende Selektivität in der Reaktion unter den gewählten Bedingungen für das Produkt **197** vorlag, sondern auch Nebenproduktbildung zu beobachten war. Im ersten Versuch wurde ein geringer Überschuss des Eduktes **151** eingesetzt und die Reaktionsmischung für einen Tag refluxiert (Tab. 4.6, #1), wobei nach der Aufarbeitung bereits in der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Rohproduktes das Vorliegen des Nebenproduktes **203** nachgewiesen werden konnte. Somit konnte zwar mit MS-spektrometrischen Methoden bestätigt werden, dass die Suzuki-Kupplung im ersten Schritt selektiv über das im Edukt **151** vorhandene Iodatom abläuft, aber die mögliche Weiterreaktion über das noch zur Verfügung stehende Bromatom nicht unterbunden werden kann. Eine Trennung des Produkt-Nebenprodukt-Gemisches über Flash-Säulenchromatographie gelang aufgrund der zu geringen R_F -Differenz jedoch nicht.

Tabelle 4.6: Untersuchungen zur Suzuki-Kupplung zwischen dem Borsäurepinakolester **196** und Methyl-5-brom-2-iodbenzoat **151**.



#	151 [Äq.]	t [h]	isol. Verbindung
1	1.20	24	Produktgemisch
2	2.00	24	Produktgemisch
3	3.50	72	197 (23%) ^[a]
4	3.50	96	197 (71%) ^[b]

[a] Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie über Normal-Phase und anschließende Reversed Phase; [b] Fünffache Ansatzgröße gegenüber #3 und anschließende flash-säulenchromatographische Trennung über Normalphase mit *n*-Hexan.

Auch bei einer Verdoppelung der Äquivalente des Methyl-5-brom-2-iodbenzoats **151** war erneut die Bildung des Nebenproduktes **203** zu erkennen (Tab. 4.6, #2). Obwohl dies in beiden Fällen nur einen Anteil von weniger als zehn Prozent im Gemisch aufwies, ist das für die folgenden Stufen der Synthese und die letztendliche Verwendung als Emitter in einem Device äußerst problematisch, da die resultierenden Strukturen die Performance negativ beeinflussen können. Der Nachweis des Nebenproduktes **203** erfolgte dabei stets über das ^1H -NMR-Spektrum der erhaltenen Rohmischung, wobei anhand relevanter Protonensignale bereits eindeutig die Zusammensetzung der Mischung bestimmt werden konnte (Abb. 4.14).

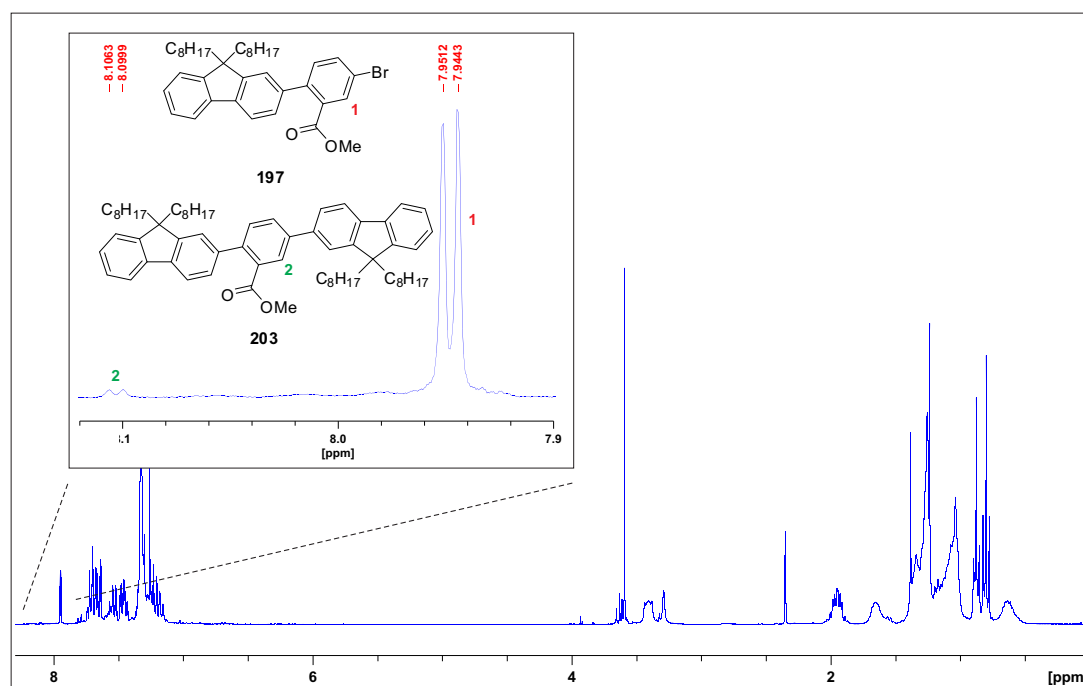


Abbildung 4.14: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) der Rohmischung einer Suzuki-Kupplung (Tab. 4.6, #1) aus Pinakolester **196** und Methyl-5-brom-2-iodbenzoat **151**; die Spreizung zeigt den für die Detektion des gebildeten Nebenproduktes **203** relevanten Bereich inklusive der entsprechenden Zuordnung der Protonensignale.

Auch in einem dritten Ansatz wurden die Äquivalente des Eduktes **151** nochmals erhöht und zusätzlich die Reaktionsdauer verlängert (Tab. 4.6, #3). Auch in diesem Fall wies die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes keinerlei Veränderung auf. In diesem Fall jedoch wurde die Aufreinigung gegenüber den ersten beiden Versuchen verändert. In einer ersten flash-säulenchromatographischen Trennung über die Normalphase wurde die Rohmischung von nicht umgesetztem Edukt und anderen Verunreinigungen befreit, bevor über eine anschließende Trennung über eine *Reversed Phase*-Säule das Produkt-Nebenprodukt-Gemisch getrennt werden sollte. Diese Trennung verlief erfolgreich, so dass

das gewünschte Produkt **197**, zwar nur in sehr geringer Ausbeute, dafür aber wie zweifelsfrei mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Untersuchungen verifiziert wurde, rein isoliert werden konnte (Abb. 4.15). Zudem ist anhand des Isotopenmusters im EI-Massenspektrum bewiesen, dass die Suzuki-Kupplung selektiv über das Iodatome des Eduktes **151** abgelaufen ist, da im Produkt **197** nur ein Bromatom enthalten ist. Da somit eine Methode zur Verfügung stand, um die Verbindung **197** herzustellen und zu isolieren, wurde Reaktion noch einmal in größerem Maßstab durchgeführt (Tab. 4.6, #4).

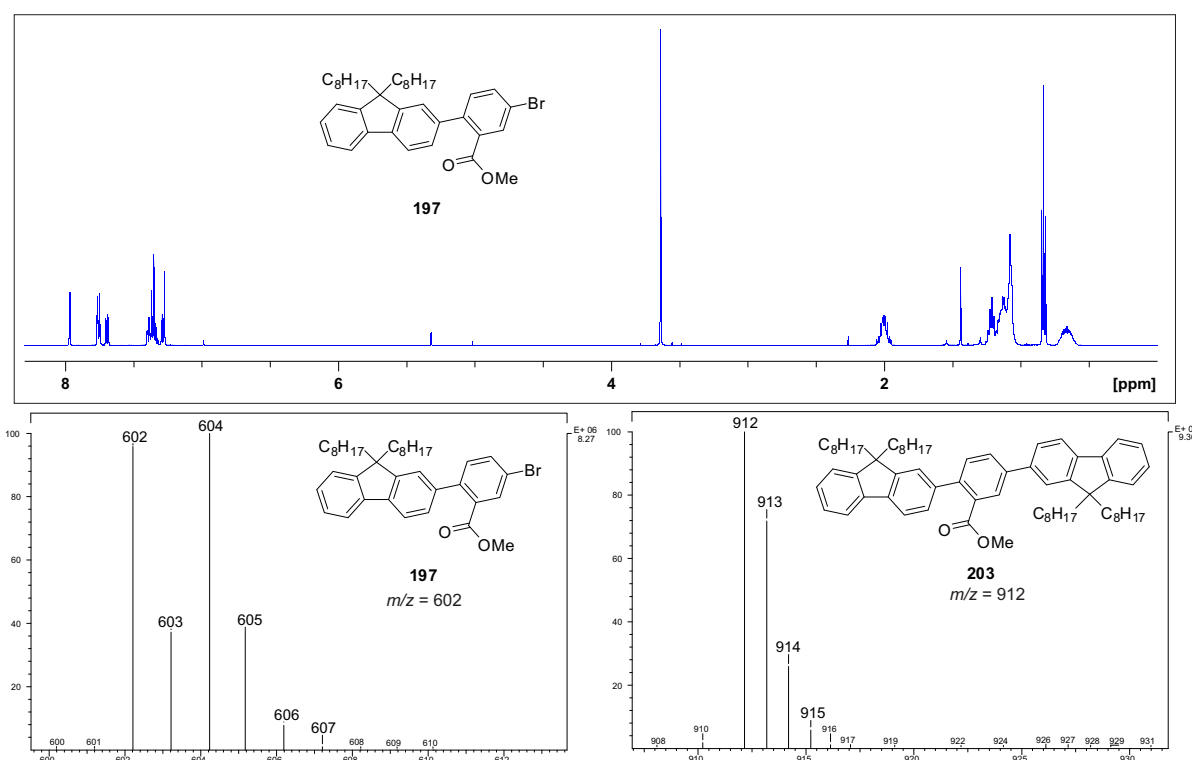
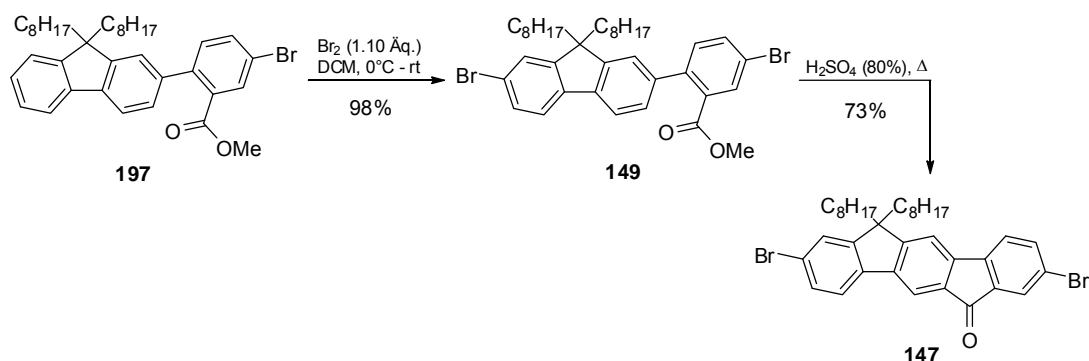


Abbildung 4.15: ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K) des Methyl-5-brom-2-(9,9-dioctyl-9H-fluoren-2-yl)benzoats **197** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (oben) und die Spreizung der EI-Spektren mit den Molekülionenpeaks für das Produkt **197** (unten links) und das Nebenprodukt **203** (unten rechts).

Hierbei konnte im ¹H-NMR-Spektrum der Rohmischung keinerlei Hinweis auf das Nebenprodukt **203** gefunden werden, so dass die flash-säulenchromatographische Aufreinigung über die Normalphase bereits das gewünschte Produkt **197** in guter Ausbeute und Reinheit lieferte. Zur Klärung dieses Sachverhalts müssten weitere Untersuchungen, speziell hinsichtlich der Reproduzierbarkeit in dieser Ansatzgröße, durchgeführt werden. Der einfach bromierte Fluorenylester **197** wurde im Folgenden unter Einsatz von elementarem Brom in Dichlormethan zum dibromierten Fluorenylester **149** umgesetzt, was in sehr guter Ausbeute und Reinheit gelang, so dass auf eine weitere Aufreinigung verzichtet werden

konnte (Schema 4.28). Die Regioselektivität der Bromierung wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie bestätigt und eine mögliche Mehrfachbromierung über Massenspektrometrie ausgeschlossen.



Schema 4.28: Zweistufige Synthese des 2,8-Dibrom-12,12-dioctylindeno[1,2-*b*]fluoren-6(12*H*)-ons **147**.

Der doppelte bromierte Fluorenylester **149** wurde anschließend schwefelsauer zum Indenofluorenon **147** cyclisiert, welches nach flash-säulenchromatographischer Reinigung ebenfalls in guter Ausbeute und Reinheit isoliert werden konnte. Dessen Vorliegen konnte erneut mit NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigt werden (Abb. 4.16).

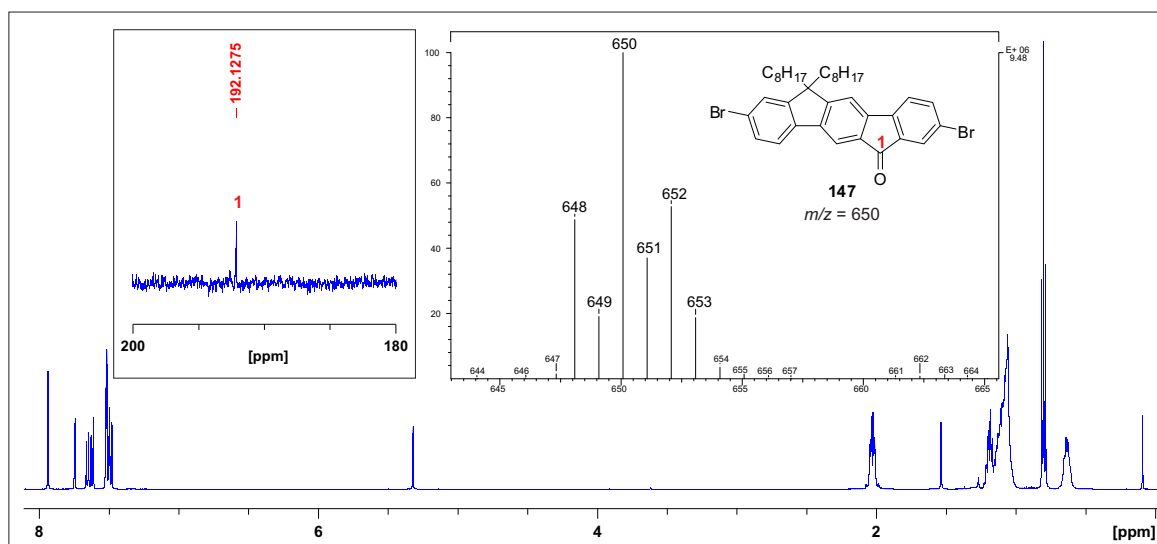
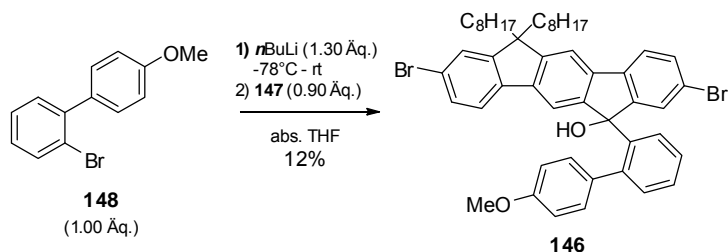


Abbildung 4.16: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K) des gereinigten Fluorenons **147** mit den Spreizungen der relevanten Bereiche aus dem ^{13}C -NMR- (links) und dem EI-Massenspektrum (rechts).

Weiterhin wurde das so erhaltene Fluorenol **147** mit der lithiierten Spezies des Biphenyls **148** umgesetzt, um das Carbinol **146** herzustellen (Schema 4.29). Die Umsetzung fand statt, zeigte aber auch eine erhöhte Nebenproduktbildung in der dünnschichtchromatographischen Untersuchung.



Schema 4.29: Umsetzung des Biphenyls **148** mit dem Indenofluorenol **147** zur carbinolischen Spezies **146**.

Aufgrund der zahlreichen Nebenprodukte gestaltete sich auch flash-säulenchromatographische Aufreinigung schwierig und das Produkt **146** konnte nur in sehr geringer Ausbeute (12%) und mit mäßiger Reinheit isoliert werden. Im Zuge der Charakterisierung des Produktes **146** fielen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Säulfraktion vier stark verbreiterte Protonensignale auf ($\delta = 5.83 - 6.29$ ppm, Abb. 4.17).

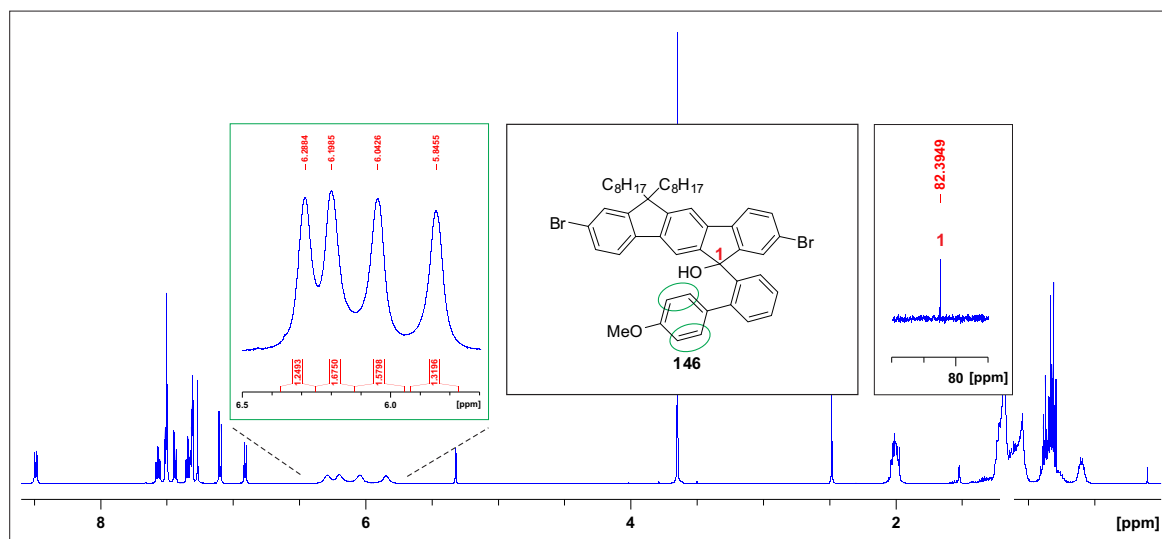


Abbildung 4.17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K) der Produktfraktion des Carbinols **146** mit der Spreizung der verbreiterten aromatischen Protonensignale (links) und dem relevanten Bereich des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums (rechts).

Die Verbreiterung der Signale kann dabei auf eine, durch den sterischen Anspruch der Seitenkette, eingeschränkte Rotation um die C-C-Einfachbindung der Biphenyleinheit zurückzuführen sein. Dass es sich dennoch um das gewünschte Carbinol **146** handelt, wurde zusätzlich mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt (Abb. 4.18).

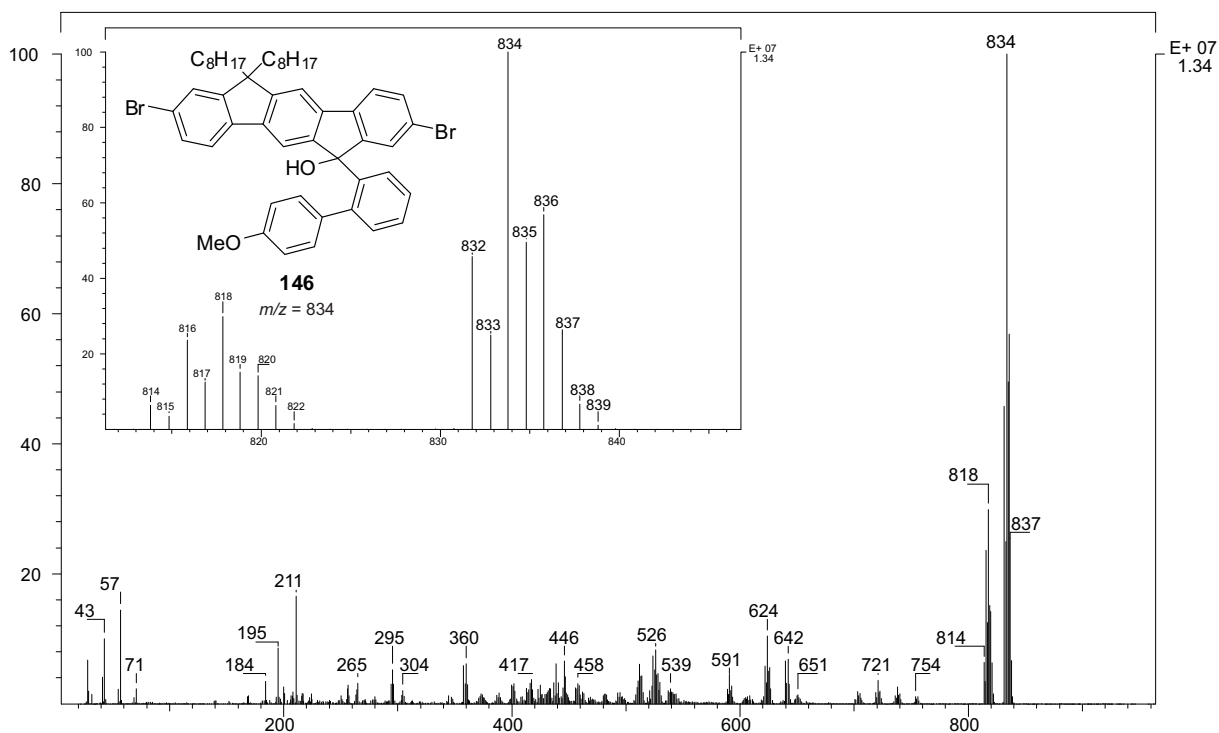
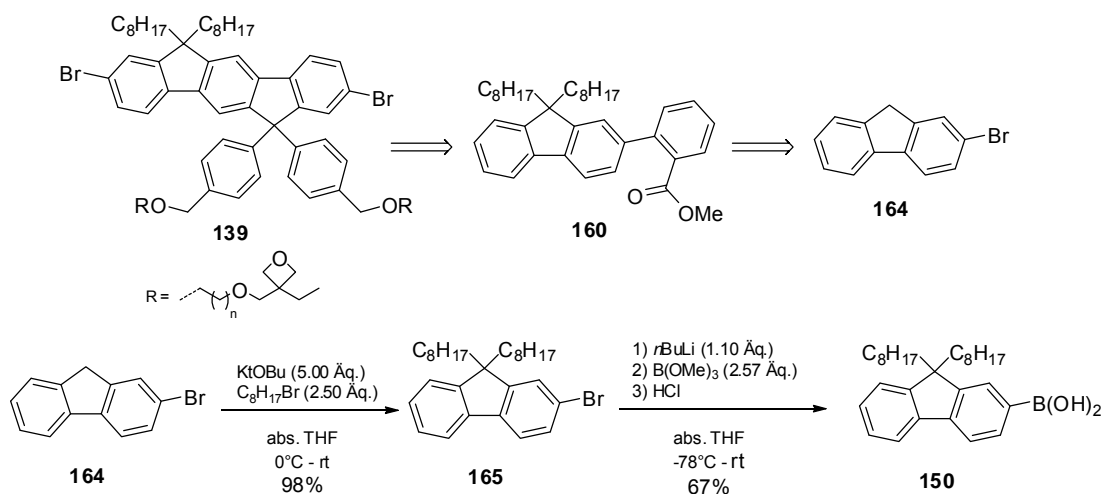


Abbildung 4.18: EI-Spektrum des Carbinols **146** mit der Spreizung des Molekülionenpeaks.

Aufgrund der geringen Ausbeute muss die Carbinolsynthese weiter optimiert werden, um ausreichend Edukt für die folgenden Stufen herstellen zu können. Dies gelang jedoch im Zuge der vorliegenden Dissertation nicht, so dass der synthetische Zugang zu den *spiro*-funktionalisierten Indenofluorenen vom Typ **138** auf der Stufe des Carbinols **146** ausgesetzt werden musste.

4.3.3 Gemischte Indenofluorene

Für die gemischten Indenofluorene vom Typ **139** stellt der Fluorenylester **160** für alle getesteten Zugangsmöglichkeiten die Schlüsselkomponente dar. Dessen Synthese startet mit der Alkylierung von 2-Bromfluoren **164** unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat und 1-Bromoctan (Schema 4.30). Dabei wurde das 2-Brom-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren **165** in sehr guter Ausbeute isoliert.^[166]



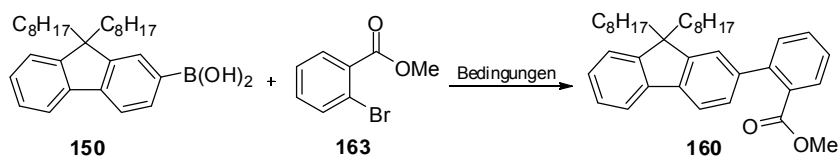
Schema 4.30: Retrosynthese der Monomere vom Typ **139** zum Fluorenylester **160** (oben, $n = 3, 4, 5$); Zweistufige Synthese zur (9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)borons\u00e4ure **150** ausgehend von 2-Bromfluoren **164** (unten).^[166]

Das so erhaltene alkylierte Fluoren **165** wurde anschlie\u00dfend lithiiert, mit Trimethylborat abgefangen und sauer aufgearbeitet, um die Fluorenylborons\u00e4ure **150** herzustellen. Das gelingt nach flash-s\u00e4ulenchromatographischer Trennung in moderater Ausbeute und hoher Reinheit.

Die so hergestellten Borons\u00e4ure **150** sollte mit Methyl-2-brombenzoat **163** unter Suzuki-Bedingungen zum Fluorenylester **160** gekuppelt werden, wobei zwei verschiedene Protokolle getestet wurden (Tab. 4.7). In der ersten Variante nach DEL ZOTTO^[167] wurde die Suzuki-Kupplung unter Verwendung von Palladium(II)acetat als Katalysator bei Raumtemperatur durchgef\u00fchrt, wobei bereits eine recht moderate Ausbeute erzielt werden konnte (Tab. 4.7, #1). Obwohl diese Umsetzung pr\u00e4parativ sehr einfach und unter extrem milden Bedingungen durchf\u00fchrbar ist, lie\u00df diese sich nicht in beliebigem Ma\u00dfstab (≤ 10 mmol) skalieren, da dort kein Umsatz mehr detektiert werden konnte.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein Protokoll von JACOB^[137] getestet, in welchem Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator eingesetzt wurde (Tab. 4.7, #2). Mit den nun etwas drastischeren Reaktionsbedingungen konnte eine deutlich verbesserte Ausbeute des Fluorenylesters **160** erzielt werden.

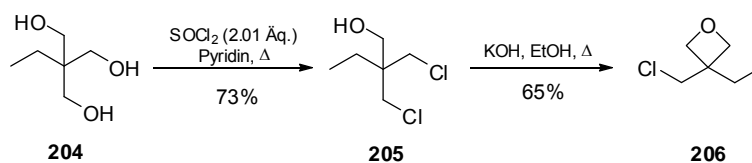
Tabelle 4.7: Getestete Varianten der Suzuki-Kupplung zur Synthese des Fluorenylesters **160**.



#	Kat. [Äq.]	K ₂ CO ₃ [Äq.]	LM	T [°C]	160 [%]
1	Pd(OAc) ₂ (0.01)	1.00	EGME ^[a] /H ₂ O (3:1)	RT	69
2	Pd(PPh ₃) ₄ (0.04)	2.04	THF/H ₂ O (2:1)	85	84

[a] EGME = Ethylenglycolmonomethylether.

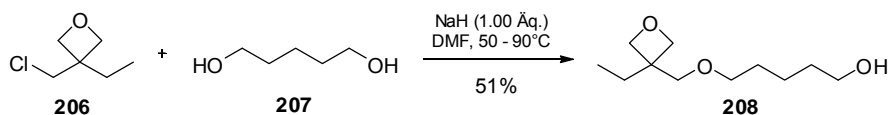
Weiterhin werden die zur Quervernetzung befähigten Oxetane benötigt, deren Synthese im Folgenden vorgestellt werden soll. Hierfür wurde zunächst das Triol **204** unter Verwendung von Thionylchlorid und Pyridin in guter Ausbeute in das Dichlorid **205** überführt (Schema 4.31). Danach erfolgte, ebenfalls in guter Ausbeute, unter Verwendung von Kaliumhydroxid als Base die Cyclisierung zum Chlormethyloxetan **206**.^[168]



Schema 4.31: Synthese zum 3-(Chlormethyl)-3-ethyloxetan **206**.

Das so erhaltene Produkt **206** kann nun mit verschiedenen, alkyliischen Diolen variabler Länge unter den Bedingungen der nucleophilen Substitution zu den entsprechenden Hydroxy-terminierten Oxetanen umgesetzt werden.

An der Synthese von Pentyloxetans **208** wird diese Umsetzung beispielhaft vorgestellt (Schema 4.32). Zunächst wurde mit Natriumhydrid das 1,5-Pentandiol **207** einfach deprotoniert, welches anschließend das Chlormethyloxetan **206** unter Bildung des entsprechenden Produktes **208** angreift.^[151]



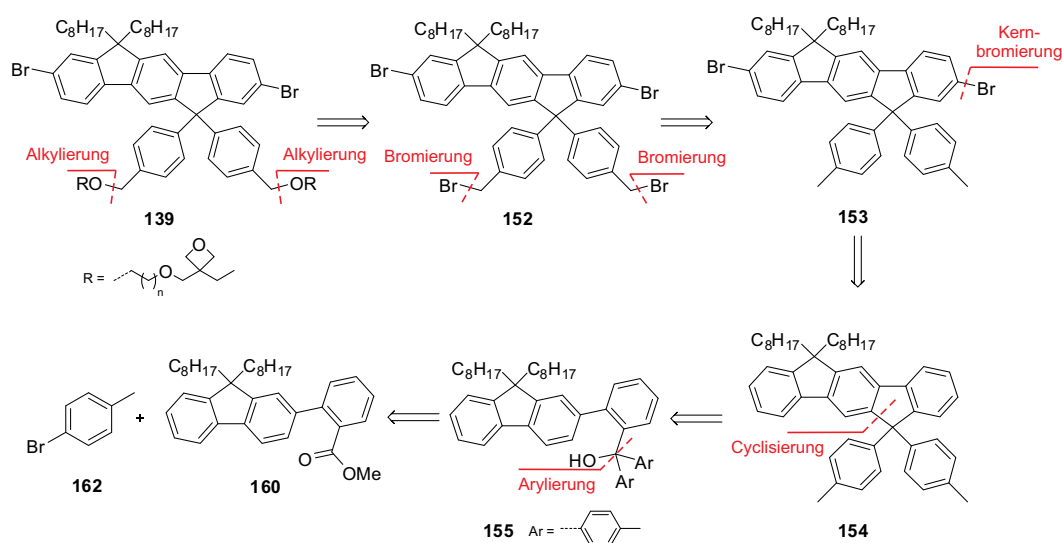
Schema 4.32: Synthese des 5-((3-Ethyloxetan-3-yl)methoxy)pentan-1-ols **208**.

Nach Aufreinigung durch eine Kugelrohrdestillation im Vakuum konnte das Pentyloxetan **208** nur in geringer Ausbeute (21%) isoliert werden, was auf dessen relativ gute Wasserlöslichkeit zurückzuführen ist. Durch eine angeschlossene kontinuierliche Extraktion der wässrigen Phase mit Petrolether konnte die Ausbeute immerhin bis zu einem akzeptablen Wert (51%) gesteigert werden. Die Aufreinigung und Isolierung auf der letzten Stufe zu den Hydroxy-terminierten Alkyl-Oxetanen stellte für alle gewählten Diole stets die Hauptproblematik dieser Syntheseroute dar. Obwohl hier durchaus noch Optimierungsbedarf in der Synthese besteht, wurde dies nicht weiter verfolgt, da es sich um kein relevantes Ziel dieser Arbeit handelte.

In den folgenden Unterkapiteln sollen nun die verschiedenen, entwickelten Zugangsrouten zu den gemischten Indenofluorenen vom Typ **139** vorgestellt werden. Dabei sollen die einzelnen Synthesen und die dabei erhaltenen Ergebnisse beschrieben und kritisch diskutiert werden.

4.3.3.1 Weg A: Seitenketten-Funktionalisierung auf später Stufe

Die hier vorgestellte Route sieht die Funktionalisierung der Seitenkette der Indenofluorene auf einer späten Stufe vor. Retrosynthetisch werden letztere zunächst auf die tetrabromierte Spezies **152** zurückgeführt (Schema 4.33). Diese soll wiederum über eine Kernbromierung mit anschließender Bromierung der Seitenkette aus dem Indenofluoren **154** hergestellt werden, welches selbst über eine Arylierung des Fluorenylester **160** mit der lithiierten Spezies von 4-Bromtoluol **162** aufgebaut werden kann.

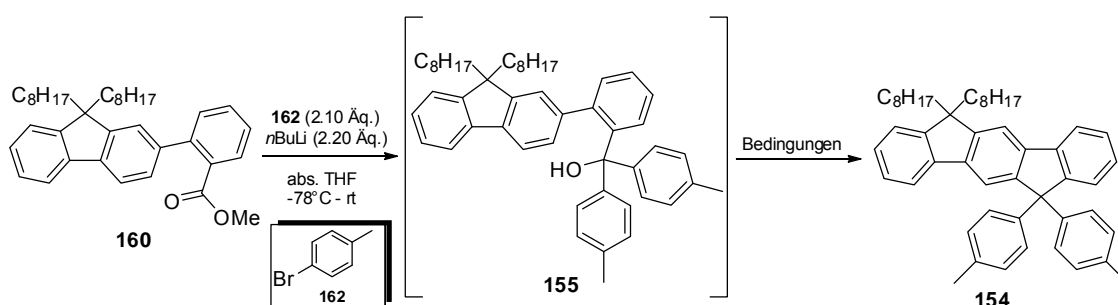


Schema 4.33: Retrosynthetische Zerlegung der Indenofluorene vom Typ **139** nach Weg A ($n = 3,4,5$).

In der ersten Stufe sollte eigentlich das Carbinol **155** aus dem Fluorenylester **160** und 4-Bromtoluol **162** hergestellt werden. Da sich jedoch in ersten Tests bereits zeigte, dass das Rohprodukt des Carbinols **155** während der flash-säulenchromatographischen Aufreinigung teilweise zum Bistolyindenofluoren **154** cyclisierte, wurde die Vorgehensweise dahingehend verändert, dass das isolierte Rohprodukt direkt den Cyclisierungsbedingungen unterworfen wurde. Daher wurde zunächst das 4-Bromtoluol **162** mit *n*-Butyllithium in die entsprechende lithiierte Spezies überführt, welche durch Zugabe des Fluorenylesters **160** zum Carbinol **155** umgesetzt wurde (Tab. 4.8). Das Vorliegen des Carbinols **155** in der erhaltenen Rohmischung konnte dabei mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abb. 4.19a). Im Folgenden wurde die Cyclisierung zum Indenofluoren **154** in zwei verschiedenen Varianten getestet. Im ersten Versuch wurde das Rohprodukt zunächst in konzentrierter Essigsäure

gelöst, während des Erwärms mit konzentrierter Salzsäure versetzt und anschließend zum Rückfluss erhitzt (Tab. 4.8, #1). Dabei konnte mittels dünschichtchromatographischer Untersuchung nach vier Stunden ein vollständiger Reaktionsumsatz detektiert werden. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gestaltete sich hierbei zeitlich etwas aufwendiger, da die eingesetzte Essigsäure destillativ wieder entfernt werden musste. Nach flash-säulenchromatographischer Trennung und Kristallisation kann hierbei das Indenofluoren **154** in akzeptabler Ausbeute sauber isoliert werden.

Tabelle 4.8: Synthese des 6,6-Di-*p*-tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorens **154**.



#	Reagenz	T [°C]	t [min]	154 [%]
1	AcOH/HCl	118	240	51
2 ^[a]	BF ₃ *Et ₂ O/DCM	RT	45	76

[a] Unter Schlenkbedingungen durchgeführte Synthese.

In der zweiten Variante wurde die Rohmischung unter Schlenkbedingungen in abs. DCM aufgenommen und mit Bortrifluoriddiethyletherat versetzt (Tab. 4.8, #2). Unter diesen Bedingungen war der Umsatz bereits nach 45 Minuten vollständig. Neben der verkürzten Reaktionszeit konnte zudem nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung sowie anschließender Kristallisation eine deutlich gesteigerte Ausbeute des Indenofluorens **154** erzielt werden. Das Vorliegen des Produktes konnte in beiden Fällen mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Untersuchungen verifiziert werden (Abb. 4.19b).

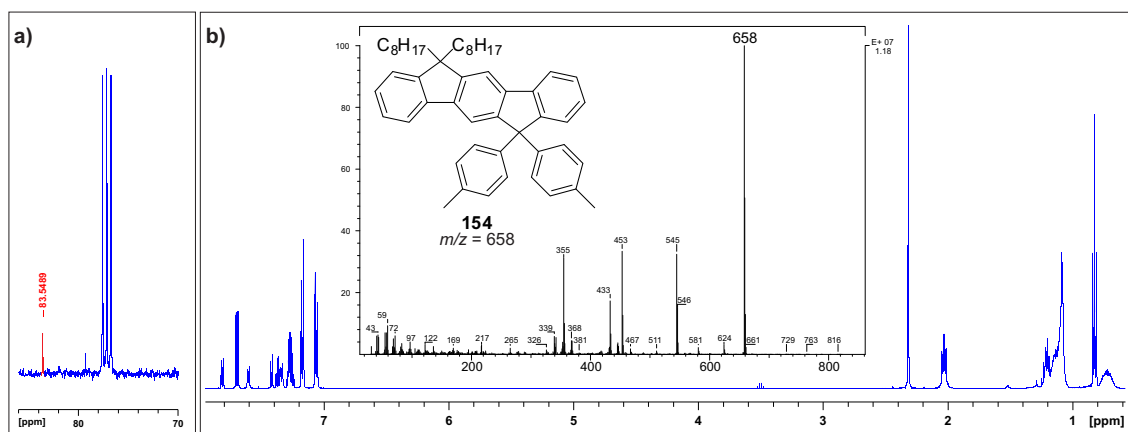


Abbildung 4.19: a) Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums der Rohmischung der Synthese von **155**; in rot dargestellt ist das Signal des Carbinolkohlenstoffs von **155**; b) ¹H-NMR- und EI-Massenspektrum des aufgereinigten Bistolyindenofluorens **154**.

Das Indenofluoren **154** wurde anschließend unter Verwendung von auf Aluminiumoxid geträgertem Kupfer(II)bromid in die dibromierte Spezies **153** umgesetzt, was in guter Ausbeute und Reinheit gelang (Abb 4.20). Mittels massenspektrometrischer Untersuchungen konnte dabei anhand des Isotopenmusters des Molekülionenpeaks bereits nachgewiesen werden, dass lediglich eine zweifache Bromierung zum Produkt **153** ohne Bildung überbromierter Nebenprodukte stattgefunden hat.

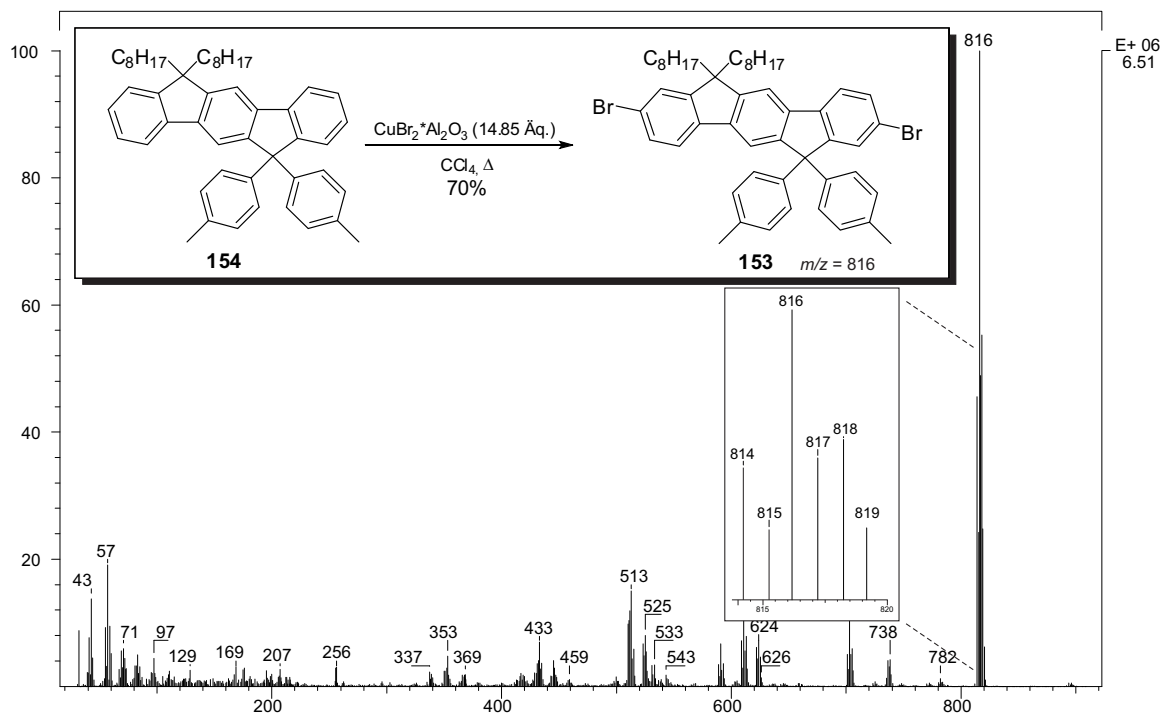


Abbildung 4.20: Synthese des 2,8-Dibrom-6,6-di-*p*-tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorens **153** inklusive des EI-Massenspektrums und der Spreizung des Molekülionenpeaks.

Um zu verifizieren, dass die Bromierung auch regioselektiv in den Positionen 2 und 8 des Indenofluorengrundkörpers stattgefunden hat, wurden 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindung **153** durchgeführt (Abb. 4.21). Das dem Protonensignal H_A aus dem ^1H -NMR-Spektrum zugeordnete Singulett mit der Feinaufspaltung einer $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung stellte einen ersten Hinweis für die richtige Regioselektivität der Bromierung dar. Diese Vermutung konnte durch Auswertung des HMBC-Spektrums für das Signal H_A , welchem zudem eine $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung zum quartären Kohlenstoff der benachbarten bisarylischen Brücke zugeordnet werden kann, weiter bekräftigt werden.

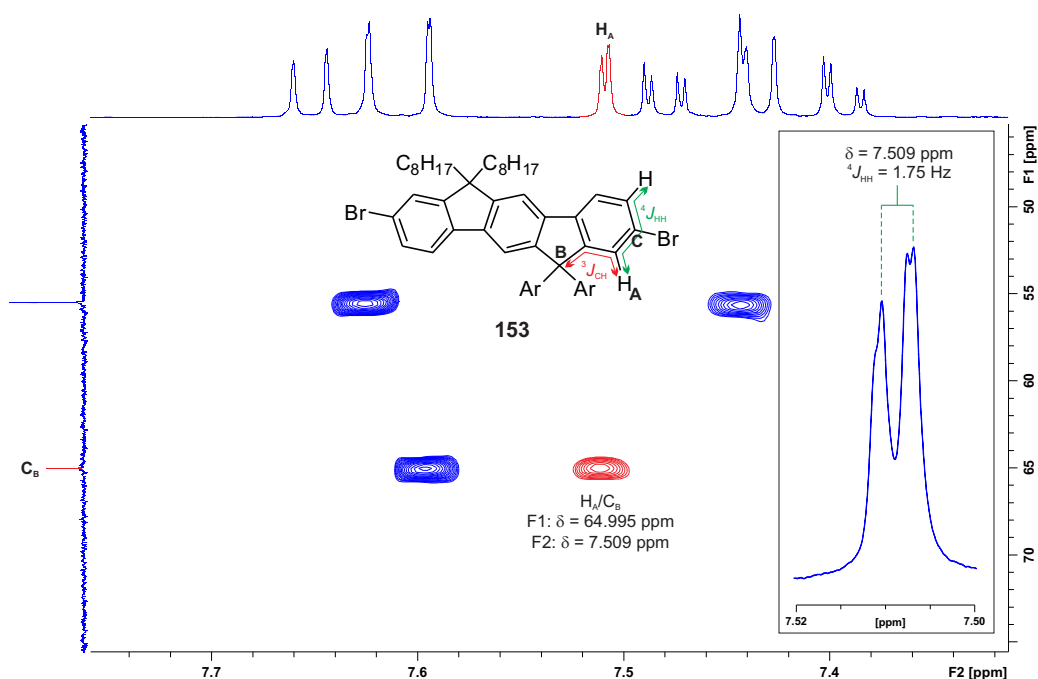


Abbildung 4.21: Ausschnitt des ^1H - ^{13}C -HMBC- und des ^1H -NMR-Spektrums der dibromierten Verbindung **153**: farbig markiert ist die auszulesende $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung (grün) aus dem ^1H -Spektrum und die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung (rot) aus dem HMBC-Spektrum.

Die zweifelsfreie Bestätigung des Vorliegens der Struktur **153** erfolgte durch die Auswertung des 1,1-ADAQUATE-Spektrums und der dort auslesbaren $^2J_{\text{CH}}$ -Korrelation des Protons H_A mit dem Kohlenstoffatom C (Abb. 4.22).

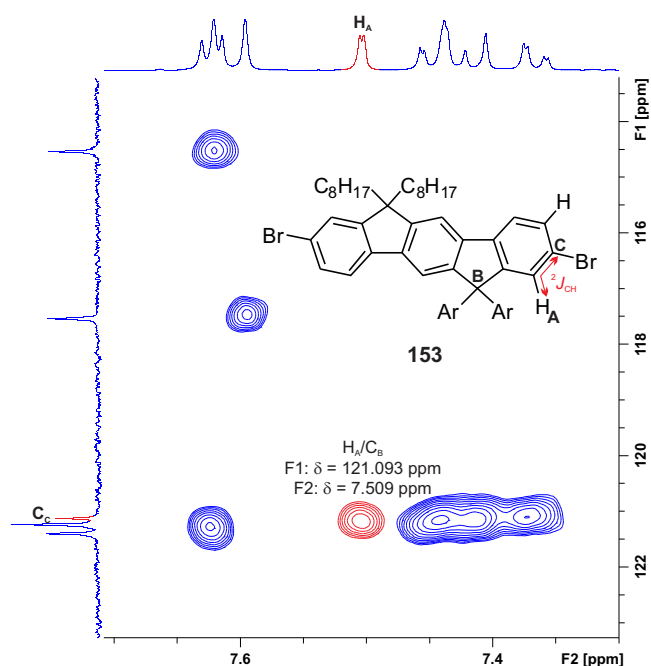
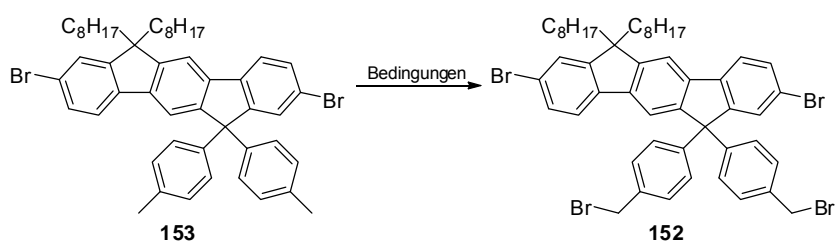


Abbildung 4.22: Relevanter Ausschnitt des 1,1-ADEQUATE-Spektrums zur Verifizierung der Struktur des dibromierten Indenofluorens **153**.

Bei dem so erhaltenen, zweifach bromierten Indenofluoren **153** musste anschließend die Seitenkette funktionalisiert werden, um auf der letzten Stufe zu den gemischten Indenofluorenen vom Typ **139** die entsprechenden Oxetane installieren zu können. Hierzu wurden zunächst verschiedene Möglichkeiten der Bromierung an den tolyischen Positionen im Indenofluoren **153** getestet, um die Verbindung **152** aufzubauen (Schema 4.34).

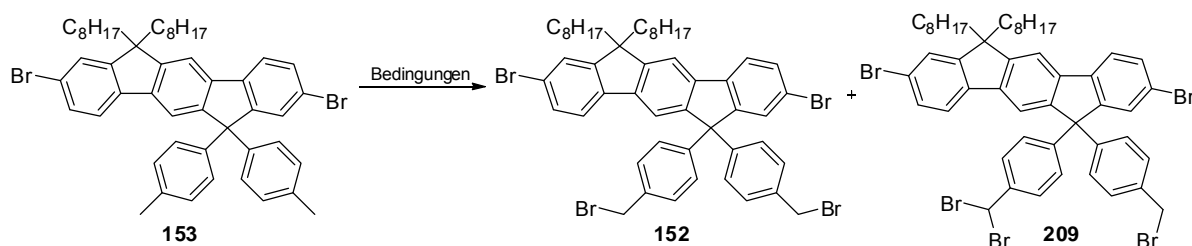


Schema 4.34: Geplante Seitenkettenfunktionalisierung des Indenofluorens **153** zum tetrabromierten Produkt **152**.

Zunächst wurden verschiedene Varianten unter Einsatz von *N*-Bromsuccinimid als Reagenz getestet. Im einfachsten Fall wurde das dibromierte Indenofluoren **153** in Chloroform gelöst mit dem Reagenz versetzt und zum Rückfluss erhitzt, wobei jedoch keinerlei Reaktionsumsatz detektiert werden konnte (Tab 4.9, #1). Aus diesem Grund wurde ein Lösungsmittelwechsel von Chloroform zu Tetrachlorkohlenstoff vollzogen, was eine höhere

Reaktionstemperatur ermöglicht und in dem sich das Koppelprodukt Succinimid nicht löst. Dieser Wechsel brachte zwar bezüglich des Umsatzes des Eduktes **153** den gewünschten Erfolg, zeigte aber auch mit der Bildung überbromierter Nebenprodukte, wie zum Beispiel der pentabromierten Spezies **209**, eine weitere Problematik auf (Tab. 4.9, #2). Bereits nach vier Stunden zeigte die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung einen nicht unerheblichen Anteil an Nebenprodukt, weshalb die Reaktion trotz nicht vollständigen Umsatzes abgebrochen wurde. Weiterhin war es aufgrund der geringen *R_F*-Differenz zwischen dem gewünschten Produkt **152** und den Nebenprodukten flash-säulenchromatographisch nicht möglich, diese Mischung zu trennen. Die Arbeit unter Schlenkbedingungen führte zwar zu einer sehr viel geringeren Nebenproduktbildung, verschlechterte aber auch den Umsatz bei deutlich verlängerter Reaktionszeit, womit die Problematik der Isolierung des Produktes **152** bestehen blieb (Tab. 4.9, #3).

Tabelle 4.9: Getestete Varianten der NBS-vermittelten Bromierung^[169] am Indenofluoren **153** (Aus der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde das Verhältnis der Methyl-, Methylene- und Methin-Protonen zueinander in der erhaltenen Mischung bestimmt).



#	Reagenz [Äq.]	LM	T [°C]	t [h]	153/152/209 [%] ^[e]
1	NBS (2.00)	CHCl ₃	61	32	100/0/0 ^[d]
2	NBS (2.00)	CCl ₄	77	4	12/69/19
3 ^[a]	NBS (2.09)	CCl ₄	77	72	45/52/3
4 ^[b]	NBS (2.18)	CCl ₄	77	4	0.8/86/13.2
5 ^[b]	NBS (2.03)	CCl ₄	60	24	17/71/12
6 ^[a,b]	NBS (2.20)	CCl ₄	77	48	7/61/32
7 ^[a,c]	NBS (2.00)	CCl ₄	77	4	16/71/13

[a] Unter Schlenkbedingungen und mit abs. Lösungsmittel durchgeführte Synthese; [b] AIBN als Radikalkettenstarter zugesetzt; [c] DBPO als Radikalkettenstarter zugesetzt; [d] Kein Umsatz detektierbar; [e] Anteil im Produktgemisch.

Im Folgenden ist die Untersuchung des Reaktionsfortschritts mittels ^1H -NMR-Spektroskopie am Beispiel einer NBS-vermittelten Bromierung unter Standardbedingungen dargestellt (Abb. 4.23). Nach den ersten zwei Stunden ist nur ein geringer Umsatz des Eduktes **153** zu erkennen, welcher primär zum gewünschten Produkt **152** stattfindet und auch in der darauffolgenden Stunde weiter gesteigert wird (Vergleich der Intensitäten der Protonensignale der Methyl- und Methylengruppe). Die vermehrte Produktbildung stellt aber zugleich auch ein intrinsisches Problem der Synthese dar, da die bereits bromierte Seitenkette des Produktes **152** eine höhere Reaktivität in der Bromierung aufzuweisen scheint und somit die unerwünschte Nebenproduktbildung maßgeblich fördert. Dies wird zudem durch die merkliche Zunahme der Intensität des Methinprotonen-Signals der Nebenprodukte verdeutlicht.

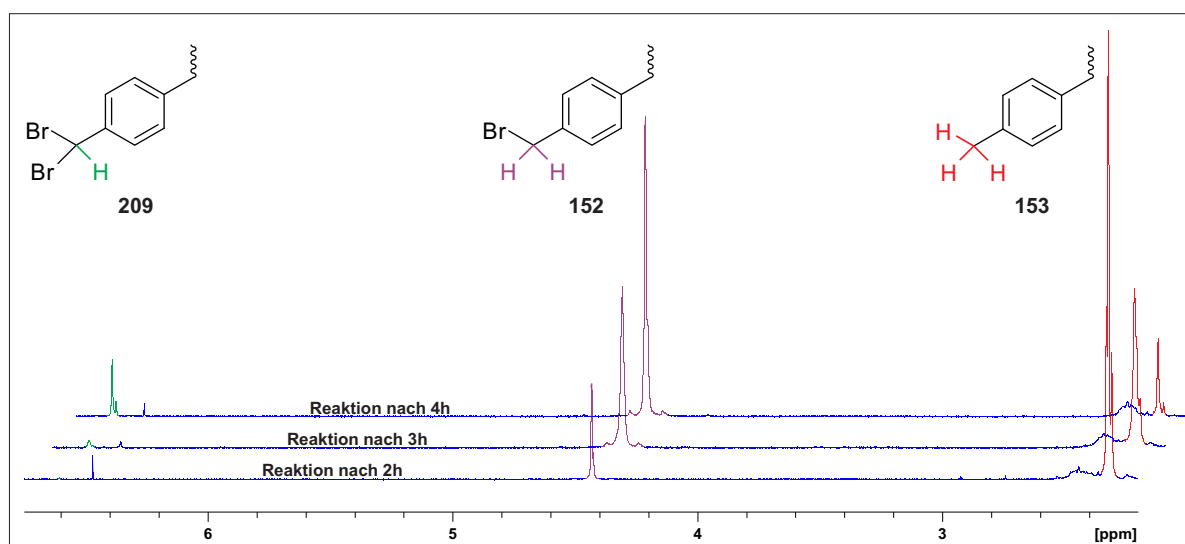


Abbildung 4.23: ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) des Reaktionsverlaufes der NBS-vermittelten Seitenkettenbromierung des Eduktes **153** zu verschiedenen Zeitpunkten (Tab. 4.9, #2).

Durch den Zusatz von AIBN als Radikalkettenstarter konnte die Reaktionsgeschwindigkeit dramatisch gesteigert und der Umsatz des Eduktes **153** nahezu vervollständigt werden (Tab. 4.9, #4). Dennoch war es auch hier nicht möglich, die Nebenproduktbildung zu unterbinden. Eine Verringerung der Temperatur bei gleichzeitiger Verlängerung der Reaktionszeit führte zwar zu einer klar geringeren Nebenproduktbildung, unterband diese aber nicht vollständig (Tab. 4.9, #5). Ein ähnlicher Sachverhalt war für das Arbeiten unter Schlenkbedingungen, sowohl mit AIBN als auch mit DBPO als Kettenstarter, zu verzeichnen (Tab. 4.9, #6 und #7). Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass die Nebenproduktbildung

lediglich minimiert werden konnte, was speziell im Fall der unter Schutzgas durchgeführten Synthesen gelang. Hierbei zeigte sich, dass das beste Ergebnis für die Bromierung mit lediglich drei Prozent der überbromierten Spezies ohne zusätzlichen Radikalkettenstarter erzielt wurde (Tab. 4.9, #3). Das Vorliegen mehrerer Spezies mit variierendem Bromierungsgrad wurde sowohl durch NMR-spektroskopische als auch mit massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigt. Dabei konnte im EI-Spektrum nicht nur das Vorliegen des Produktes **152** und der pentabromierten Verbindung **209** bestätigt, sondern auch die hexabromierte Spezies **210** nachgewiesen werden (Abb. 4.24).

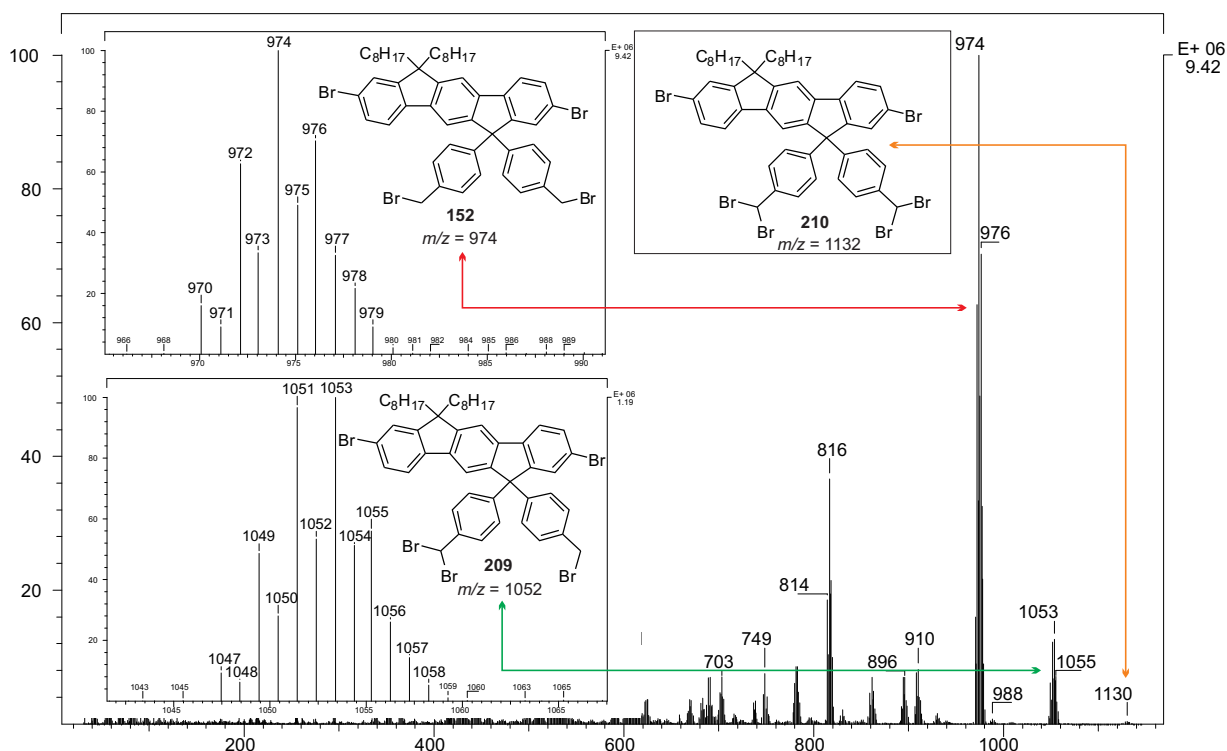


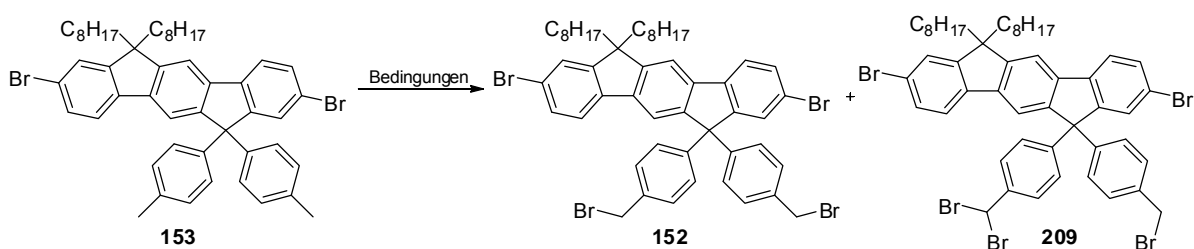
Abbildung 4.24: EI-Massenspektrum einer aus der NBS-vermittelten Bromierung erhaltenen Säulfraktion inklusive der Spreizungen der Isotopenmuster für das Produkt **152** und das fünfmal bromierte Nebenprodukt **209** (Tab. 4.9, #6).

Da diese Verbindungen speziell so entwickelt wurden, dass eine Kristallisation ebendieser im späteren Diodenbetrieb ausgeschlossen werden kann, schieden alternative Reinigungsmethoden, wie Umkristallisieren oder Sublimieren, aus. Dennoch wurden auch Tests zur Kristallisation der Verbindungen durchgeführt, die jedoch lediglich ein Ausfällen der Produktmischung ohne Aufreinigungseffekt zur Folge hatten.

Da unter den bisher getesteten Bedingungen das tetrabromierte Indenofluoren **152** nicht erfolgreich isoliert werden konnte, wurden weitere Methoden zur Seitenkettenfunktionalisierung getestet. Analog zur Bromierung mit NBS wurden

Umsetzungen mit *N*-Chlorsuccinimid und *N*-Iodsuccinimid durchgeführt, wobei in beiden Fällen auch nach 48 Stunden noch kein Umsatz des Eduktes **153** detektierbar war (Tab. 4.10, #1 und #2). Bei der Verwendung von elementarem Brom in Dichlormethan konnte bei verlängerter Reaktionszeit auch kein Umsatz festgestellt werden (Tab. 4.10, #3). Dies war erst beim Wechsel des Lösungsmittels hin zu *n*-Nonan möglich, wobei unter diesen Bedingungen zum ersten Mal kein überbromiertes Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte (Tab. 4.10, #4). Da jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit und der damit verbundene Umsatz sehr gering waren und sich die Abtrennung des Lösungsmittels relativ schwierig gestaltete, wurde diese Variante der Bromierung nicht weiter verfolgt. Ebenso erfolglos verlief der Versuch unter Verwendung von Bortribromid in Tetrachlorkohlenstoff, da dabei erneut kein Umsatz detektiert wurde (Tab. 4.10, #5).

Tabelle 4.10: Weitere alternative Versuche zur Seitenkettenfunktionalisierung des Indenofluorens **153**.



#	Reagenz [Äq.]	LM	T [°C]	t [h]	153/152/209 [%] ^[e]
1 ^[a,b]	NCS (1.98)	CCl ₄	77	48	100/0/0 ^[c]
2 ^[a,b]	NIS (2.12)	CCl ₄	77	48	100/0/0 ^[c]
3 ^[a]	Br ₂ (2.20)	CH ₂ Cl ₂	40	72	100/0/0 ^[c]
4	Br ₂ (1.72)	<i>n</i> -Nonan	151	1	93/7/0 ^[d]
5 ^[a]	BBr ₃ (1.20) ^[170]	CCl ₄	RT	48	100/0/0 ^[c]
6 ^[a]	CBr ₄ (1.90) ^[171]	-	120 - 150	24	56/39/5
7 ^[172]	KBrO ₃ (3.98) NaHSO ₃ (4.11)	EE/H ₂ O	RT	4	21/76/3
8 ^[172]	NaBrO ₃ (4.06) NaHSO ₃ (4.03)	EE/H ₂ O	RT	12	7/83/10

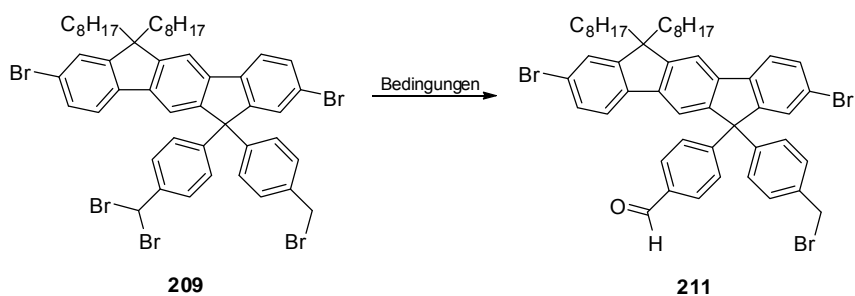
[a] Unter Schlenkbedingungen und mit abs. Lösungsmittel durchgeführte Synthese; [b] AIBN als Radikalkettenstarter zugesetzt; [c] Kein Umsatz detektierbar; [d] Kein überbromiertes Nebenprodukt detektierbar; [e] Anteil im Produktgemisch.

Ein weiteres Protokoll wurde in einer Schmelze aus Tetrabromkohlenstoff ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt (Tab. 4.10, #6). Hierbei wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie des Rohproduktes eine Mischung aus Edukt **153**, Produkt **152** und überbromierten Nebenprodukten nachgewiesen. Zudem leidet diese Synthese unter einem sehr schlechten Umsatz, was auf die Durchführung in der Schmelze zurückgeführt werden kann. Weitere Versuche wurden mit Kalium-, respektive Natriumbromat, als Bromquelle durchgeführt (Tab. 4.10, #7 und #8). In beiden Synthesen wurde das untrennbare Produkt-Nebenprodukt-Gemisch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches identifiziert.

Der bessere Umsatz und damit verbunden auch die gesteigerter Nebenproduktbildung wurden unter Einsatz von Natriumbromat erzielt, was aber auch auf die dreimal längere Reaktionszeit zurückgeführt werden kann. Da alle bisher getesteten Möglichkeiten der Seitenkettenbromierung am unzureichenden Umsatz oder der Bildung untrennbarer Gemische scheiterten, galt es andere mögliche Zugänge zum tetrabromierten Indenofluoren **152** bzw. den Monomeren vom Typ **139** zu entwickeln.

Eine Strategie sah vor, das erhaltene Produktgemisch einer Hydrolyse zu unterziehen, um die im Nebenprodukt **209** enthaltene benzalische Position in den korrespondierenden Aldehyd **211** zu überführen (Tab. 4.11). Damit sollte im Gemisch ein größerer Polaritätsunterschied und damit verbunden eine größere R_F -Differenz der enthaltenen Strukturen resultieren, so dass sich das gewünschte Produkt **152** flash-säulenchromatographisch abtrennen lässt. Unter den ersten gewählten Bedingungen konnte tatsächlich bereits nach einer Stunde bei Raumtemperatur ein Teilumsatz der Mischung festgestellt werden (Tab. 4.11, #1). Dies wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das auftretende Signal für aldehydische Protonen ($\delta = 9.91$ ppm) bestätigt. Da im Folgenden durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionszeit der Umsatz nicht weiter gesteigert werden konnte, fand ein Wechsel des Lösungsmittels hin zu Toluol/Wasser statt (Tab. 4.11, # 2).

Tabelle 4.11: Verschiedene Hydrolyseversuche des pentabromierten Nebenproduktes **209**.



#	LM (v/v 1:1)	T [°C]	t [h]
1	Et ₂ O/H ₂ O	RT - 34	3
2	Toluol/H ₂ O	100	2
3	Toluol/NaOH (3M)	100	2
4 ^[a]	Toluol/NaOH (3M)	100	24

[a] TBAB als Phasentransferkatalysator zugesetzt.

Es gelang durch Erhöhung der Reaktionstemperatur jedoch nicht, den Umsatz weiter zu verbessern und auch die Erhöhung der Nucleophilie beim Wechsel des Lösungsmittels zu konzentrierter Natronlauge brachte zunächst nicht den gewünschten Erfolg (Tab. 4.11, #3). Erst der Zusatz von Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator erzeugte einen sichtbaren höheren Umsatz (Tab. 4.11, #4). Dieser ist jedoch nicht der erwarteten Bildung des Aldehyds **211** aus der fünffach bromierten Spezies **209** zuzuschreiben. Vielmehr wurde mittels ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen deutlich, dass in dem Maße in dem das Signal für die benzylicischen Protonen in Nachbarschaft zu dem Bromatom abnahm ($\delta = 4.46$ ppm), die Bildung eines Signals für benzylicische Protonen ($\delta = 4.66$ ppm) in Nachbarschaft zu Hydroxygruppen verzeichnet werden konnte (Abb. 4.25).

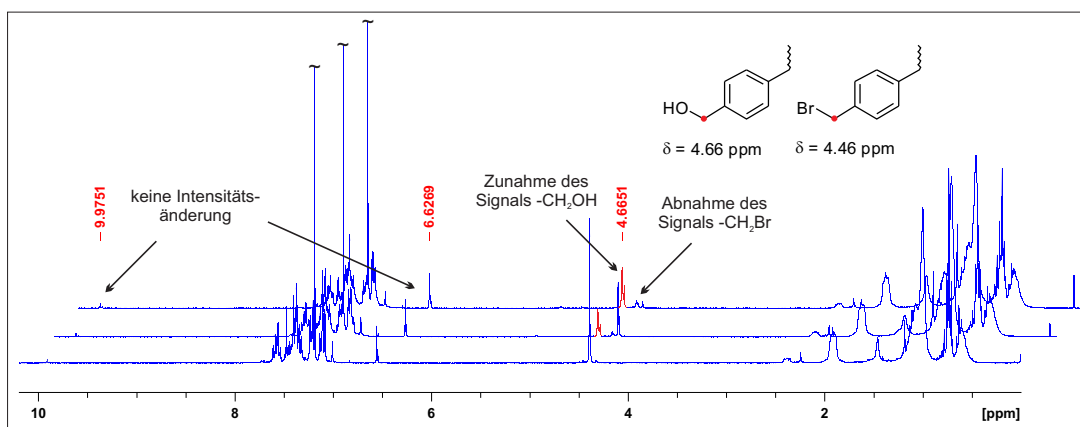


Abbildung 4.25: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Hydrolyse: Mit der Abnahme des RCH_2Br -Signals bildet sich ein neues Protonensignal aus, dessen chemische Verschiebung zu einem RCH_2OH -Signal passt ($\text{R} = \text{Aryl}$).

Das aldehydische Signal und auch das Signal für die Methin-Protonen zeigten hingegen über den gesamten Reaktionsverlauf keine Änderung ihrer Intensität. Nach extraktiver Aufarbeitung des Rohproduktes und anschließender Reinigung über präparative HPLC konnte das gemischte Indenofluoren **212** in sehr geringer Ausbeute isoliert werden (Abb. 4.26).

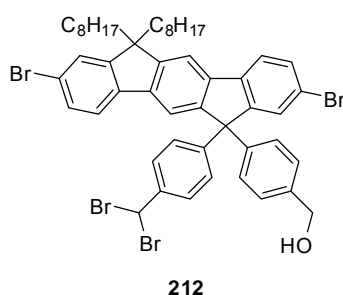
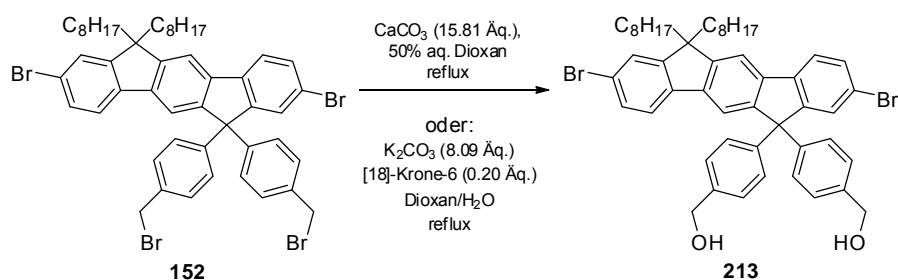


Abbildung 4.26: Aus der ersten Hydrolyse isoliertes Indenofluoren **212**.

Dessen Vorliegen konnte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie zweifelsfrei bestätigt werden. Da diese Umsetzung überraschenderweise sehr langsam verlief und zudem nur das für die Monomersynthese unbrauchbare Produkt **212** lieferte, wurde diese Route nicht weiter verfolgt.

Die bis dato erhaltenen Ergebnisse führten zu der Überlegung nicht nur selektiv die überbromierten Spezies in die korrespondierenden Aldehyde zu überführen, sondern die Mischungen vollständig zu hydrolysieren und dabei auch das benötigte Zwischenprodukt **152** in das Hydroxy-substituierte Pendant **213** zu überführen (Schema 4.35). Das so erhaltene Diol **213** könnte wiederum mit den Halogen-terminierten Oxetanen zu den entsprechenden Monomeren vom Typ **139** umgesetzt werden und dann eventuell effektiver vom Gemisch separiert werden.



Schema 4.35: Versuche zur Hydrolyse der tetrabromierten Spezies **152** unter Verwendung von Calcium- oder Kaliumcarbonat.

In der ersten Synthese unter Einsatz von Kalk in wässrigem Dioxan fand aufgrund der schlechten Löslichkeit des Eduktgemisches und der daraus resultierenden Suspensionsbildung keine Umsetzung statt. In einem zweiten Versuch wurde mit Kaliumcarbonat in einer Mischung aus Dioxan und Wasser gearbeitet. Um hier eine Suspensionsbildung zu vermeiden, wurde das Eduktgemisch zunächst in Dioxan gelöst, mit Wasser, Kaliumcarbonat und dem Ether versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Dabei war selbst nach 72 Stunden nur ein geringer Umsatz zu erkennen, weshalb die Reaktion zu diesem Zeitpunkt beendet und aufgearbeitet wurde. Schon die NMR-spektroskopische und die massenspektrometrische Untersuchung des Rohproduktes zeigte das Vorliegen eines Gemisches, welches das Diol **213** und den Dialdehyd **214**, das gemischte Indenofluoren **215** und die bromierten Verbindungen **212** sowie **152** enthielt (Abb. 4.27). Aufgrund der geringen Substanzmenge, des geringen Umsatzes als auch des nicht trivialen Trennungproblems wurde auch an dieser Stelle auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

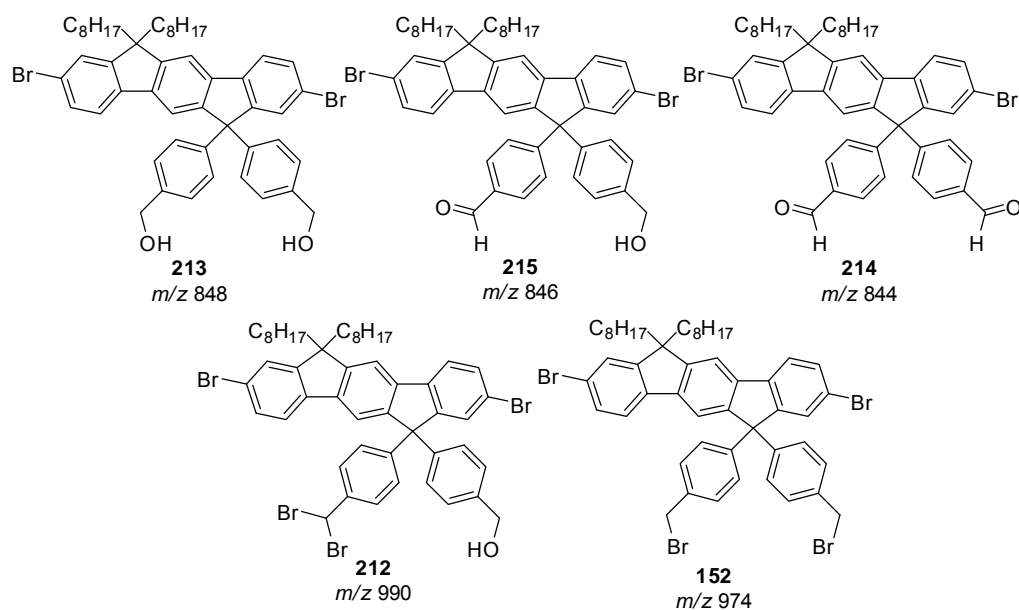
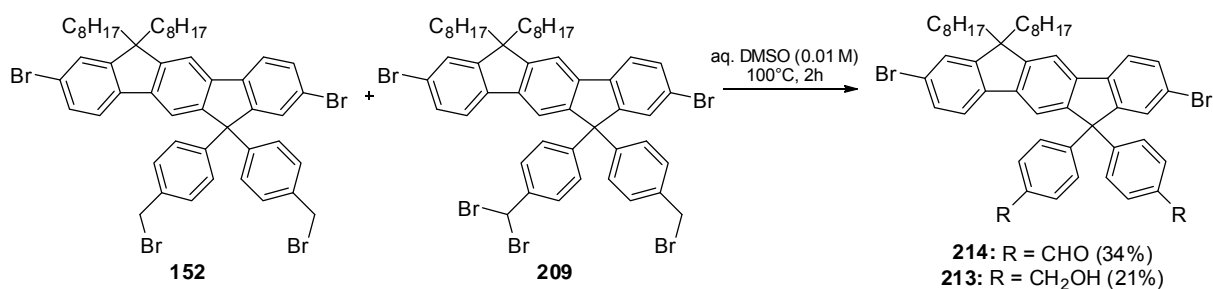


Abbildung 4.27: Bei der Hydrolyse mit Kaliumcarbonat erhaltenes Produktgemisch.

In der dritten Variante wurde das Gemisch in wässrigem DMSO gelöst und für zwei Stunden erhitzt (Schema 4.36). Dabei konnten schon im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes keine Signale halogener Spezies mehr vorgefunden werden, woraus geschlossen werden konnte, dass die Hydrolyse des Eduktgemisches vollständig war.



Schema 4.36: DMSO-vermittelte Hydrolyse des Bromidgemischs.

Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung konnte dabei sowohl der Dialdehyd **214** als auch das Diol **213** in geringer Ausbeute und mäßiger Reinheit isoliert werden. Das Vorliegen der beiden Produkte wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt (Abb. 4.28). Neben diesen beiden Strukturen wurde auch das gemischte Indenofluoren **215** isoliert, welches allerdings durch die Desymmetrisierung in der Seitenkette für den weiteren Verlauf der Route unbrauchbar ist.

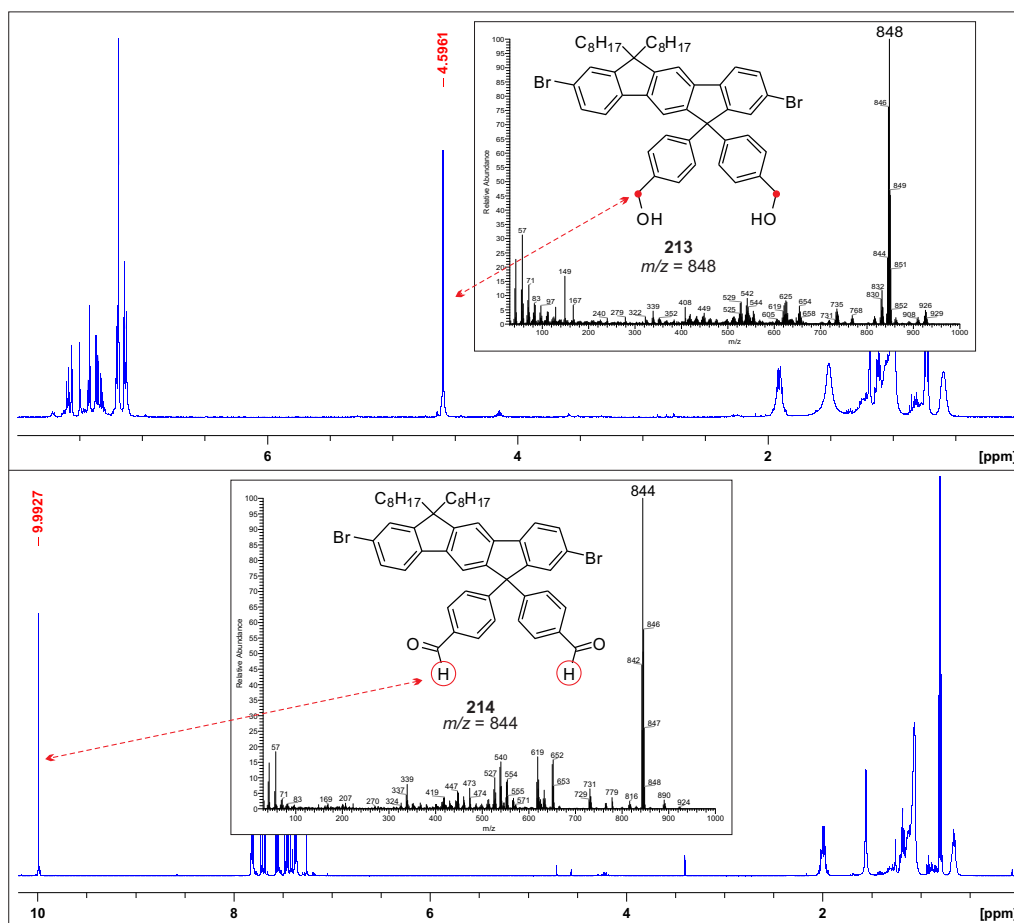


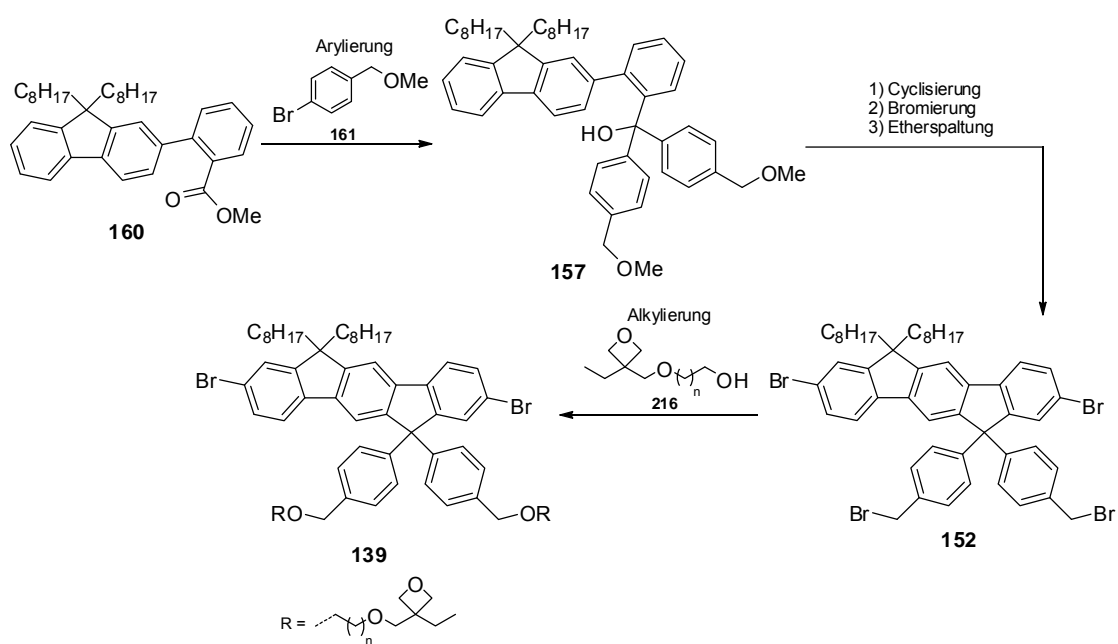
Abbildung 4.28: ^1H -NMR-Spektren und EI-Massenspektren für das Diol **213** (oben) und den Dialdehyd **214** (unten).

Der so isolierte Dialdehyd **214** ist prinzipiell in einer weiteren Stufe mittels einer Reduktion in das Diol **213** überführbar. Da aber die Ausbeute der beiden Produkte **214** und **213** in weiteren Umsetzungen nicht gesteigert werden konnten, stellt auch diese Variante der Hydrolyse keine Alternative für die Herstellung der Monomere vom Typ **139** dar.

Da sowohl die Bromierung der Seitenkette als auch die Hydrolyse der daraus erhaltenen Produktgemische zum größten Teil erfolglos blieben, wurden die Untersuchungen und Versuche zu dieser Zugangsrute abgebrochen und basierend auf den hier gesammelten Ergebnissen ein neuer Syntheseweg entwickelt.

4.3.3.2 Weg B: Variation des Eduktes

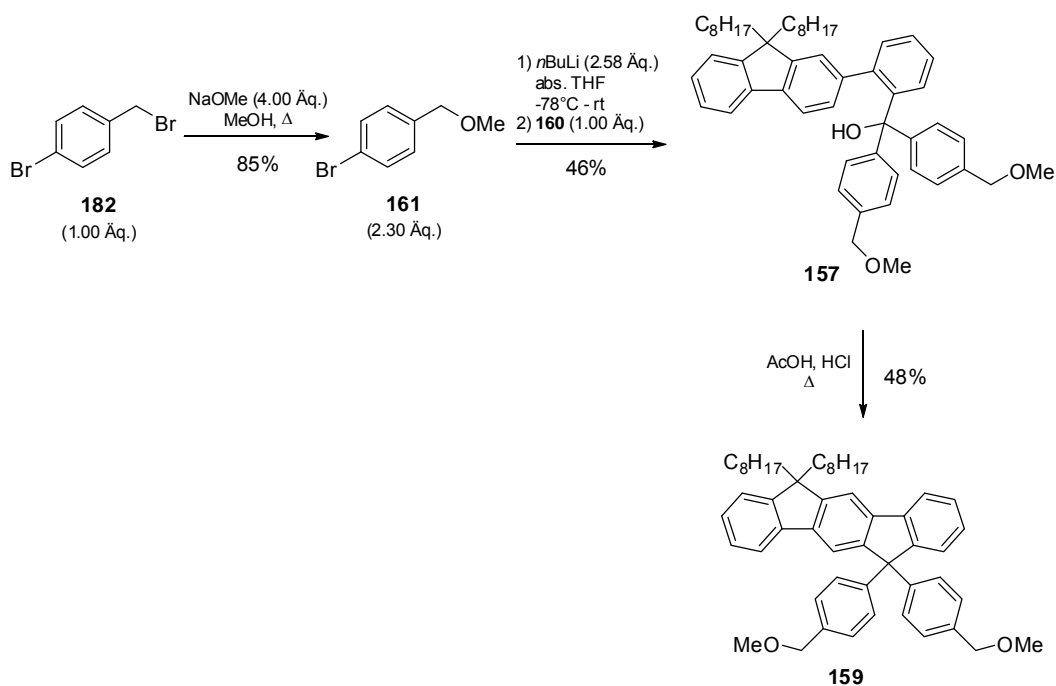
Die weiterentwickelte Syntheseroute zu den Monomeren vom Typ **139** sieht einen Wechsel des Eduktes von 4-Bromtoluol **162** zum 4-Brombenzylmethylether **161** vor (Schema 4.37). Begründet ist dieser Wechsel in der Stabilität der Methoxygruppe gegenüber den benötigten Reaktionsbedingungen beim Aufbau des Indenofluorengrundkörpers. Auch hier beginnt die Synthese zunächst mit der Arylierung des Fluorenylester **160**, woraus das carbinolische System **157** resultiert, welches jedoch nun zwei Methoxy-Substituenten trägt. Danach soll, wie bereits zuvor beschrieben, das Carbinol **157** zunächst cyclisiert und anschließend am Grundkörper zweifach bromiert werden. Im Schlüsselschritt dieser Route wird über eine Etherspaltung das tetrabromierte Indenofluoren **152** freigesetzt, welches in der letzten Stufen unter den Alkylierungsbedingungen nur noch mit den Oxetanen **216** zu den Monomeren **139** umgesetzt werden muss.



Schema 4.37: Zugangsrute zu den Monomeren vom Typ **139** ausgehend von 4-Brombenzylmethylether **161**.

Der Vorteil der Etherspaltung liegt darin, dass im Gegensatz zu den Bedingungen der allylischen Bromierung in der letzten Route keine Nebenproduktbildung durch Überbromierung der Seitenkette zu erwarten ist und das Zwischenprodukt **152** deshalb einfach zu isolieren sein sollte.

Zunächst wurde aus 4-Brombenzylbromid **182** unter den Bedingungen einer nucleophilen Substitution der 4-Brombenzylmethylether **161** hergestellt, was in guter Ausbeute gelang (Schema 4.38). Danach wurde der Ether **161** in einem Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium in die korrespondierende, lithiierte Spezies überführt, welche mit dem zugegeben Fluorenylester **160** zum Carbinol **157** abreagierte.



Schema 4.38: Synthese des Bismethoxyfluorens **159** ausgehend von 4-Brombenzylbromid **182** und dem Fluorenylester **160**.

Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Produkt **157** in mäßiger Ausbeute aber guter Reinheit als farbloses Öl isoliert werden, wobei dessen Struktur durch NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen zweifelsfrei verifiziert wurde (Abb. 4.29 oben). Anschließend wurde das Carbinol **157** unter Verwendung von Essigsäure und Salzsäure zum Bismethoxyindenofluoren **159** cyclisiert, welches nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung ebenfalls in mäßiger Ausbeute, aber sehr guter Reinheit isoliert werden kann. Dessen Charakterisierung wurde erneut mit NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie durchgeführt (Abb. 4.29 unten).

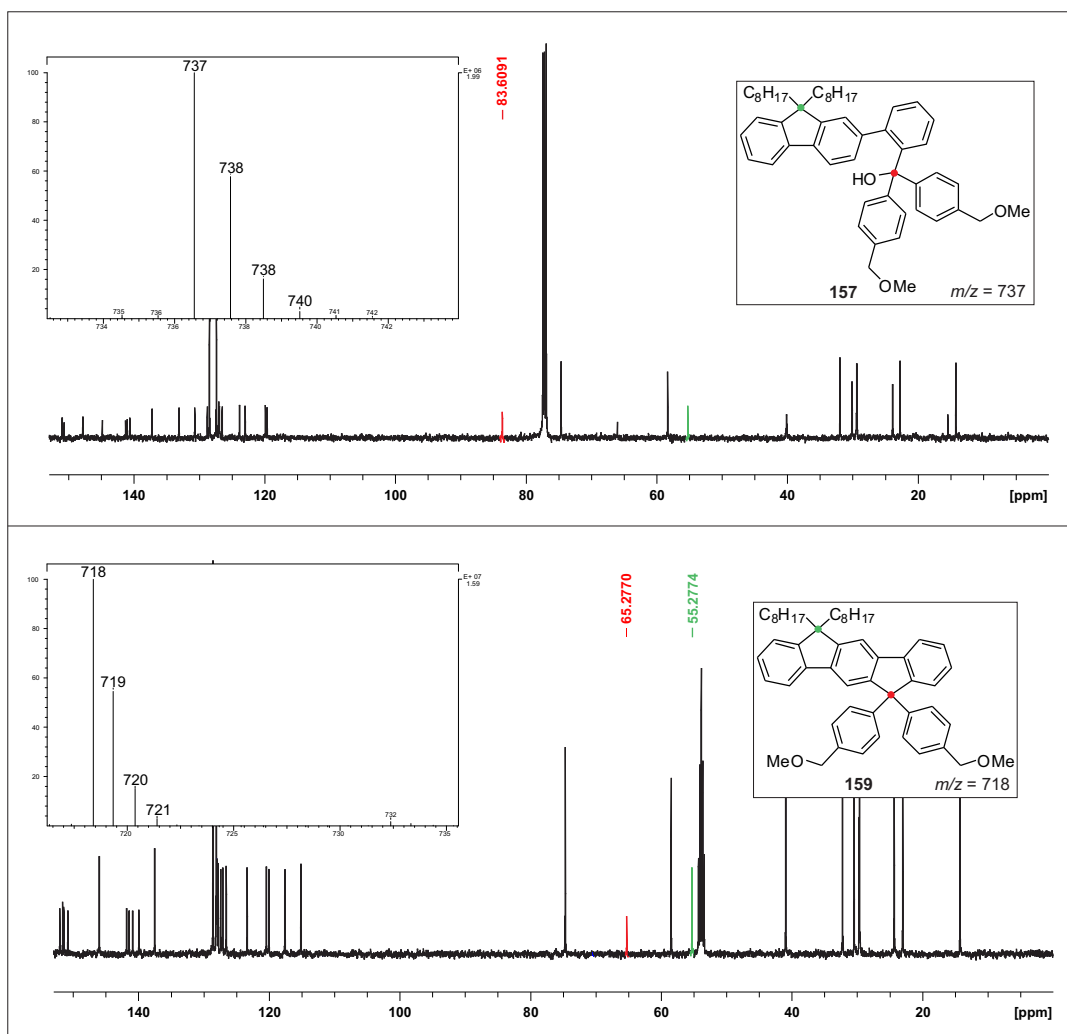
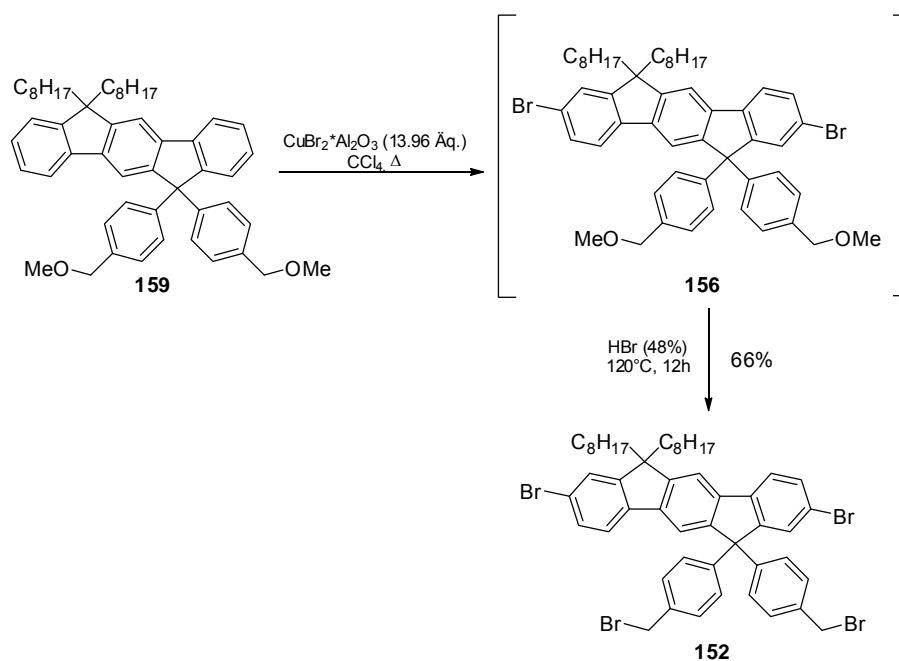


Abbildung 4.29: ¹³C-NMR-Spektren inklusive der relevanten Signale und der Spreizung des Molekülionenpeaks aus dem EI-Spektrum für das Carbinol **157** (oben) und das Bismethoxyindeno-fluorene **159** (unten).

Das isolierte Bismethoxyindeno-fluorene **159** wurde danach unter den bekannten Bedingungen am Grundgerüst zweifach bromiert (Schema 4.39) und die korrekte Regioselektivität und Anzahl dieser Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie des erhaltenen Rohproduktes überprüft, bevor dieses direkt in der nächsten Stufe eingesetzt wurde. Dafür wurde dieses in konzentrierte Bromwasserstoffsäure vorgelegt und über Nacht auf 120°C erhitzt. Das Rohprodukt des zweifach bromierten Indeno-fluorens **156** war dabei in der Säure vollkommen unlöslich und bildete beim Erreichen der Reaktionstemperatur eine schwarze Masse. Trotz der Unlöslichkeit des Eduktes fand über die Dauer der Reaktion eine Umsetzung statt.



Schema 4.39: Synthese des tetrabromierten Indenofluorens **152** über die Kernbromierung-Etherspaltungs-Sequenz.

Nach der flash-säulenchromatographischen Aufreinigung konnte das tetrabromierte Indenofluoren **152** in moderater Ausbeute und scheinbar guter Reinheit isoliert werden. Im Zuge der vollständigen Charakterisierung der Verbindung wurde jedoch ein geringer Teil an überbromierten Nebenprodukt im EI-Massenspektrum nachgewiesen, welcher sich nicht abtrennen ließ (Abb. 4.30b). Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Signal für Methinprotonen ($\delta = 6.6$ ppm) vorhanden ist, muss davon ausgegangen werden, dass die Mehrfachbromierung in diesem Fall am Grundkörper des Indenofluorens stattgefunden haben muss. Der Vergleich der Massenspektren für die Kernbromierung und die Etherspaltung zeigt weiterhin, dass es erst auf der Stufe der Etherspaltung zur Bildung des Nebenproduktes gekommen ist (Abb. 4.30a zu 4.30b). Somit ist anzunehmen, dass die dortigen Reaktionsbedingungen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 120°C die Ursache für das gebildete Nebenprodukt darstellen. Ein weiteres Protokoll unter Verwendung von Bromtrimethylsilan in Chlorbenzol bei 75°C war auch nicht zielführend, da hierbei lediglich minimale Umsätze und zum Teil nur einfache Spaltung der Ether in der Seitenkette des Indenofluorens stattfanden.

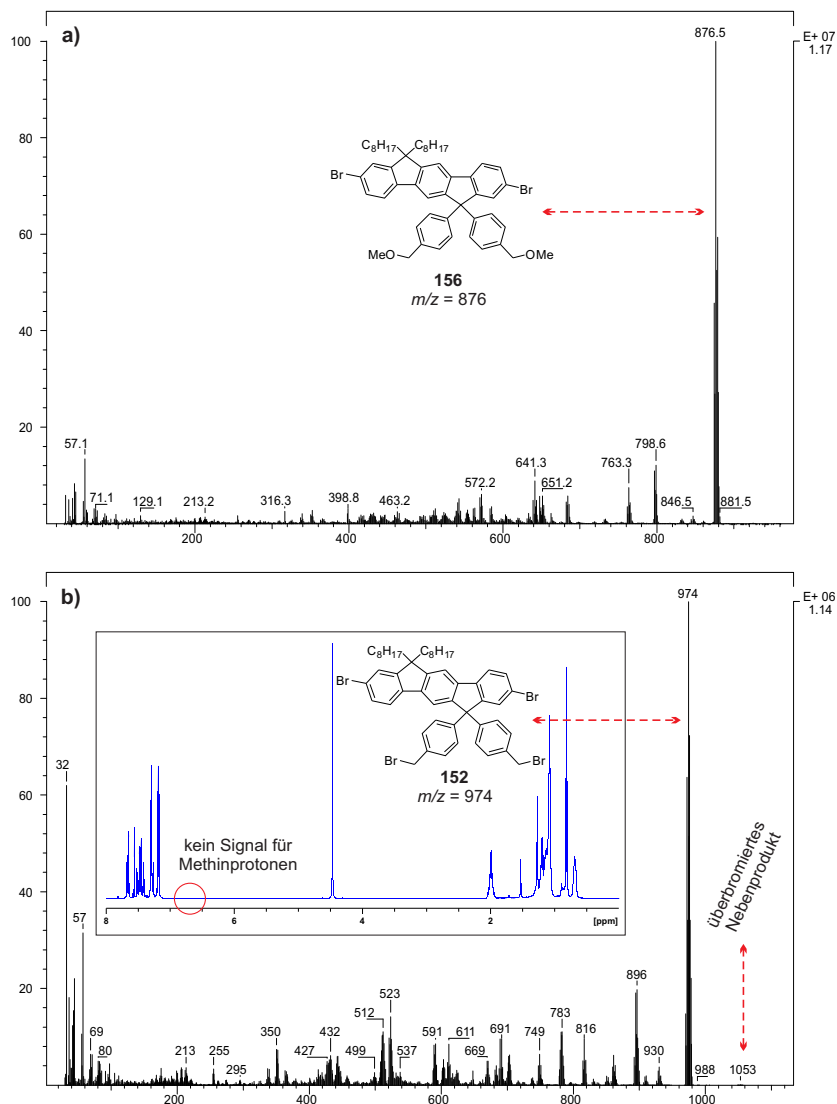
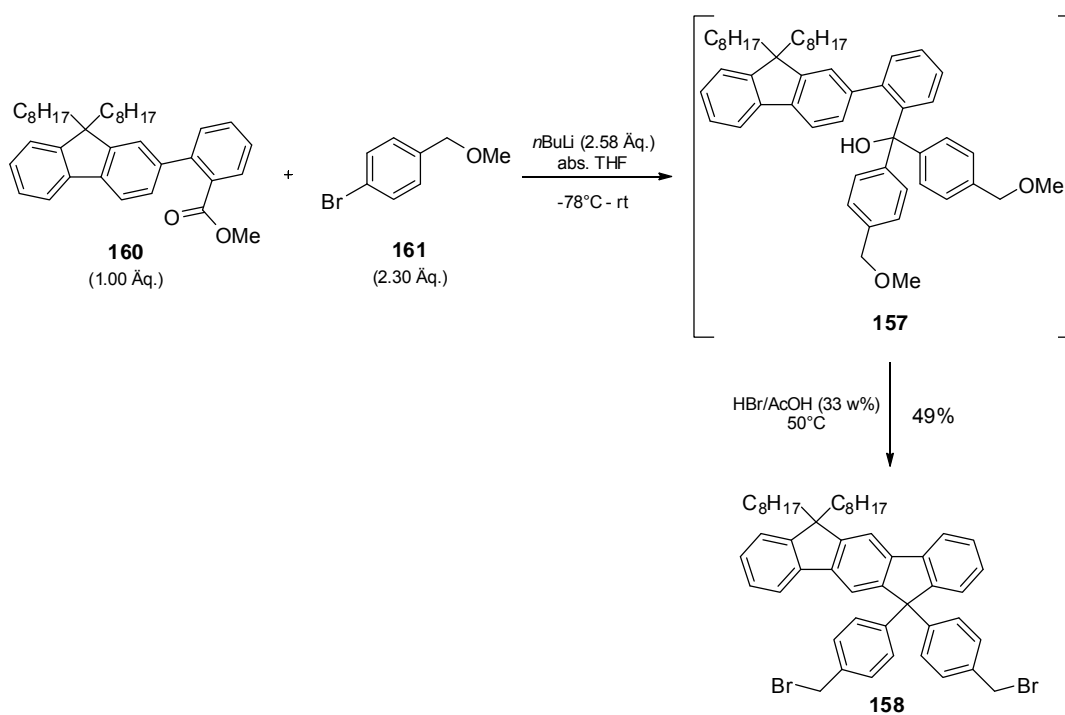


Abbildung 4.30: a) EI-Massenspektrum des zweifach kernbromierten Bismethoxyindenofluorens **156** und b) EI-Massenspektrum und 1H -NMR-Spektrum des tetrabromierten Indenofluorens **152**.

Aufgrund dieser Ergebnisse war es notwendig erneut, eine neue Route zu den Monomeren **139** zu entwickeln, beziehungsweise die bestehende zu verändern. Da die Neuentwicklung einer Route und deren Umsetzung die zeitlich aufwendigere Methode dargestellt, wurde zunächst noch einmal versucht, in einer weiteren Variation des bisher bekannten Syntheseweges die Zielstrukturen für die Emittiermaterialien herzustellen.

4.3.3.3 Weg C: Konzertierte Cyclisierung und Etherspaltung

Aus dem erhaltenen Wissen der bis dato durchgeführten Synthesen entstand die strategische Überlegung, die Cyclisierung zum Indenofluoren und die Etherspaltung am Carbinol **157** simultan durchzuführen (Schema 4.40). Zunächst wurde, wie bereits beschrieben, aus dem Fluorenylester **160** und dem 4-Brombenzylmethylether **161** das bekannte Carbinol **157** hergestellt. Das erhaltene Rohprodukt wurde daraufhin in essigsaurer Bromwasserstoffsäure aufgenommen und auf 50°C erhitzt, bis kein weiterer Umsatz mehr detektiert werden konnte. Dabei diente die Bromwasserstoffsäure zugleich als Reagenz für Cyclisierung und die Etherspaltung.



Schema 4.40: Synthese des dibromierten Fluorens **158**.

Nach Aufarbeitung und flash-säulenchromatographischer Aufreinigung konnte dabei das Indenofluoren **158** in mäßiger Ausbeute aber mit sehr hoher Reinheit erhalten werden. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte mit NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden. Im ¹H-NMR-Spektrum von **158** kann dabei kein Signal mehr für Methoxy-Protonen ($\delta = 3.5$ ppm) vorgefunden werden, was für eine vollständige Etherspaltung spricht. Desweiteren bestätigte das ¹³C-NMR-Spektrum, dass auch die Cyclisierung erfolgreich verlief (Abb. 4.31a). Mittels EI-Massenspektrum konnte

darüberhinaus anhand des Isotopenmusters verifiziert werden, dass dieses Mal ausschließlich eine zweifache Bromierung stattgefunden hat (Abb. 4.31b). Lediglich eine geringe Verunreinigung ist beim Betrachten des *RP*-HPLC-Chromatogramms zu erkennen ($t = 20.25$ min, Abb. 4.31c). Nichtsdestotrotz müssen die Bedingungen für diese Umsetzung als sehr geschickt gewählt bezeichnet werden, da neben der Ersparnis einer Stufe und der präparativ einfachen Durchführbarkeit auch reines Produkt **158** isoliert werden konnte.

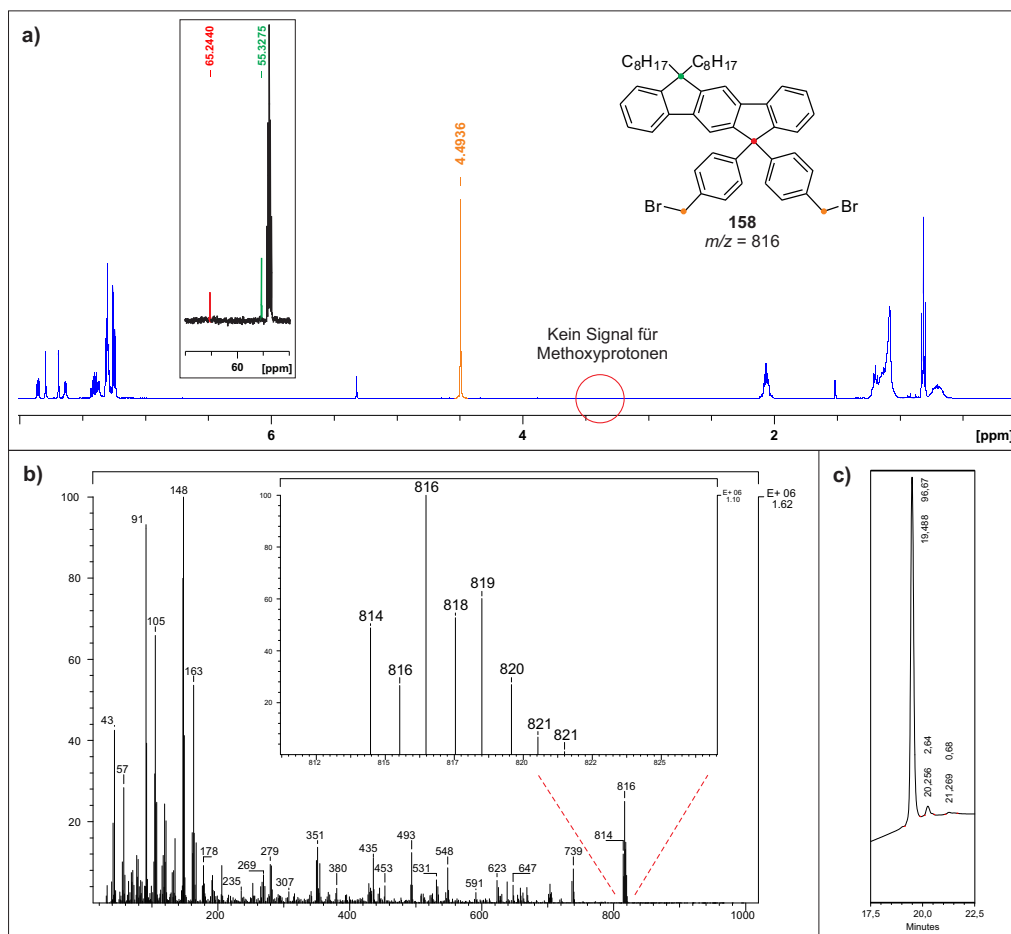
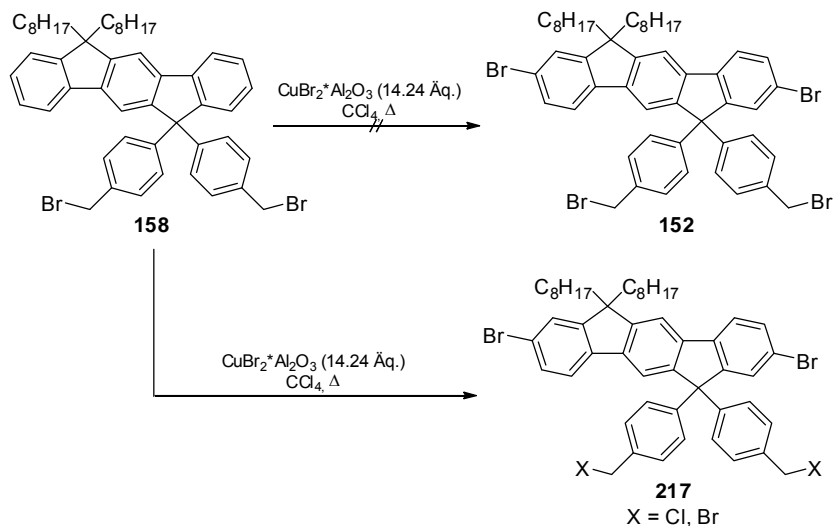


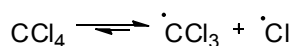
Abbildung 4.31: a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K) und Ausschnitt des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums, b) EI-Massenspektrum und Spreizung des Molekülionenpeaks und c) Ausschnitt des relevanten Bereichs im *RP*-HPLC-Chromatogramm ($\lambda = 299$ nm) für das dibromierte Indenofluoren **158**.

Daran anschließend sollte die Bromierung am Indenofluorengrundkörper unter Verwendung des bekannten Protokolls zur tetrabromierten Spezies **152** durchgeführt werden (Schema 4.41).



Schema 4.41: Geplante und erhaltene Produkte bei der Kernbromierung des dibromierten Indenofluorens **158**.

Bei der folgenden Analyse des erhaltenen Rohproduktes zeigte sich jedoch, dass diese Umsetzung nicht vollkommen erfolgreich verlief. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte dabei entnommen werden, dass mehrere Spezies in der Synthese entstanden sind, wofür beispielsweise ein neues methylenisches Signal ($\delta = 4.550$ ppm) spricht (Abb. 4.32a). Dieses Signal kann Protonen in Nachbarschaft eines Chloratoms zugeordnet werden, was durch den Vergleich der chemischen Verschiebung von Benzylchlorid nachvollzogen werden kann. Somit muss es unter den gewählten Bedingungen zu einer Substitutionsreaktion in der Seitenkette des Indenofluorens gekommen sein. Eindeutig bewiesen wird dies mittels EI-Massenspektrometrie, da im Spektrum neben dem Molekülionenpeak für das eigentliche Produkt **158** auch eindeutig ein Signal für das gemischt halogenierte Indenofluoren **218** zu erkennen ist (Abb. 4.32b). Die Ursache dieser Substitution ist auf das verwendete Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff zurückzuführen. Aufgrund des zugrunde liegenden radikalischen Mechanismus der Bromierung kann das Lösungsmittel sehr leicht in ein CCl_3 - und ein Cl -Radikal zerfallen und an der Reaktion teilnehmen (Schema 4.42).



Schema 4.42: Radikalische Zersetzung von Tetrachlorkohlenstoff.

Eine weitere Möglichkeit besteht in den enthaltenen Resten an Chlorwasserstoffsäure im Lösungsmittel, welche, verbunden mit der guten Abgangsgruppenqualität des Broms, in der Seitenkette des Indenofluorens die Substitutionsreaktion ermöglichen. In einem weiteren Versuch dieser Umsetzung wurde das Lösungsmittel vor dem Einsatz frisch destilliert, um die enthaltene Salzsäure und Wasser zu entfernen. Die Vorgehensweise brachte jedoch nicht den erhofften Erfolg, auch hier war bereits im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Rohmischung bereits die Substitution in der Seitenkette erkennbar.

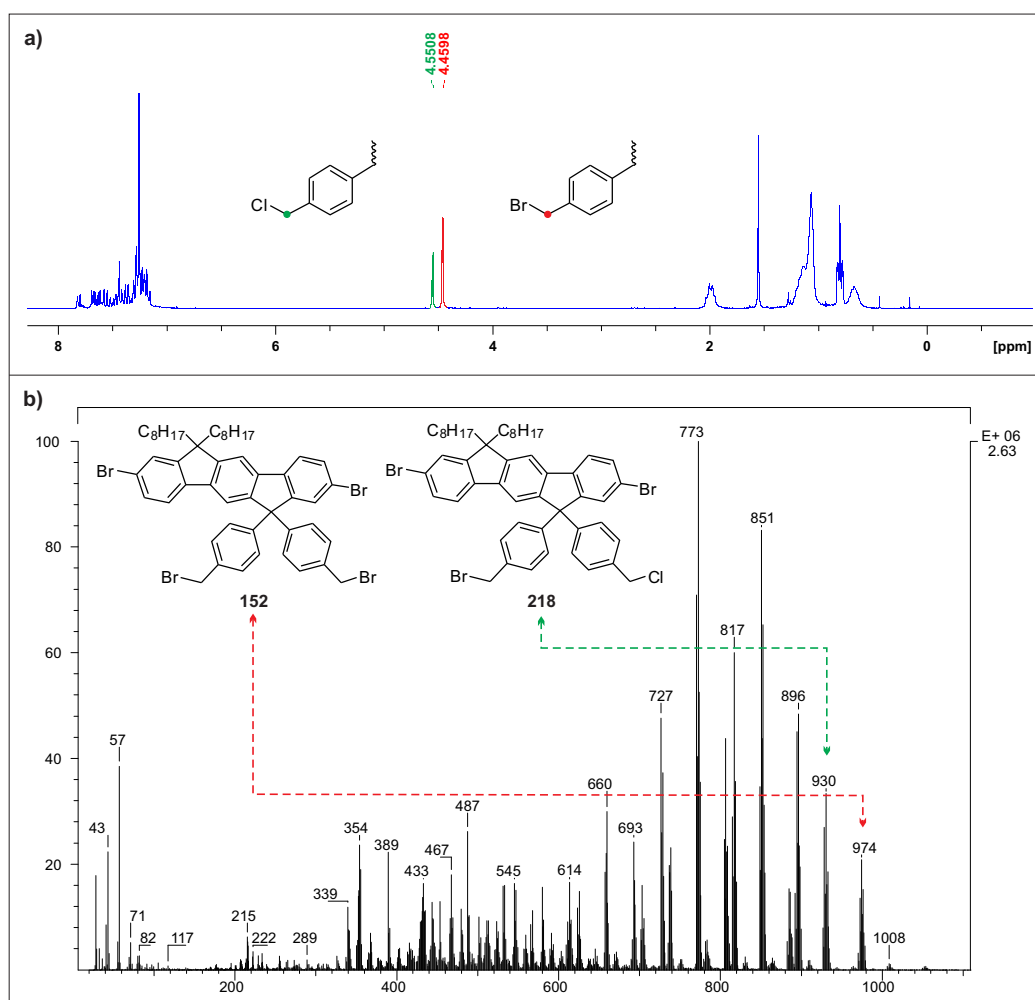
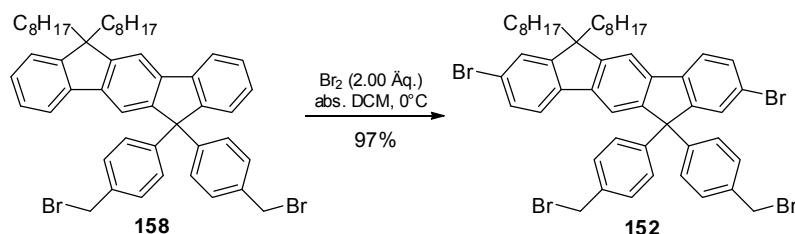


Abbildung 4.32: a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) der erhaltenen Rohmischung für die Umsetzung von Indenofluoren **158** und b) das dazu gehörige EI-Massenspektrum.

Da diese Produktmischung für die folgende Umsetzung nicht eingesetzt werden konnte, musste ein anderes Bromierungsprotokoll für den Indenofluorengrundkörper gefunden werden. Hierbei zeigte sich, dass mit dem Protokoll unter Verwendung von elementarem Brom in Dichlormethan die besten Ergebnisse erzielt werden konnten (Schema 4.43).



Schema 4.43: Kernbromierung des Indenofluorens **158** unter Verwendung von elementarem Brom.

Dabei wurde das dibromierte Indenofluoren **158** unter Schlenkbedingungen in abs. DCM vorgelegt, auf $0^\circ C$ gekühlt und unter Lichtausschluss mit Brom versetzt. Nach vollständigem Umsatz wurde aufgearbeitet und in sehr guter Ausbeute ein beiger Feststoff erhalten, bei welchem es sich um das tetrabromierte Indenofluoren **152** handelte. Im Zuge der durchgeführten Analytik konnte eine hohe Reinheit und somit kein Hinweis auf die Bildung überbromierter Nebenprodukte gefunden werden. Abbildung 4.33 zeigt die zugehörigen NMR- und MS-Spektren. Damit war es nun nach zahlreichen, fehlgeschlagenen Versuchen endlich möglich, das benötigte Zwischenprodukt **152** erfolgreich und in größeren Mengen zu synthetisieren.

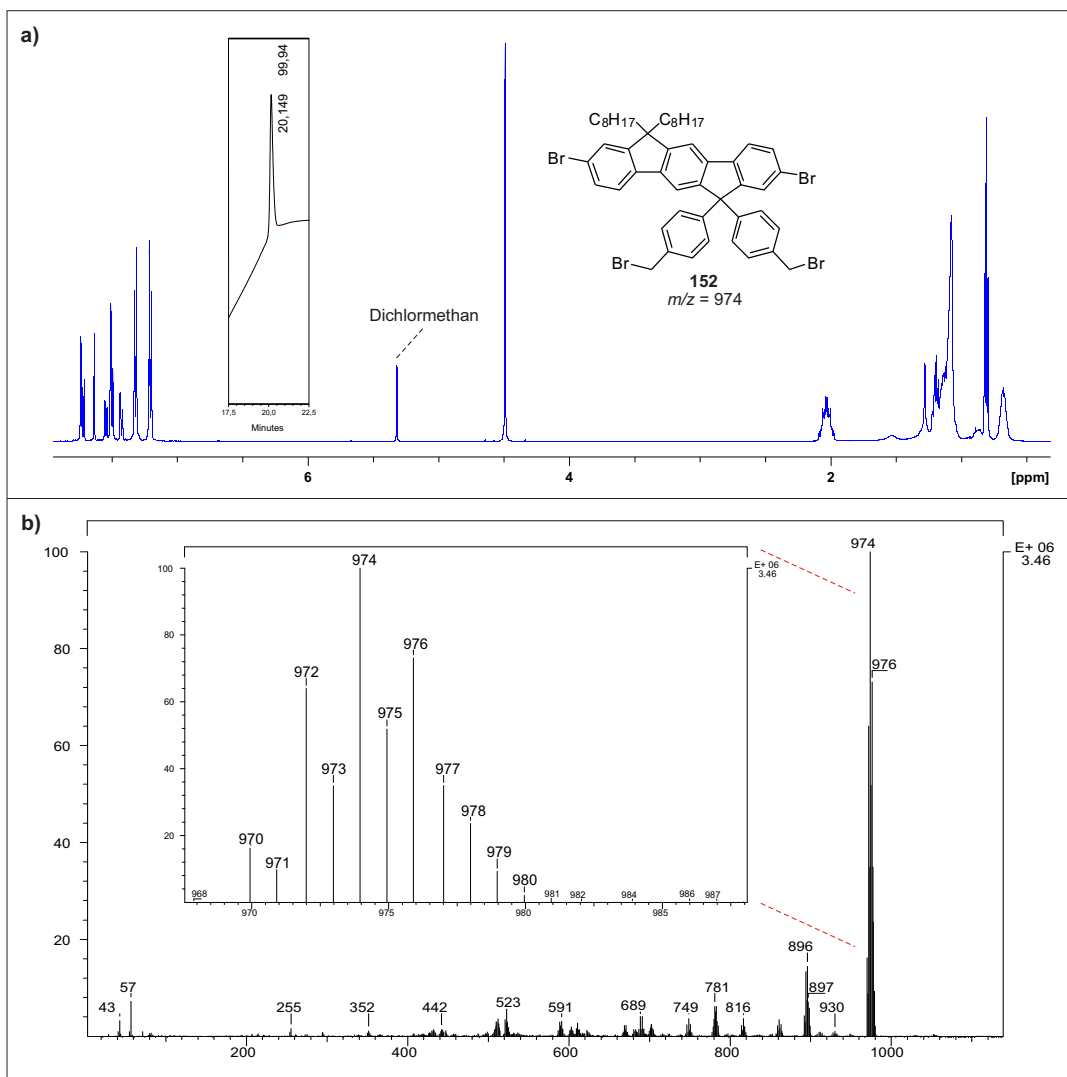
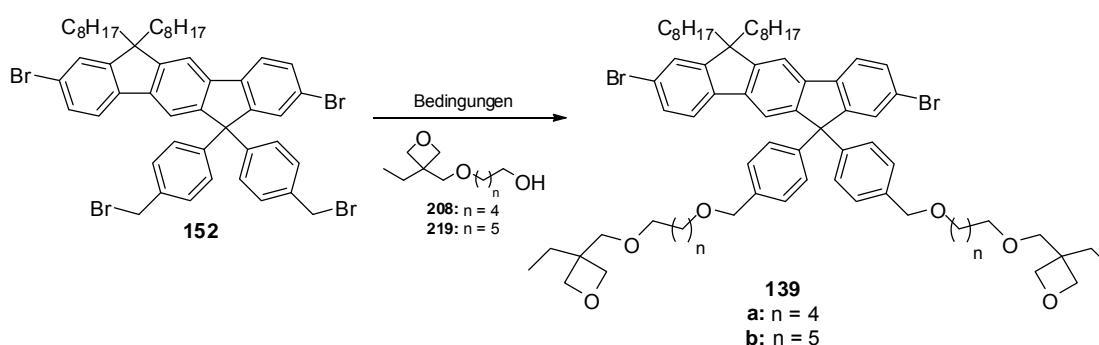


Abbildung 4.33: a) ^1H -NMR-Spektrum sowie relevanter Ausschnitt des HPLC-Chromatogramms und b) EI-Massenspektrum inklusiver der Spreizung des Molekülionenpeaks für das vierfach bromierte Indenofluoren **152**.

Mit den erzielten Ergebnissen war es nun möglich in die letzte Stufe der Synthese der Emittermonomere einzusteigen. Dafür sollte das vierfach bromierte Indenofluoren **152** unter den Bedingungen einer nucleophilen Substitution mit den Oxetanen **208** oder **219** zu den entsprechenden Monomeren vom Typ **139** umgesetzt werden. Die getesteten Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse sollen im Folgenden erläutert werden.

Im ersten Versuch wurde zunächst das Hexyloxetan **219** mit Natriumhydrid deprotoniert und anschließend mit einer Lösung des Tetrabromids **152** in abs. THF versetzt (Tab. 4.12, #1). Das dabei erwartete Produkt **139b** konnte dabei bereits im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Rohmischung nachgewiesen werden, jedoch gelang es auch nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung nicht, dieses sauber zu isolieren. Um ein alternatives Aufreinigungsprotokoll zu erarbeiten, wurde die Umsetzung unter identischen Bedingungen wiederholt (Tab. 4.12, #2).

Tabelle 4.12: Getestete Varianten der Alkylierung am tetrabromierten Indenofluoren **152**.



#	Base [Äq.]	Oxetan [Äq.]	LM	T [°C]	t [h]	Produkt
1	NaH (2.06)	219 (2.01)	THF	50/90	15	139b ^[a]
2	NaH (1.87)	219 (2.11)	THF	50/90	12	139b (2)
3	KH (2.59)	208 (2.17)	DMF	50/90	21	_ ^[b]
4	KH (2.91)	208 (3.00)	THF	50/65	18	_ ^[c]
5	KH (4.35)	208 (3.42)	Toluol	50/110	21	139a (19)
6	KH (4.37)	208 (2.10)	DMSO	50/90	3	139a (13)
7	KH (8.66)	208 (2.10)	DMSO	50/RT/40	3	_ ^[d]

[a] Produkt nicht sauber isolierbar; [b] nicht isolierbares und identifizierbares Produkt; [c] nur monosubstituiertes Produkt isolierbar (5%); [d] nur Zersetzungsprodukte detektierbar.

Die Reinigung gestaltete sich hierbei extrem aufwendig und langwierig. Nach einer sechsfachen flash-säulenchromatographischen Trennung mit einer angeschlossenen präparativen HPLC war es möglich, das entsprechende Monomer **139b** in sehr geringer Ausbeute zu isolieren. Die starken Ausbeuteverluste sind dabei auch auf die zahlreichen Reinigungsschritte zurückzuführen. Die Verifizierung der Struktur erfolgte über NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen, wobei hier mittels EI und ESI-APCI das Vorliegen des Monomers **139b** bestätigt werden konnte (Abb. 4.34).

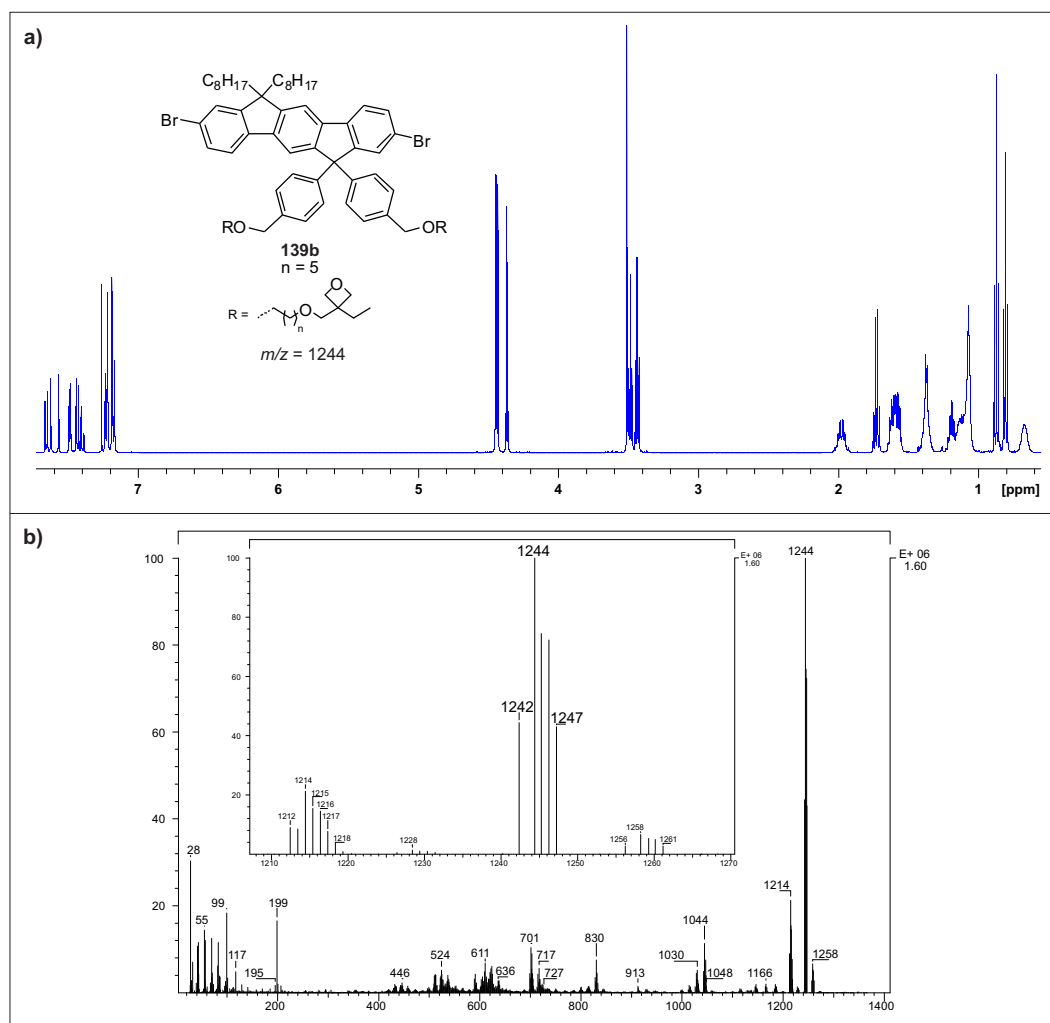


Abbildung 4.34: a) ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 500 MHz, 300 K) und b) EI-Massenspektrum (inklusive der Spreizung des Molekülionenpeaks) des ersten isolierten, quervernetzbares Monomers **139b**.

Trotz des ersten Erfolges galt es die Synthese weiter zu optimieren, da sie noch unter dem kaum vorhandenen Umsatz und der viel zu geringen Ausbeute litt. Um diese Parameter zu verbessern, wurde die Synthese bezüglich der eingesetzten Base, des Lösungsmittels und auch der Temperatur variiert. Dabei fand zunächst ein Wechsel zu Kaliumhydrid als Base und abs. DMF als Lösungsmittel statt, wobei nun ein vollständiger Umsatz erzielt werden konnte (Tab. 4.12, # 3). Allerdings konnten hier lediglich eine Vielzahl nicht-identifizierbarer Produkte isoliert werden, weshalb dieser Ansatz verworfen wurde. Daher fand ein weiterer Lösungsmittelwechsel zu abs. THF statt, wobei hier neben einem nun wieder kaum fortschreitenden Reaktionsumsatz auch nur das einfach substituierte Produkt in fünfprozentiger Ausbeute isoliert werden konnte (Abb. 4.35; Tab. 4.12, #4). Die Bildung des monosubstituierten Pendants und auch der schlechte Umsatz, kann auf die im Vergleich zu den anderen Versuchen erniedrigte Reaktionstemperatur zurückgeführt werden.

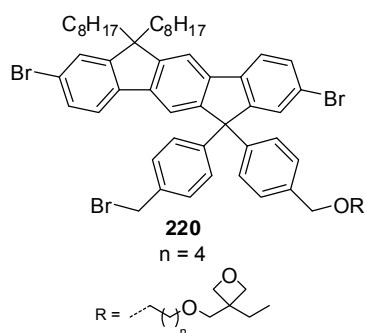


Abbildung 4.35: Isoliertes, monosubstituiertes Indenofluoren **220** (Tab. 4.12, #4).

Um eine höhere Reaktionstemperatur zu erzielen, wurde das Lösungsmittel noch einmal gewechselt. Bei der Verwendung von siedendem Toluol war dabei ein deutlich gesteigerter, wenn auch nicht vollständiger, Umsatz erkennbar, der nach 21 Stunden stagnierte, so dass das Reaktionsgemisch aufgearbeitet wurde (Tab. 4.12, #5). Nach einer einmaligen flash-säulenchromatographischen Aufreinigung konnte das entsprechende Monomer **139a** isoliert werden. Obwohl auch hier die Ausbeute noch zu gering war, um damit Polymerisationsuntersuchungen durchzuführen, gelang es doch diese im Vergleich zum hexylsubstituierten Pendant **139b** erheblich zu steigern. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte dabei wie gewohnt mit NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden (Abb. 4.36).

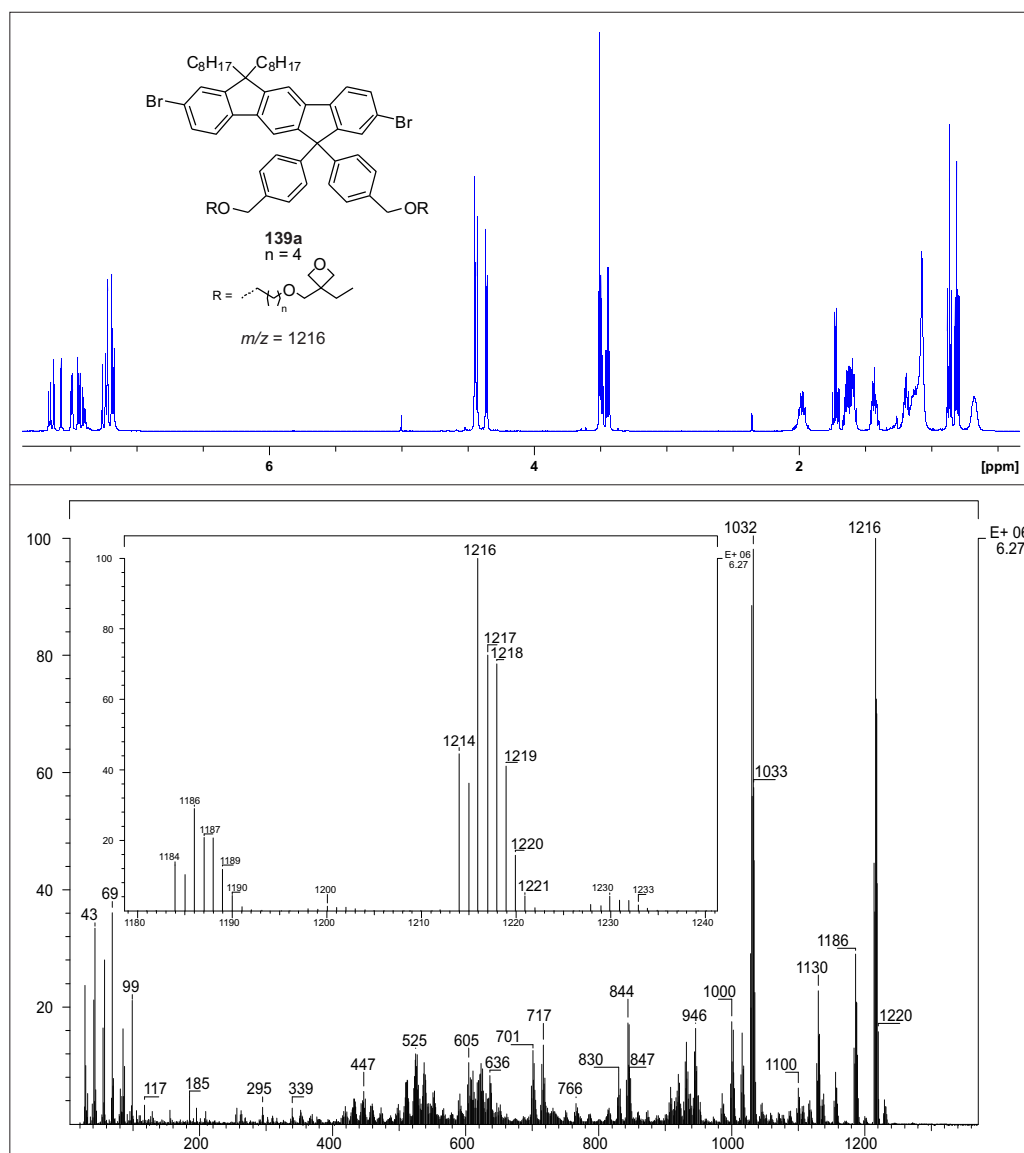


Abbildung 4.36: ¹H-NMR- (CDCl₃, 500 MHz, 300 K) und EI-Massenspektrum des pentyloxyfunktionalisierten Monomers **139a**.

Zur Ausbeutesteigerung wurden weitere Versuche mit DMSO als Lösungsmittel durchgeführt, wobei im ersten Test bereits nach drei Stunden ein vollständiger Umsatz detektiert werden konnte (Tab. 4.12, #6). Trotz dieses erfreulichen Ergebnisses konnten aus dieser Umsetzung nur 13 Prozent des gewünschten Produktes **139a** isoliert werden. Beim verbleibenden Rest handelte es sich um nicht weiter charakterisierte Neben- und Zersetzungsprodukte. In der zweiten Synthese in DMSO wurde zunächst die Deprotonierung des Hydroxy-terminierten Oxetans bei 50°C durchgeführt (Tab. 4.12, #7).

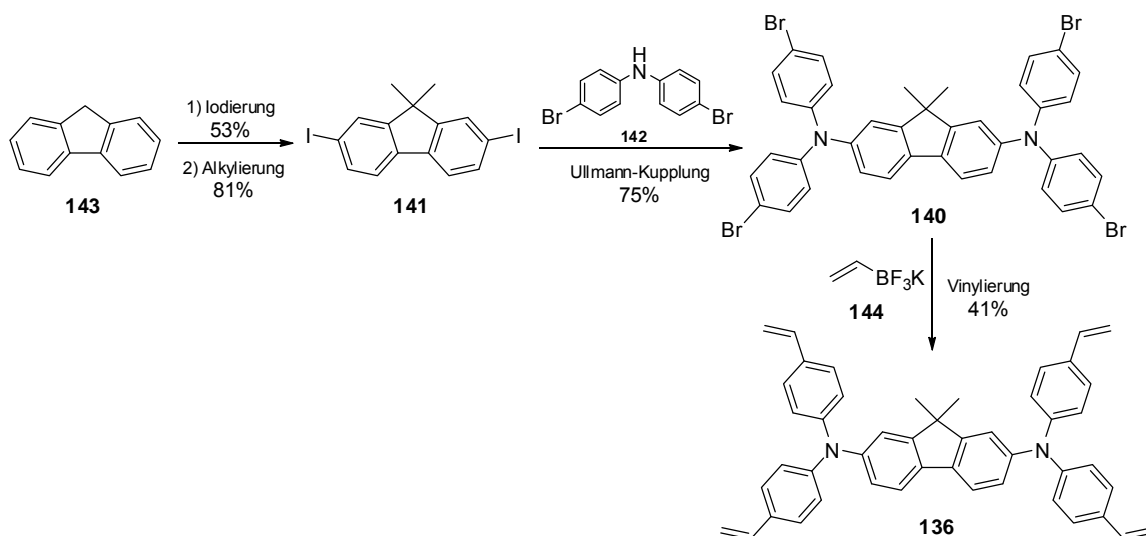
Nach Abkühlen des Gemisches wurde das tetrabromierte Indenofluoren **152**, gelöst in DMSO, zugegeben und die Reaktion bei Raumtemperatur fortgeführt, um die zuvor aufgetretene Neben- und Zersetzungsproduktbildung zu unterbinden. Da unter diesen Bedingungen lediglich eine Suspensionbildung aber kein Umsatz stattfand, wurde vorsichtig auf 40°C erhitzt. Nach weiteren eineinhalb Stunden bei dieser Temperatur war der Umsatz vollständig. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Rohmischung zeigte jedoch schon, dass kein Produkt gebildet wurde. Das bei den anschließenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen erhaltene breite Nebenproduktspektrum bestätigte diesen Sachverhalt. Somit gelang es auch unter diesen Bedingungen nicht, das entsprechende Monomer **139a** in einer Ausbeute zu isolieren, die weiterführende Untersuchungen bezüglich der Polymerisation und Quervernetzung zugelassen hätte.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese quervernetzbarer Strukturen für die Anwendung als Lochtransport- und Emittermaterialien in Organischen Leuchtdioden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen im Folgenden zusammenfassend dargestellt und bewertet werden.

5.1 Quervernetzbare Lochtransportmaterialien

Die vernetzbaren Lochtransportmaterialien auf Basis von aminierten Fluorenen sollten als Testsysteme zur Untersuchung des Quervernetzungsverhaltens im Film und den damit verbundenen Ladungstransporteigenschaften eingesetzt werden. Das vierfach vinylierte, aminierte Fluoren **136** lässt sich dabei in einer linearen, vierstufigen Sequenz mit einer Gesamtausbeute von 13% herstellen (Schema 5.1 und Abschn. 4.2).



Schema 5.1: Lineare, vierstufige Synthesesequenz zum vinylierten Lochtransportmaterial **136**.

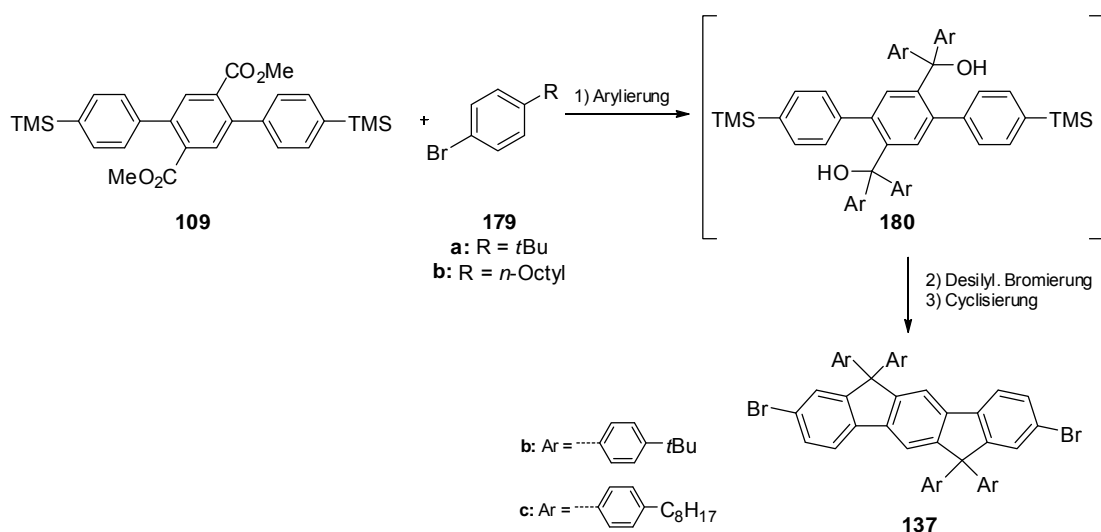
In den weiteren Untersuchungen zeigte sich ungünstigerweise, dass nach der Filmbildung und der Quervernetzung eine vermehrte Rissbildung der Schicht eintrat, was möglicherweise auf einen zu hohen Vernetzungsgrad, bedingt durch die vier Vinylgruppen, zurückzuführen sein könnte. Die Konsequenz daraus, ist ein verringerter Ladungsträgertransport gegenüber vergleichbaren Systemen mit weniger Vinylgruppen und verändertem Substitutionsmuster.

5.2 Symmetrische Indenofluorene

Im Fall der symmetrischen Verbindungen sollten sowohl quervernetzbar als auch nicht-vernetzbar Indenofluorene hergestellt werden.

5.2.1 Nicht-vernetzbar Monomere

Für die Herstellung der nicht-vernetzbar Indenofluorene **137b/c** musste zunächst die Umsetzung der lithiierten Spezies der Arylhalogenide **179a/b** mit dem zuvor hergestellten Terphenyl **109** (s. Abschn. 4.3.1) in das entsprechende Carbinol **180** erfolgen (Schema 5.2). Danach sollte dieses mittels einer desilylierenden Bromierung und anschließender Cyclisierung zum entsprechenden Monomer **137b/c** umgesetzt werden.

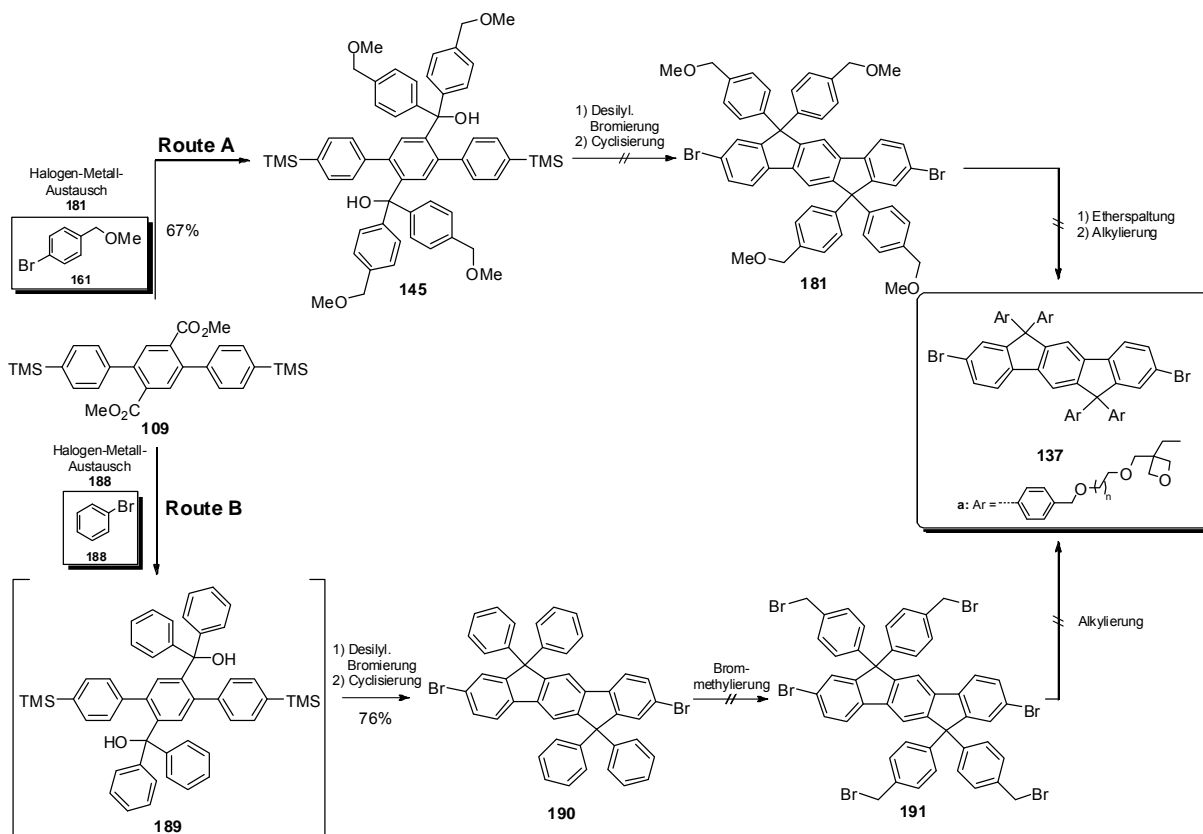


Schema 5.2: Sequenz zu den nicht-vernetzbar Tetraarylidene fluorenen **137b/c**.

Die geplante Route war dabei insofern erfolgreich, dass sowohl das Vorliegen der als Zwischenprodukt erwarteten carbinolischen Spezies **180** als auch das der Produkte **137b/c** mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Eine saubere Abtrennung und Isolierung über Flash-Säulenchromatographie gelang aus bisher unbekanntem Gründen aber nicht, so dass diese auf Basis dieser Route nicht weiter verwendet werden konnten (Abschnitt 4.3.1.1).

5.2.2 Quervernetzbare Tetraarylindenofluorene

Für die quervernetzbaren Tetraarylindenofluorene **137a** wurden verschiedene Zugänge ausgehend vom Terphenyl **109** entwickelt, wobei die beiden wichtigsten Routen kurz zusammenfassend dargestellt werden sollen (Schema 5.3). Über **Route A** konnte in guter Ausbeute das Biscarbinol **145** hergestellt und charakterisiert werden. Dieses konnte im Anschluss erfolgreich desilylierend bromiert werden, was ¹H-NMR-spektroskopisch verifiziert wurde. Die folgende Cyclisierung zum Indenofluoren **181** wurde ebenfalls durchgeführt, allerdings fand im Zuge des Ringschlusses auch eine Nebenproduktbildung verschiedener oxidierten Spezies statt. Dieses konnte dabei weder durch Variation der Cyclisierungsbedingungen unterbunden werden, noch ließen sich diese Nebenprodukte mittels Flash-Säulenchromatographie vom Produkt **181** abtrennen. Aus diesem Grund wurde mit **Route B** ein weiterer synthetischer Zugang entwickelt, welcher über die Synthese der hexabromierten Spezies **191** zu den Zielverbindungen führen sollte. Der Auftaktschritt zum Carbinol **189** verlief dabei erfolgreich und auch die daran anschließende Sequenz aus desilylierender Bromierung und Cyclisierung zum Indenofluoren **190** konnte mit guter Ausbeute abgeschlossen werden. Das so isolierte Produkt **190** konnte aber aufgrund der schweren Löslichkeit unter den Bedingungen der Brommethylierung nicht weiter zum Zwischenprodukt **191** umgesetzt werden, so dass es auch über diese Route nicht möglich war, die quervernetzbaren Monomere **137a** aufzubauen. Weitere alternative Zugänge, die synthetischen Details und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abschnitt 4.3.1.2 vertiefend beschrieben.

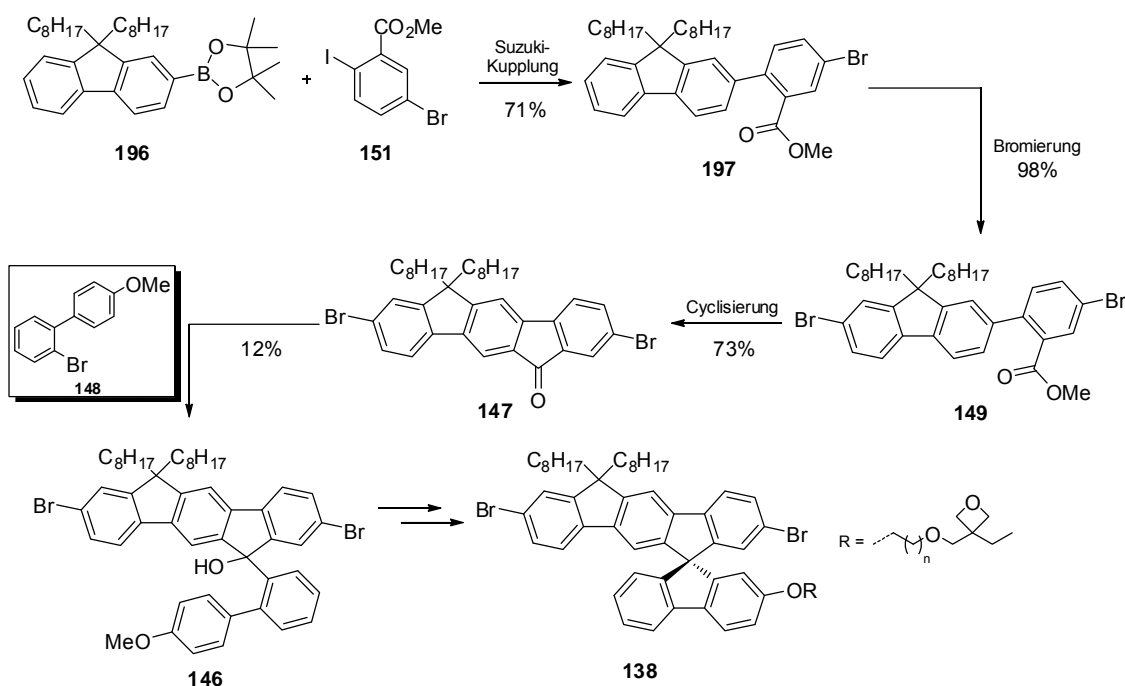


Schema 5.3: Übersicht über zwei der getesteten Synthesen zu den quervernetzbaaren Tetraarylindenofluorenen **137a** ($n = 3,4,5$).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle getesteten Zugangswege zu den quervernetzbaaren Tetraarylindenofluorenen **137a** nicht erfolgreich abgeschlossen werden konnten, was primär auf Löslichkeitsprobleme der Vorläuferverbindungen und die Oxidationsempfindlichkeit der benzylichen Position zurückzuführen ist. Daher gilt es für zukünftige Versuche entweder eine Route zu entwickeln, in welcher die Einführung der benzylichen Seitenkette erst auf einer sehr späten Stufe erfolgt, um die Oxidation des Indenofluorens zu unterbinden oder gar entsprechende Systeme ohne benzyliche Position zu entwickeln.

5.3 Spiro-Indenofluorene

Die Route zu den *spiro*-funktionalisierten Indenofluorenen **138** soll im Folgenden zusammenfassend vorgestellt werden (Schema 5.4). Ausgehend von einer Suzuki-Kupplung zwischen dem Pinakolester **196** und dem Benzoat **151** wurde zunächst der Bromfluorenylester **197** in guter Ausbeute hergestellt. Dieser konnte weiterhin selektiv ein zweites Mal bromiert und anschließend zum Indenofluorenol **147** cyclisiert werden, was in guten Ausbeuten gelang. Danach wurde das so isolierte Fluorenol **147** mit der lithiierten Spezies des Biphenyls **148** zum entsprechenden Carbinol **146** umgesetzt, welches jedoch nur in geringer Ausbeute und Reinheit isoliert werden konnte. Aus Zeitgründen war es jedoch nicht möglich, die Stufe der Carbinolsynthese zu optimieren und die Route zu den Monomeren **138** zu vollenden. Weiterführende Informationen zur Herstellung der eingesetzten Edukte sowie dabei erzielte Ergebnisse sind in Abschnitt 4.3.2 beschrieben.



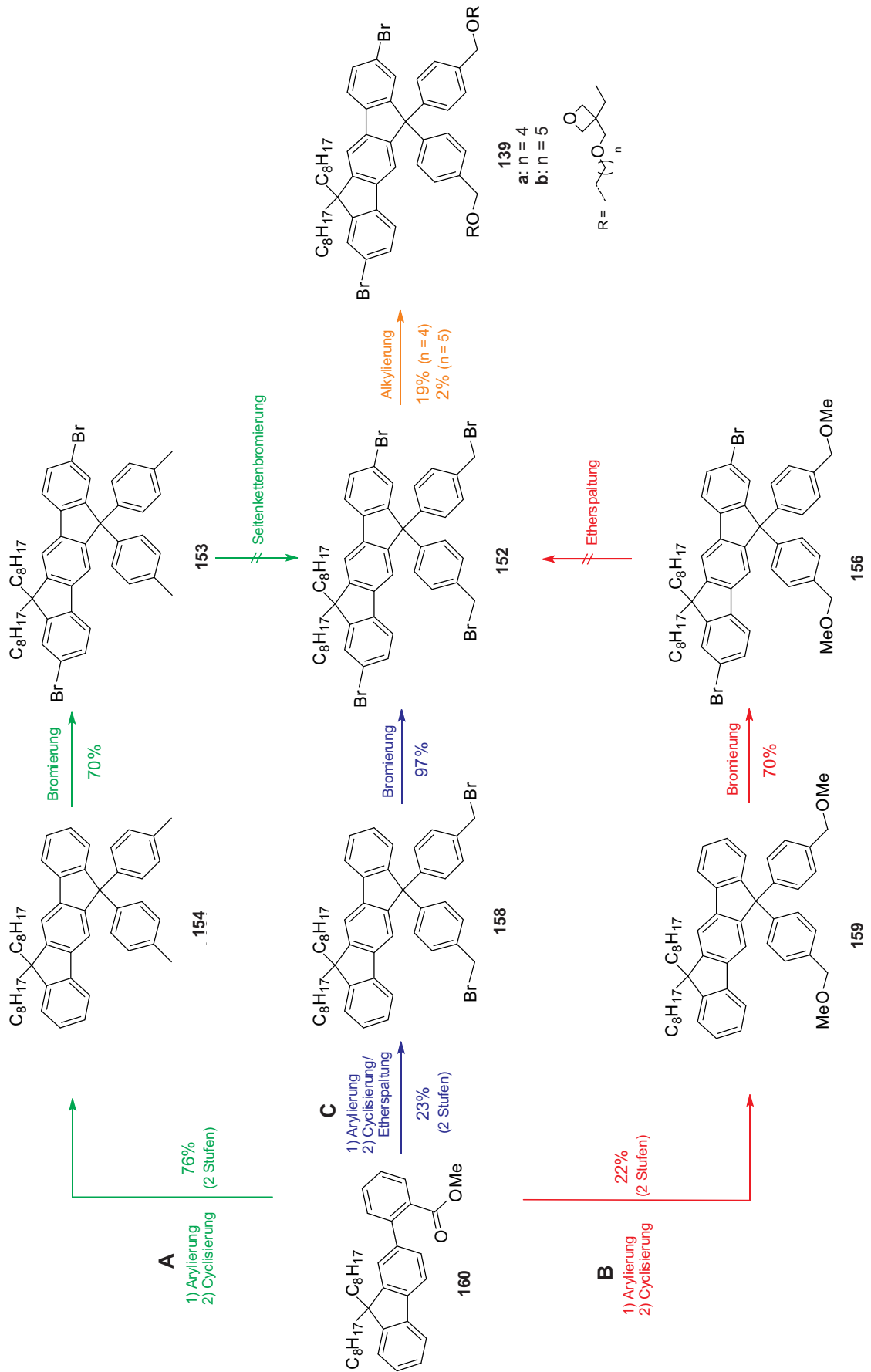
Schema 5.4: Synthese zu den *spiro*-funktionalisierten, gemischten Indenofluorenen **138** ($n = 3,4,5$).

5.4 Gemischte Indenofluorene

Für die Herstellung der gemischten Indenofluorene **139** wurden verschiedene synthetische Zugänge erprobt (Schema 5.5). Eine Route, welche unter Verwendung von 4-Bromtoluol **162** als Edukt durchgeführt wurde, lieferte über drei Stufen bis zum 2,8-Dibromindenofluoren **153** gute Ausbeuten und hohe Reinheiten (Schema 5.5, Weg **A**). Die weitere Funktionalisierung der Seitenkette des Indenofluorens **153** unter den Bedingungen einer allylischen Bromierung, um das tetrabromierte Indenofluoren **152** aufzubauen, bereitete größere Schwierigkeiten. Hierbei fand bei allen getesteten Varianten stets die Bildung überbromierter Nebenprodukte statt, welche aufgrund der zu kleinen R_F -Differenz auf Kieselgel nicht abtrennbar waren.

Über die zweite Route wurde als Edukt der 4-Brombenzylmethylether **161** mit dem Fluorenylester **160** umgesetzt (Schema 5.11, Weg **B**). Dabei wurden in den Stufen zum Bismethoxyindenofluoren **159** – der Arylierung und der Cyclisierung – bedeutend geringere Ausbeuten erzielt als in der ersten Route (Weg **A**). Die daran angeschlossene Bromierung des Indenofluorengrundkörpers, um das dibromierte Produkt **156** aufzubauen, konnte wieder in guter Ausbeute durchgeführt werden. Im Folgenden sollte nun in der Seitenkette des Indenofluorens **156** der Ether gespalten und so das tetrabromierte Produkt **152** aufgebaut werden. Die Synthese fand unter Einsatz von siedender Bromwasserstoffsäure statt, was zwar den Ether in der Seitenkette spaltete, aber zugleich auch wieder zur Bildung überbromierter Nebenprodukte führte, weshalb auch diese Route nicht weiter verfolgt wurde.

Als Resultat der bis dato erhaltenen Ergebnissen wurde eine letzte Route entwickelt, welche es vorsah, nach erfolgter Arylierung eine konzertierte Cyclisierung und Etherspaltung zum Indenofluoren **158** durchzuführen (Schema 5.11, Weg **C**). Dies gelang unter Verwendung von essigsaurer Bromwasserstoffsäure, wobei das Produkt **158** hochrein über zwei Stufen isoliert werden konnte. Die darauffolgende Bromierung des Indenofluorengrundkörpers wurde unter Einsatz von elementarem Brom in Dichlormethan durchgeführt und lieferte das tetrabromierte Indenofluoren **152** in sehr guter Ausbeute und ebenso guter Reinheit. Die Alkylierung des Produktes **152** auf der letzten Synthesestufe verlief ebenfalls erfolgreich, auch wenn die isolierten Ausbeuten für die verschieden substituierten Monomere vom Typ **139** nur sehr gering ausfielen. Das ist zum Einen auf den nicht vollständigen Umsatz, welcher unerwünschterweise nur zum monosubstituierten Produkt verlief, und zum Anderen auf die sich teilweise sehr schwierig gestaltende Aufreinigung inklusive mehrmalige flash-säulenchromatographische Trennung der Produkte **139** zurückzuführen.



Schema 5.5: Getestete synthetische Zugänge zu den gemischten, quervernetzbaeren Indeno[1,2-b]fluorenen vom Typ **139**.

Nichtsdestotrotz war es trotz der teilweise erheblichen Schwierigkeiten in den jeweiligen entwickelten Routen möglich, über Weg C einen erfolgreichen, synthetischen Zugang zu den Zielstrukturen vom Typ **139** zu schaffen. In einer linearen siebenstufigen Sequenz konnten hierbei die neuartigen, quervernetzbaaren gemischten Indenofluorene mit einer Gesamtausbeute von 2.3 Prozent für **139a** und 0.2 Prozent für **139b** synthetisiert, isoliert und anschließend vollständig charakterisiert werden. Alle Informationen zu den entwickelten Routen, die dort erzielten Ergebnisse und die synthetischen Zugänge zu den verwendeten Edukten sind detailliert in Abschnitt 4.3.3 beschrieben.

5.5 Ausblick

Wie in der Naturwissenschaft üblich, liefern die Ergebnisse einer Untersuchung neue Fragen und eröffnen Wege der Fortentwicklung. Diese werden im Folgenden besprochen.

- *Symmetrische Indenofluorene*

Für die quervernetzbaaren, symmetrischen Tetraarylindenofluorene **137a** (Abb. 5.1) müssen entweder neue Zugangsmöglichkeiten entwickelt werden, die die Oxidation der benzylichen Position verhindern oder man variiert das strukturelle Design so, dass die Zielverbindungen keine benzylichen Positionen mehr enthalten.

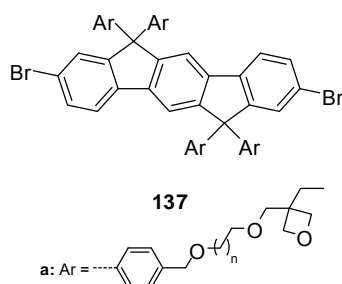
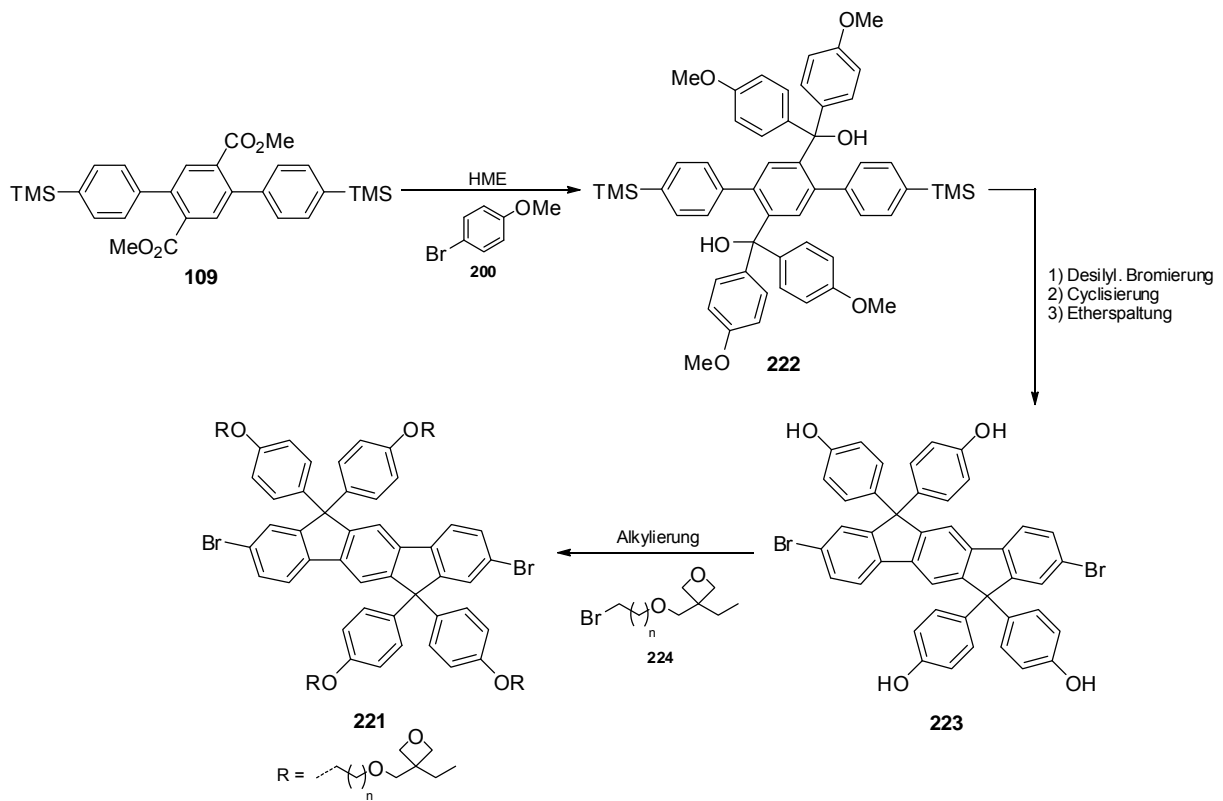


Abbildung 5.1: Symmetrische, quervernetzbaare Tetraarylindenofluorene vom Typ **137a** ($n = 3,4,5$).

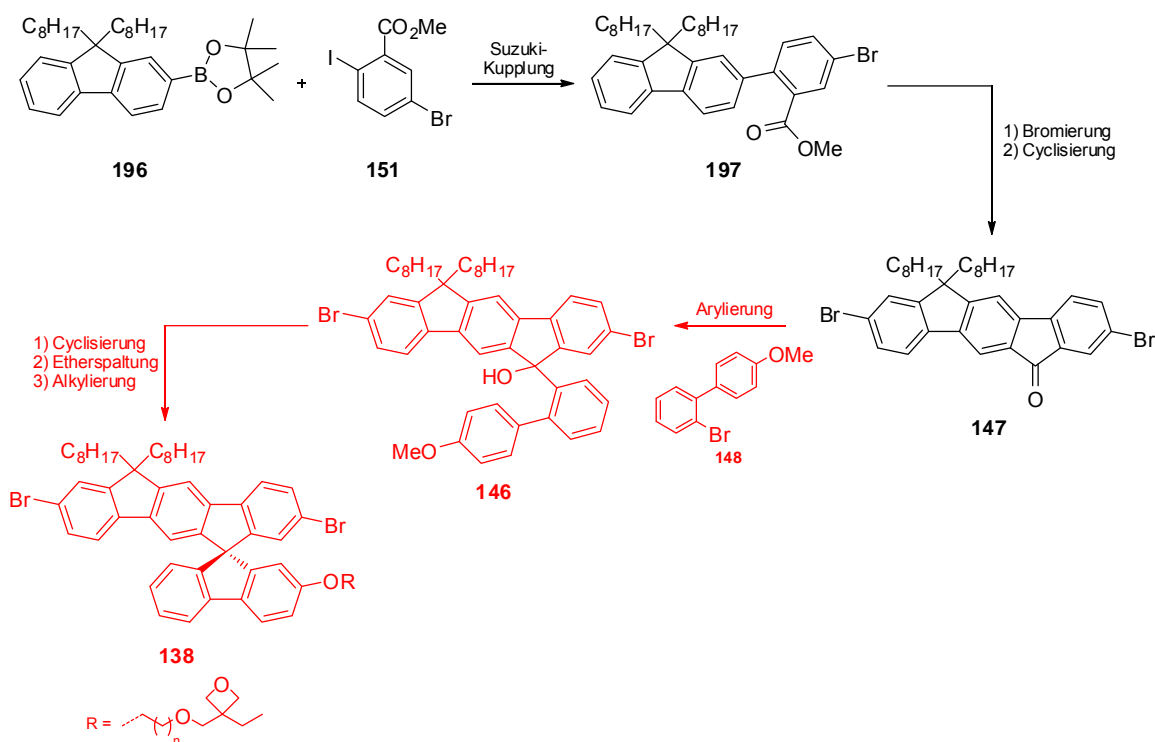
Eine solche alternative Struktur, die Tetraarylindenofluorene **221**, und der mögliche Zugangsweg zu diesen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden (Schema 5.6). Die Route sieht zunächst die Umsetzung der lithiierten Spezies des 4-Bromanisols **200** mit dem Terphenyl **109** vor. Das so erhaltene Biscarbinol **222** kann erneut desilylierend bromiert und anschließend cyclisiert werden. Eine Etherspaltung in der Seitenkette setzt weiterhin die Hydroxygruppen frei und es wird das Indenofluoren **223** erhalten. Dieses kann nach Deprotonierung der Hydroxygruppen mit den Halogen-terminierten Oxetanen **224** zu den entsprechenden Tetraarylindenofluorenen **221** umgesetzt werden.



Schema 5.6: Alternative Struktur der quervernetzbaeren Tetraarylideno fluorene **221** und der mögliche synthetische Zugang ($n = 3,4,5$).

- *Spiro-Indenofluorene*

Für die *spiro*-funktionalisierten Indenofluorene **138** gilt es zunächst einmal, die geplante Route zu vollenden (Schema 5.7). Ausgehend vom erfolgreich synthetisierten Indenofluoren **147** muss die Suzuki-Kupplung zwischen dem Fluorenyldioxaborolan **196** und dem Methyl-5-brom-2-iodbenzoat **151** weiter optimiert werden, um die unerwünschte Nebenproduktbildung zu unterdrücken.

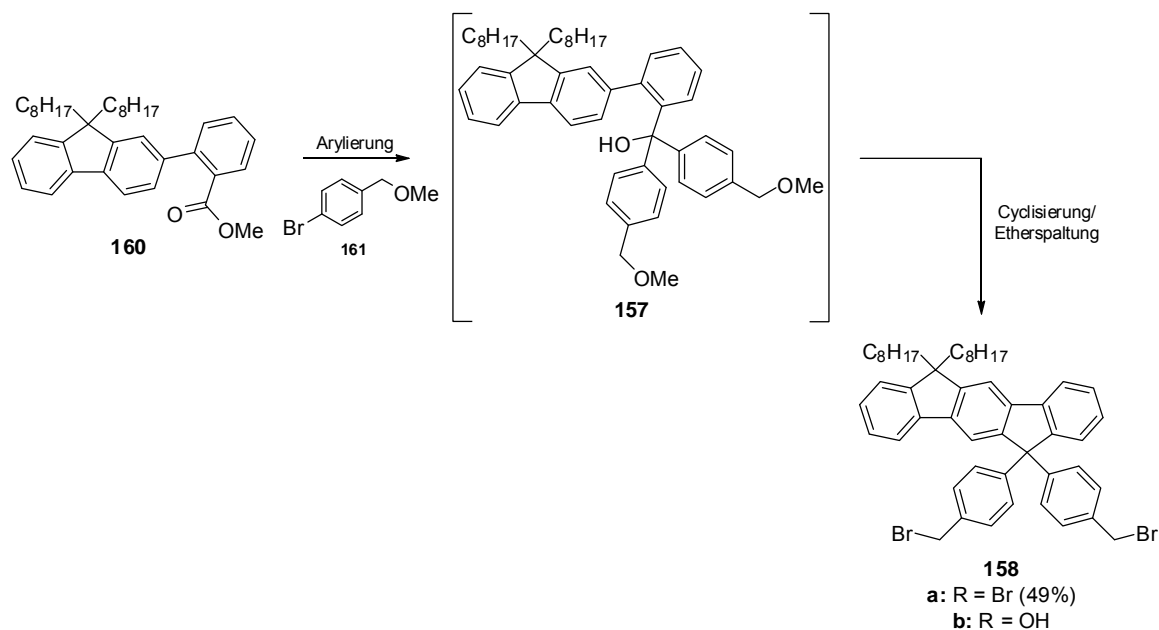


Schema 5.7: Syntheseroute zu den quervernetzbaaren, *spiro*-funktionalisierten Indenofluoren **138** ($n = 3,4,5$); in rot dargestellt die noch präparativ durchzuführenden und zu optimierenden Reaktionsschritte.

Auch die Synthese zum Carbinol **146** wurde bereits erfolgreich durchgeführt, allerdings leidet sie unter einer sehr geringen Ausbeute und Nebenproduktbildung. Daher müssen auf dieser Stufe ebenso die Reaktionsparameter optimiert werden, um zukünftig verarbeitbare Mengen des Produktes **146** isolieren zu können. Nachdem das geschehen ist, soll das Carbinol **146** zum Indenofluoren cyclisiert und in der Seitenkette der Ether gespalten werden, um auf der letzten Stufe die Umsetzung mit den Halogen-terminierten Oxetanen **224** zu den entsprechenden Produkten **138** zu ermöglichen.

- *Gemischte Indenofluorene*

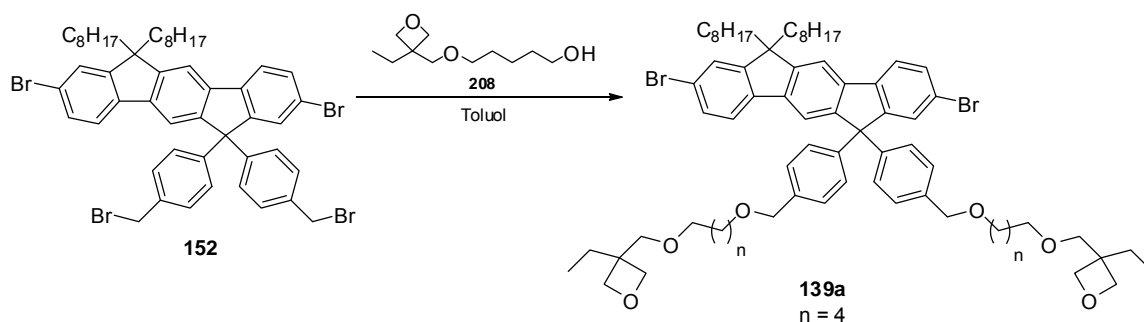
In der finalen Zugangsroute zu den gemischten Indenofluorenen **139** ergaben sich zwei Schritte, die noch weiterer Optimierung bedürfen. Der erste davon stellt die konzertiert ablaufende Cyclisierung und Etherspaltung dar, welche bis dato nur eine mittelmäßige Ausbeute lieferte (Schema 5.8).



Schema 5.8: Zweistufige Synthese zum dibromierten, gemischten Indenofluoren **158**.

Eine Screening der Reaktionstemperatur unter Verwendung von essigsaurer Bromwasserstoffsäure sollte Aufschluss darüber geben, unter welchen Bedingungen ein vollständiger Umsatz zum Produkt **158a** und eine möglichst geringe Nebenproduktbildung erzielt werden kann. Bisher wurden nur die beiden Fälle für Raumtemperatur und 50°C untersucht. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Variation der Reaktionsbedingungen dahingehend, dass als Reagenz Bortribromid in Dichlormethan verwendet wird. Auch hier findet konzertiert die Cyclisierung und die Etherspaltung statt, allerdings wird das Diol **158b** als Produkt erhalten, was im weiteren Verlauf der Route aber ebenso unproblematisch verwendet werden kann.

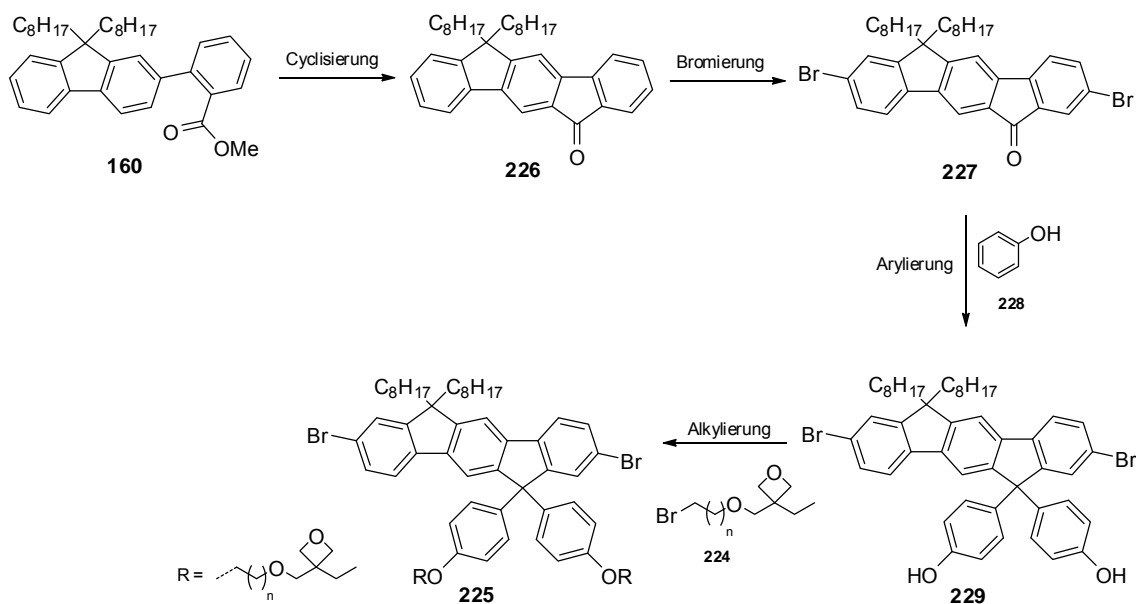
Der zweite noch zu optimierende Schritt innerhalb dieser Route stellt die auf der letzten Stufe stattfindende Alkylierung der tetrabromierten Spezies **152** dar, welche unter geringem Umsatz und ebenso geringer Ausbeute leidet (Schema 5.9). Für diese Synthese sollte sowohl der Einfluss einer höheren Reaktionstemperatur, als auch eine verlängerte Reaktionsdauer auf den Umsatz und die Produktbildung untersucht werden.



Schema 5.9: Zu optimierende Alkylierungsreaktion am Beispiel des pentylsubstituierten Indenofluorens **139a**.

Ist dies erfolgreich und können entsprechende Mengen der Monomere **139a** und **139b** isoliert werden, so müsste auch deren Polymerisierbarkeit zunächst geprüft werden. Anschließend folgt wie zuvor schon die Untersuchung der Quervernetzungs- und filmbildenden Eigenschaften, bevor auch diese Emittermaterialien für Langzeittests und die Analyse der charakteristischen Größen in einer Leuchtdiode verbaut werden.

Gelingt es nicht, wie beschrieben, die aktuelle Synthese speziell auf der letzten Stufe zu optimieren, so könnte über einen alternativen Zugang ähnliche gemischte und quervernetzbar Indenofluorene **225** hergestellt werden (Schema 5.10). Ein Vorteil dieser Route ist der Entfall benzylicher Positionen und damit verbunden eine weitaus geringere Empfindlichkeit der Strukturen gegenüber der gewählten Reaktionsbedingungen. Ausgehend vom bereits bekannten Fluorenyl-ester **160** soll dieser zum Indenofluoren **226** cyclisiert und anschließend am Indenofluorengrundkörper bromiert werden, um die Verbindung **227** zu erhalten.



Schema 5.10: Alternative Zugangsroute zu gemischten, quervernetzbaaren Indenofluorenen **225** ($n = 3,4,5$).

Das dibromierte Indenofluorenon **227** soll anschließend unter Verwendung von Methansulfonsäure und Phenol **228** zum gemischten Indenofluoren **229** umgesetzt werden.^[173] Das so erhaltene zweifach phenolisch substituierte Produkt **229** kann in der letzten Stufe mit den Halogen-terminierten Oxetanen **224** zu den quervernetzbaaren Indenofluorenen **225** umgesetzt werden. Auch die hier erhaltenen Monomere müssen später auf Polymerisierbarkeit, Quervernetzungseigenschaften und die prinzipielle Anwendung in Leuchtdioden getestet werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Schutzgas

Als Schutzgas wurde Argon der Qualität 4.8 verwendet, welches durch Leiten über Cu_2O , KOH und Blaugel, Phosphorpentoxid mit Indikator Sicapent® und Molsieb 4Å zusätzlich von Wasser und Sauerstoff befreit wurde.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur qualitativen Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelfertigplatten SilG/UV254 der Firma Machery Nagel & Co., Düren verwendet (Schichtdicke 0.2 mm). Die Chromatogramme wurden zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und dann mit einer wässrigen 1%igen Kaliumpermanganatlösung entwickelt. Nach Erhitzen mit einem Heißluftfön wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad herausgelöst.

Flash-Säulenchromatographie

Es wurden Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH verwendet. Die feste Phase bestand aus Kieselgel 60 (15-40 μm) der Firma Merck. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2.5– 3.0 bar durchgeführt. Vor Beginn der Trennungen wurde das Kieselgel mit Methanol, Essigester und Petrolether konditioniert.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Für die Aufnahme von NMR-Spektren wurden Spektrometer AC 300, ARX 300 und DRX 500 der Firma Bruker verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard (TMS = 0 ppm). Ohne Zusatz von TMS als internen Standard wurden die Spektren auf das Restprotonen-Signal des eingesetzten deuterierten Lösungsmittels kalibriert: CDCl_3 ($\text{CHCl}_3 = 7.26$ ppm, $\text{CDCl}_3 = 77.16$ ppm), DMSO-d_6 ($((\text{CD}_2\text{H})_2\text{SO}(\text{CD}_3) = 2.50$ ppm, $(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3) = 39.52$ ppm), CD_2Cl_2 ($\text{CHDCl}_2 = 5.29$ ppm, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.40$ ppm)^[174]. Die Angaben der Feinstrukturen für Protonensignale wurden wie folgt abgekürzt: „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplett, „q“ für Quartett, „m“ für Multiplett, „br“ für breit, „dd“ für doppeltes Dublett, usw. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mittels der Software Topspin, Version 3.1 der Firma Bruker.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (IR)

FT-IR Spektren wurden mit dem Gerät Vector 22 der Firma Bruker aufgenommen. Flüssige oder gelöste Proben wurden als Film auf einen NaCl-Fenster aufgebracht, Feststoffe wurden als KBr-Pastille vermessen. Die Angabe der Bandenform wurde mit „s“ für strong, „m“ für medium und „w“ für weak durchgeführt.

Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Die HPL-Chromatogramme wurden mit einem Chromatographen der Firma Shimadzu aufgenommen. Der Aufbau bestand dabei aus einem SCL-10A VP System Controller, einem SIL-10A VP Auto Injector, zwei LC-10AD VP Hochleistungspumpen, einem DGU-14A Degasser, einem SPD-10A VP UV-Vis Detector, einem SPD-M10AP VP Diode Array Detector und einem CTO-10AC VP Column oven. Als Säule wurde eine Reverse Phase C18 LiChroCART (30cm) eingesetzt. Die HPLC wurde mit der Software Shimadzu Class VP 6.14 SP2 bedient und die Messungen mit den folgenden Parametern durchgeführt: Ofentemperatur 30°C, Volumenstrom 0.50 mL/min bei einem Injektionsvolumen von 10 µL.

Der verwendete Lösungsmittelgradient sah wie folgt aus:

t [min]	MeOH/THF (v:v)
0 - 15	100 : 0
15 - 25	50 : 50
25 - 29	0 : 100
29 - 30	100 : 0

Massenspektrometrie (MS)

EI-MS-Spektren wurden mit einem doppelt fokussierendem Massenspektrometer MAT-5 der Firma Finnigan aufgenommen und ESI-MS-Spektren mit einem Esquire LC Massenspektrometer der Firma Bruker-Franzen.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur SG 2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien

In einem 10 mL Schlenkfinger wurde unter Schutzgasatmosphäre ca. 1.00 mmol (-)-Menthol eingewogen, mit einer Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin versetzt, in 3 mL abs. THF gelöst und auf 0°C abgekühlt. Aus einer tarierten Spritze wurde mit der Lösung des metallorganischen Reagenzes bis zum Farbumschlag nach rot titriert und durch Differenzwägung die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung ermittelt.

Aus dem Quotienten der eingewogenen Stoffmenge an (-)-Menthol in Millimol [mmol] und der Masse der benötigten metallorganischen Lösung in Gramm [g] ergibt sich der Gehalt T der Lösung [mmol/g].

$$T_{\text{metallorg. Verb.}} [\text{mmol} / \text{g}] = \frac{n(\text{Menthol}) [\text{mmol}]}{m(\text{metallorg. Lösung}) [\text{g}]}$$

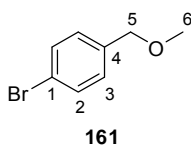
Chemikalien und wasserfreie Lösungsmittel

Alle Chemikalien wurden über den Chemikalienfachhandel bezogen (bevorzugt ABCR, Sigma-Aldrich, Merck, Acros). DCM wurde über CaH_2 , Benzol, Toluol, Diethylether und THF über Natrium/Benzophenon abdestilliert.

6.2 Synthese von 4-Brombenzylmethylether 161

Nach einer Literaturvorschrift^[175] werden in einem 250 mL-Zweihalskolben mit Kühler und Trockenrohr 22.124 g (88.521 mmol, 1.00 Äq.) 4-Brombenzylbromid **182** und 19.180 g (355.029 mmol, 4.00 Äq.) Natriummethanolat in 130 mL frisch destilliertes Methanol vorgelegt und zum Rückfluss erhitzt. Nach vier Stunden ist im aufgenommenen Dünnschichtchromatogramm (PE/DCM 5:1) kein Edukt mehr zu erkennen, weshalb man abkühlen lässt und mit 50 mL Wasser verdünnt. Überschüssiges Natriummethanolat wird mit konz. HCl gelöst und anschließend die Lösung durch Zugabe von ges. wässriger Kaliumcarbonatlösung wieder neutralisiert. Anschließend extrahiert man die Reaktionslösung mit Petrolether (3 x 50 mL). Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 14.990 g (74.555 mmol, 84%) einer farblosen Flüssigkeit als Produkt erhalten werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-130, LS-150, LS-190, LS-204, LS-211, LS-219, LS-236, LS-241, LS-250)



$R_F = 0.12$ (PE/DCM 5:1).

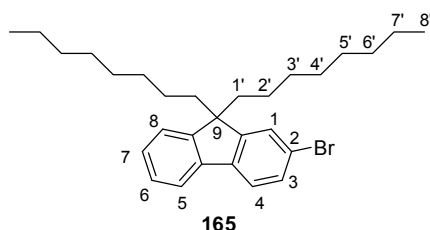
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.470$ (d, 2- H_2), 7.205 (d, 2- H_3), 4.401 (s, 2- H_5), 3.378 (s, 3- H_6) ppm.

$^3J_{2,3} = 8.5$ Hz.

6.3 Synthese von 2-Brom-9,9-dioctyl-9H-fluoren 165

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[166] werden unter Schutzgasatmosphäre 20.00 g (81.59 mmol, 1.00 Äq.) 2-Brom-9H-fluoren **164** in 200 mL abs. THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden portionsweise 45.779 g (407.97 mmol, 5.00 Äq.) Kalium-*tert.*-butanolat zugegeben und die erhaltene orange-rote Lösung für weitere zehn Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 39.395 g (203.99 mmol, 2.50 Äq.) 1-Bromoctan hinzugegeben (Farbumschlag rot nach violett) und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das am nächsten Tag davon aufgenommene Dünnschichtchromatogramm zeigt einen vollständigen Umsatz an, so dass die Reaktion durch Gießen auf 800 mL Wasser hydrolysiert wird. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (4 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt über eine Kieselgelfritte mit Petrolether als Eluent, wobei 37.573 g (80.02 mmol, 98%) eines gelblichen Öls als Produkt erhalten werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-MH-002, LS-MH-004)



$R_F = 0.61$ (PE/EE 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.686 - 7.639$ (m, 1- H_1), 7.551 (d, 1- H_3), 7.457 (s, 1- H_8), 7.443 (d, 1- H_4), 7.328 - 7.302 (m, 3- $\text{H}_{5,6,7}$), 2.011 - 1.877 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.229 - 1.043 (m, 20- $\text{H}_{2',6'}$), 0.826 (t, 6- $\text{H}_{8'}$), 0.653 - 0.557 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.

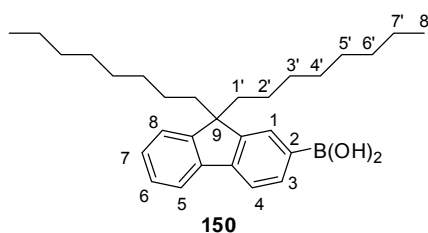
$^3\text{J}_{3,4} = 8.7$ Hz.

EI-MS: m/z (%): 470 (80, $[\text{M}]^+$), 389 (10, $\text{C}_{29}\text{H}_{42}^+$), 357 (80, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{Br}^+$), 245 (80, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}^+$).

6.4 Synthese von (9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2-yl)boronsäure **150**

Nach einer Literaturvorschrift^[176] werden unter Schutzgasatmosphäre 8.769 g (18.675 mmol, 1.00 Äq.) 2-Brom-9,9-dioctyl-9H-fluoren **165** in abs. THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden über einen Zeitraum von 15 Minuten 6.971 g (20.635 mmol, 1.10 Äq., 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium getropft und die erhaltene rote Lösung weitere 60 Minuten bei -78°C gerührt. Anschließend werden 4.989 g (48.012 mmol, 2.57 Äq.) Trimethylborat zugegeben und die nun lilafarbene Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zum Beenden der Reaktion wird am nächsten Morgen das gelblich-trübe Gemisch bei 0°C mit 40 mL einer 2N HCl-Lösung versetzt und für weitere 30 Minuten gerührt. Nach der Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (2 x 30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 1/0 nach 0/1) werden 5.399 g (12.428 mmol, 67%) eines gelblichen Öls, welches nach und nach erstarrt, als Produkt isoliert. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-220, LS-226, LS-240)



$R_F = 0.05$ (PE/DCM 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 8.314$ (d, 1- H_3), 8.225 (s, 1- H_1), 7.896 (d, 1- H_4), 7.837 – 7.808 (m, 1- H_8), 7.431 – 7.368 (m, 3- $\text{H}_{5,6,7}$), 2.021 – 1.947 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.226 – 1.026 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.781 (t, 6- $\text{H}_{8'}$), 0.731 – 0.652 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.

$^3J_{3,4} = 7.5$ Hz.

6.5 Synthese von 2'-(9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester **160**

6.5.1 Variante A: Liganden-freie Suzuki-Kupplung

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[167] werden unter Schutzgasatmosphäre 2.827 g (6.51 mmol, 1.00 Äq.) (9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2-yl)boronsäure **150**, 14.609 mg (65.070 µmol, 0.01 Äq.) Palladiumacetat und 899.290 mg (6.51 mmol, 1.00 Äq.) Kaliumcarbonat in einem Zweiphasensystem aus Ethylenglycolmonomethylether und Wasser (3:1) vorgelegt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 1.119 g (5.21 mmol, 0.80 Äq.) Methyl-2-brombenzoat **163** gestartet und diese für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden zur Reaktionslösung 120 mL Wasser gegeben und das erhaltene, milchige Gemisch mit Dichlormethan (4 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit 100 mL ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer auf die Hälfte des Volumens eingengt und erneut mit einer ges. wässrigen NaCl-Lösung gewaschen. Nach einer weiteren Trocknung über Magnesiumsulfat und vollständigem Entfernen des Lösungsmittels werden 2.372 g (4.52 mmol, 69%) eines gelblichen Öls als Produkt erhalten.

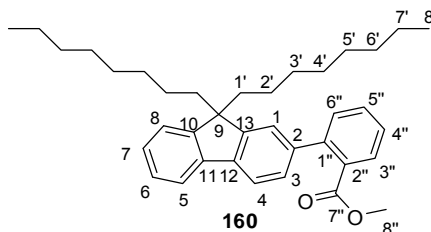
(LS-MH-008)

6.5.2 Variante B: Tetrakis(triphenylphosphin)palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[137] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 250 ml-Zweihalskolben mit Kühler 1.983 g (9.223 mmol, 1.00 Äq.) Methyl-2-brombenzoat **163**, 4.280 g (9.851 mmol, 1.06 Äq.) (9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2-yl)boronsäure **150** und 2.599 g (18.802 mmol, 2.04 Äq.) Kaliumcarbonat in abs. THF und Wasser (2:1) vorgelegt. Die erhaltene, türkisfarbene Suspension wird 20 Minuten mit Argon gespült und anschließend mit 436.30 mg (377.565 µmol, 0.04 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium versetzt. Die nun erhaltene gelbe Suspension wird für 24 Stunden auf 85°C erhitzt bis das davon aufgenommene DC (PE/EE 10:1) einen vollständigen Umsatz anzeigt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige mit Diethylether (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über

Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 1/0 nach 10/1) werden 4.046 g (7.709 mmol, 84%) des gewünschten Produktes als farbloses Öl isoliert.

(LS-244, LS-248)



$R_F = 0.43$ (PE/EE 10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.830$ (d, 1- $\text{H}_{3''}$), 7.729 (d, 2- $\text{H}_{3,5''}$), 7.567 – 7.529 (m, 1- H_5) 7.474 – 7.403 (m, 2- $\text{H}_{7,4''}$), 7.374 – 7.264 (m, 5- $\text{H}_{1,4,6,8,6''}$), 3.597 (s, 3- $\text{H}_{8''}$), 2.029 – 1.915 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.241 – 1.019 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.819 (t, 6- $\text{H}_{8'}$), 0.742 – 0.617 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.
 $^3J_{3'',4''} = 7.7$ Hz, $^3J_{3,4} = 7.3$ Hz, $^3J_{5,6} = 7.3$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 169.613$ ($7''\text{-C}$), 151.029 (13-C), 150.781 (12-C), 142.989 ($1''\text{-C}$), 140.958 (2-C), 140.431 (11-C), 140.379 (10-C), 130.911 (5-C), 131.438 ($2''\text{-C}$), 129.836 ($3''\text{-C}$), 127.174 ($6,7\text{-C}$), 127.122 (8-C), 126.909 ($4,4''\text{-C}$), 123.077 ($6''\text{-C}$), 122.994 (1-C), 119.872 (3-C), 119.459 ($5''\text{-C}$), 55.258 (9-C), 51.914 ($8''\text{-C}$), 40.588 ($1'\text{-C}$), 31.909, 30.198, 29.383 ($2'-6'\text{-C}$), 23.894 ($7'\text{-C}$), 22.709 ($2''-6''\text{-C}$), 14.169 ($8'\text{-C}$) ppm.

EI-MS: m/z (%): 524 (100, $[\text{M}]^+$), 411 (70, $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_2^+$) 379 (20, $\text{C}_{29}\text{H}_{31}^+$).

EI-HRMS: $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (mmu)	berechnet:	524.3654
	gefunden:	524.3619

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 – 2855, 1939, 1725, 1599, 1445.

6.6 Synthese von 6,6-Di-*p*-tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno-[1,2-*b*] fluoren 154

6.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bildung des (2-(9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)phenyl)di-*p*-tolylmethanols 155 (AAV 1)

Nach einer Literaturvorschrift^[137] wird unter Schutzgasatmosphäre das Arylhalogenid (6.00 Äq.) in abs. THF vorgelegt und die Lösung auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird vorsichtig das *n*-Butyllithium (6.10 Äq., 2.5M in Hexan) getropft und für weitere 20 bis 120 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird der 2'-(9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester **160** (1.00 Äq.), gelöst in abs. THF, zugetropft und die Lösung langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zum Beenden der Reaktion wird mit ges. wässriger NaCl-Lösung versetzt und nach der Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das dabei erhaltene Rohprodukt **155** kann im Folgenden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden.

6.6.2 Variante A: Brønsted-sauer katalysierte Cyclisierung

Nach *AAV 1* werden 10.534 g (61.591 mmol, 2.02 Äq.) 4-Bromtoluol **162** in 40 mL abs. THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden vorsichtig 22.898 g (63.426 mmol, 2.08 Äq.) *n*-Butyllithium getropft und es wird für weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 16.028 g (30.542 mmol, 1.00 Äq.) 2'-(9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester **160**, gelöst in 40 mL abs. THF, unter Kühlung zudosiert (Lösung färbt braun). Nach einer Stunde wird das Kältebad entfernt und man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die erhaltene gelbe Reaktionslösung wird durch Zugabe von 50 mL ges. wässriger NaCl-Lösung gequenchet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, wobei 18.093 g eines orangefarbenen Öls als Rohprodukt erhalten werden.

(LS-072, LS-080, LS-093, LS-115, LS-134)

Das erhaltene (2-(9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)phenyl)di-*p*-tolylmethanol **155** wird nach einer Literaturvorschrift^[177] in einem 4L-Vierhalskolben mit KPG-Rührer und Intensivkühler in 1.78 L (67 mL/mmol) Essigsäure gelöst (rosa), erwärmt und mit 1.5 Pipetten konz. Salzsäure (kurz dunkelgrün, dann orangerot bis gelb) versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch zum Rückfluss erhitzt und der Fortschritt der Reaktion mittels DC (PE/EE 40:1) verfolgt. Nach vier Stunden ist ein vollständiger Umsatz im Dünnschichtchromatogramm zu erkennen (gelbe Lösung) und man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Für die Aufarbeitung wird zunächst die Essigsäure abdestilliert, der verbleibende gelb-braune Rückstand 50 mL Dichlormethan aufgenommen und mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit 5M NaOH (3 x 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 17.446 g eines orangefarbenen Öls als Rohprodukt erhalten werden. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/DE 1/0 nach 80/1) werden 8.851 g (13.431 mmol, 51%) des gewünschten Produktes als gelbliches Öl erhalten, welches nach und nach erstarrt.

(LS-117, LS-135)

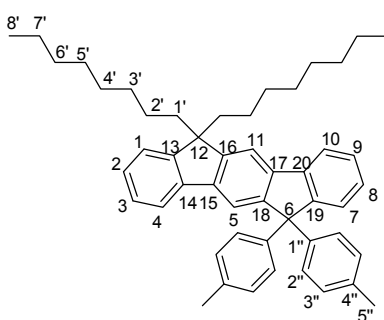
6.6.3 Variante B: Lewis-sauer katalysierte Cyclisierung

Nach *AAV I* werden 3.203 g (18.728 mmol, 2.22 Äq.) 4-Bromtoluol **162** in 15 mL abs. THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden über einen Zeitraum von dreieinhalb Minuten 6.520 g (18.776 mmol, 2.23 Äq., 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium getropft und es wird für weitere 25 Minuten gerührt. Anschließend werden 4.424 g (8.430 mmol, 1.00 Äq.) 2'-(9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester **160**, gelöst in 10 mL abs. THF, zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das nach 18.5 Stunden davon aufgenommene DC (PE/EE 1:1) zeigt einen vollständigen Umsatz an, so dass durch Zugabe von 30 mL Wasser gequencht wird. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (2 x 30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Das so erhaltene Rohprodukt wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 2.511 g (17.695 mmol, 2.10 Äq.) Bortrifluorid-diethyletherat versetzt. Nach 45 Minuten

Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser versetzt und nach Trennung der Phasen die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (2 x 20 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 5.100 g eines rotbraunen Schaums zurückbleiben. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/DE 80/1) und anschließender Kristallisation der erhaltenen Produktfraktionen aus Diethylether werden 4.196 g (6.367 mmol, 76%) des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff isoliert.

(LS-048)



154

$R_F = 0.23$ (PE/DE 80:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.816$ (d, 1- H_4), 7.705 (s, 1- H_{11}), 7.689 (s, 1- H_5), 7.614 – 7.597 (m, 1- H_{10}), 7.419 (d, 1- H_7), 7.376 (d, 1- H_3), 7.355 – 7.325 (m, 1- H_1), 7.299 – 7.259 (m, 2- $\text{H}_{8,9}$), 7.259 – 7.235 (m, 1- H_2), 7.175 (d, 4- $\text{H}_{2''}$), 7.063 (d, 4- $\text{H}_{3''}$), 2.318 (s, 6- $\text{H}_{5''}$), 2.075 – 1.987 (m, 4- H_1), 1.247 – 1.088 (m, 20- $\text{H}_{2',6'}$), 0.824 (t, 6- H_8), 0.783 – 0.655 (m, 4- H_7) ppm.

$^3J_{4,3} = 7.6$ Hz, $^3J_{10,9} = 8.4$ Hz, $^4J_{10,8} = 2.2$ Hz, $^3J_{7,8} = 7.6$ Hz, $^3J_{3,4} = 7.6$ Hz, $^3J_{2'',3''} = 8.1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 152.227$ (13-C), 151.222 (15-C), 150.801 (16-C), 143.574 (1''-C), 141.312 (20-C), 141.254 (18-C), 140.566 (14-C), 140.029 (19-C), 139.598 (17-C), 136.203 (4''-C), 129.030 (3''-C), 128.345 (2''-C), 127.411 (3-C), 127.401 (2-C), 126.922, 126.745 (8,9-C), 126.258 (7-C), 122.968 (1-C), 119.962 (4-C), 119.779 (10-C), 117.478 (5-C), 114.468 (11-C), 64.682 (6-C), 54.862 (12-C), 40.713 (1'-C), 31.942, 30.217, 29.363 (2'-6'-C), 24.014 (7'-C), 22.729 (2'-6'-C), 21.111 (5''-C), 14.207 (8'-C) ppm.

EI-MS: m/z (%): 658 (100, $[M]^+$), 545 (35, $C_{42}H_{41}$).

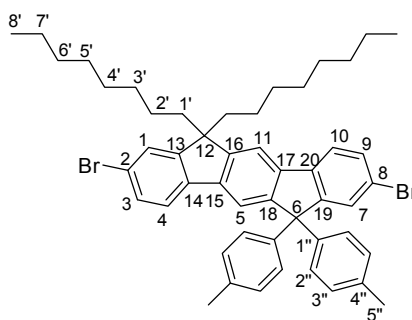
EI-HRMS: $C_{50}H_{58}$ (mmu) berechnet: 658.4538
 gefunden: 658.4552

Smp. = 111.5 - 113.5°C.

6.7 Synthese von 2,8-Dibrom-6,6-di-*p*-tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 153

Nach einer Literaturvorschrift^[137] werden 499.10 mg (0.757 mmol, 1.00 Äq.) 6,6-Di-*p*-tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **154** in 20 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 2.513 g (0.011 mol, 14.85 Äq.) auf Aluminiumoxid geträgertem Kupfer(II)bromid (hergestellt aus 10 g Kupfer(II)bromid und 20 g Aluminiumoxid nach RANGER et al.^[123a]) versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Nach vier Stunden zeigt die dünnschichtchromatographische Untersuchung (PE/EE 80:1) einen vollständigen Umsatz an. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das überschüssige Aluminiumoxid über Celite abfiltriert und der Filterkuchen gut mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Das erhaltene, gelbe Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der daraus resultierende Rückstand aus wenig Diethylether kristallisiert. Hierbei werden 430.20 mg (0.527 mmol, 70%) des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff isoliert.

(LS-051, LS-052, LS-055, LS-068, LS-074, LS-084, LS-089, LS-096, LS-118, LS-136, LS-138, LS-139)



153

$R_F = 0.29$ (PE/EE 80:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.652$ (d, 1- H_{10}), 7.623 (s, 1- H_{11}), 7.594 (s, 1- H_5), 7.509 (s, 1- H_7), 7.480 (d, 1- H_9), 7.442 (s, 1- H_1), 7.433 (d, 1- H_4), 7.391 (d, 1- H_3), 7.107 (d, 4- $\text{H}_{2''}$), 7.066 (d, 4- $\text{H}_{3''}$), 2.316 (s, 6- $\text{H}_{5''}$), 2.031 – 1.929 (m, 4- $\text{H}_{1''}$), 1.225 – 1.075 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.814 (t, 6- H_8), 0.727 – 0.632 (m, 4- H_7) ppm.

$^3J_{10,9} = 7.9$ Hz, $^4J_{9,7} = 1.6$ Hz, $^4J_{1,3} = 1.8$ Hz, $^3J_{3,4} = 7.9$ Hz, $^3J_{4,3} = 7.9$ Hz, $^3J_{2'',3''} = 8.4$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 153.652$ (13-C), 151.123 (15-C), 150.899 (16-C), 142.849 (1''-C), 140.832 (18-C), 140.285 (14-C), 139.575 (20-C), 139.114 (19-C), 138.833 (17-C), 136.845 (4''-C), 130.899 (9-C), 130.199 (3-C), 129.679 (7-C), 129.439 (3''-C), 128.429 (2''-C), 126.269 (4-C), 121.635 (10-C), 121.439 (1-C), 121.240 (8-C), 121.093 (2-C), 117.744 (5-C), 114.762 (11-C), 64.995 (6-C), 55.468 (12-C), 40.755 (1'-C), 32.126, 30.298, 29.526 (2'-6'-C), 24.147 (7'-C), 22.939 (2'-6'-C), 21.323 (5''-C), 14.411 (8'-C) ppm.

EI-MS: m/z (%): 816 (100, $[\text{M}]^+$), 738 (20, $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{Br}$).

EI-HRMS: $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{Br}_2$ (mmu)	berechnet:	814.2748
	gefunden:	814.2756

Smp. = 77.0 – 81.0°C.

6.8 Synthese von (4-(2,8-Dibrom-6-(4-(dibrommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-6-yl)phenyl)methanol 212

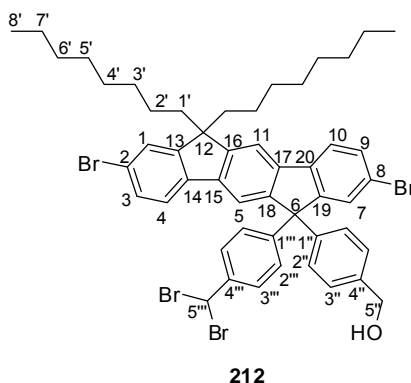
In Abwandlung einer Literaturvorschrift^[169b] werden 313.40 mg (0.384 mmol, 1.00 Äq.) 2,8-Dibrom-6,6-di-*p*-tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **153** in 10 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 162.90 mg (0.915 mmol, 2.39 Äq) *N*-Bromsuccinimid versetzt und für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 10 mL Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser (3 x 10 mL)

gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und erneut vom Lösungsmittel befreit, wobei 361.10 mg eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

(LS-083)

Von dem erhaltenen Rohproduktgemisch werden 263.53 mg (0.270 mmol, 1.00 Äq.) in ein Zweiphasensystem aus 3M NaOH und Toluol gegeben, mit einer Spatelspitze Tetrabutylammoniumbromid versetzt und für neun Tage zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Trennung der Phasen wird die wässrige mit Diethylether (2 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit je 20 mL ges. NaCl-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, wobei 158.20 mg eines gelben Schaums erhalten werden. Dieser wird mittels präparativer HPLC aufgereinigt, wobei 18.20 mg (0.018 mmol, 7%) eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten werden.

(LS-088)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.677$ (d, 1- H_{10}), 7.647 (s, 1- H_{11}), 7.563 (s, 1- H_5), 7.516 (d, 1- H_9), 7.489 (s, 1- H_7), 7.478 (d, 1- H_4), 7.458 (d, 2- $\text{H}_{3''''}$), 7.449 (s, 1- H_1), 7.410 (d, 1- H_3), 7.286 (d, 2- $\text{H}_{3''}$), 7.211 (d, 2- $\text{H}_{2''}$), 7.193 (d, 2- $\text{H}_{2''}$), 6.634 (s, 1- $\text{H}_{5''''}$), 4.673 (s, 2- $\text{H}_{5''}$), 2.045 – 1.930 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.259 – 1.070 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.809 (t, 6- $\text{H}_{8'}$), 0.717 – 0.630 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.

$^3\text{J}_{10,9} = 7.8$ Hz, $^4\text{J}_{9,7} = 1.7$ Hz, $^3\text{J}_{3,4} = 8.0$ Hz, $^4\text{J}_{3,1} = 1.7$ Hz, $^3\text{J}_{3'',2''} = 8.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 153.386$ (13-C), 153.161 (19-C), 151.139 (16-C), 149.874 (15-C), 147.342 (20-C), 144.391 (1''-C), 140.827 (14-C), 140.590 (4''''-C), 140.021 (4''-C), 139.867 (18-C), 139.749 (1''''-C), 138.827 (17-C), 131.116 (9-C), 130.074 (3-C),

129.396 (7-C), 128.501 (2''-C), 128.457 (2'''-C), 127.416 (3''-C), 126.797 (3'''-C), 121.606 (10-C), 121.378 (8-C), 121.347 (2-C), 121.356 (4-C), 121.273 (1-C), 117.454 (5-C), 114.746 (11-C), 65.089 (5''-C), 64.917 (6-C), 55.310 (12-C), 40.642 (5'''-C), 40.473 (1'-C), 31.874, 30.035, 29.281 (2'-6'-C), 23.897 (7'-C), 22.699 (2'-6'-C), 14.171 (8'-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 990 (20, [M]⁺), 910 (100, C₅₀H₅₄Br₃O), 830 (50, C₅₀H₅₄Br₂O), 816 (20, C₅₀H₅₄Br₂).

6.9 Synthese von 4,4'-(2,8-Dibrom-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-6,6-diyl)dibenzaldehyd **214** und ((2,8-Dibrom-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-6,6-diyl)bis(4,1-phenylen))dimethanol **213**

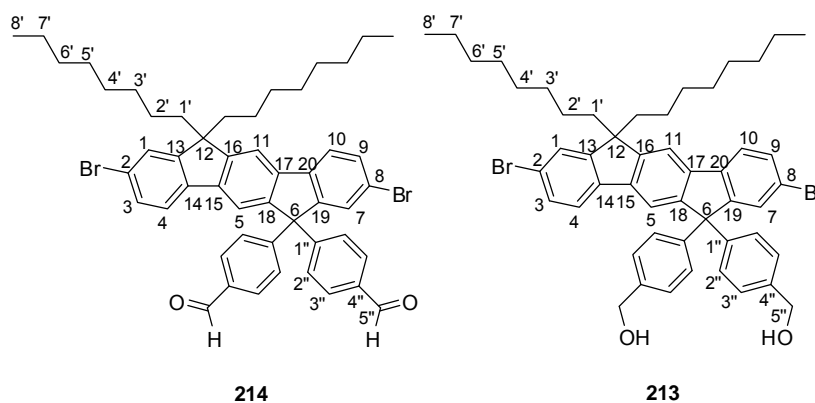
In Abwandlung einer Literaturvorschrift^[169b] werden 1.958 g (2.397 mmol, 1.00 Äq.) 2,8-Dibrom-6,6-di-*p*-tolyl-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **153** in 15 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 895.80 mg (5.033 mmol, 2.10 Äq.) *N*-Bromsuccinimid versetzt und für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Da bis zu diesem Zeitpunkt kein Umsatz detektierbar ist, wird eine Spatelspitze AIBN zugegeben und für weitere zwei Stunden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 20 mL Diethylether aufgenommen und mit Wasser (3 x 10 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Diethylether werden 1.986 g eines gelben Feststoffes erhalten. Bei diesem handelt es sich um ein Gemisch aus dem gewünschten Produkt und der überbromierten Spezies, welches sich auch flash-säulenchromatographisch nicht auftrennen lässt.

(LS-086)

Nach einer Literaturvorschrift^[178] werden von dem erhaltenen Gemisch 202.00 mg, bestehend aus 151.50 mg (0.155 mmol) 2,8-Dibrom-6,6-bis(4-(brommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **v039** und 50.50 mg (0.048 mmol) 2,8-Dibrom-6-(4-brommethyl)phenyl)-6-(4-(dibrommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **209**, in 19 mL DMSO gelöst und für zwei Stunden auf 100°C erhitzt. Die erhaltene, gelbe Lösung wird nach dem Erkalten auf 20 mL Wasser gegeben und diese Mischung mit Essigester (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit je 40 mL

ges. wässriger NaCl-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 138.50 mg eines beigen Schaums erhalten werden. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 1/0 nach 0/1) des erhaltenen Rohproduktes werden 13.60 mg (0.016 mmol, 34%) des aldehydischen Produktes **214** und 8.60 mg (0.010 mmol, 21%) des Diols **213** isoliert.

(LS-110)



214:

$R_F = 0.10$ (PE/EE 10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 9.993$ (s, 2- $\text{H}_{5''}$), 7.812 (d, 4- $\text{H}_{3''}$), 7.719 (d, 1- H_{10}), 7.684 (s, 1- H_{11}), 7.564 (d, 1- H_9), 7.546 (s, 1- H_5), 7.482 (s, 1- H_7), 7.457 (s, 1- H_1), 7.415 (d, 1- H_3), 7.452 (d, 1- H_4), 7.368, (d, 4- $\text{H}_{2''}$), 2.059 – 1.930 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.235 – 1.029 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.803 (t, 6- H_8), 0.711 – 0.618 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.

$^3J_{3'',2''} = 8.1$ Hz, $^3J_{10,9} = 8.1$ Hz, $^3J_{9,10} = 8.1$ Hz, $^4J_{9,7} = 1.9$ Hz, $^4J_{7,9} = 1.9$ Hz, $^3J_{4,3} = 8.0$ Hz, $^3J_{3,4} = 8.3$ Hz, $^4J_{3,1} = 2.5$ Hz, $^3J_{2'',3''} = 8.1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 191.628$ ($5''\text{-C}$), 153.359 (13-C), 151.905 (19-C), 151.733 (16-C), 151.594 ($1''\text{-C}$), 148.751 (15-C), 141.208 (18-C), 139.535 (14-C), 139.438 (20-C), 138.849 (17-C), 135.582 ($4''\text{-C}$), 131.681 (9-C), 130.235 ($3''\text{-C}$), 129.179 (7-C), 128.786 ($2''\text{-C}$), 121.923 (10-C), 121.718 (2,8-C), 121.675 (4-C), 121.281 (1-C), 117.239 (5-C), 115.089 (11-C), 65.717 (6-C), 55.419 (12-C), 40.437 ($1'\text{-C}$), 31.873, 30.009, 29.282 ($2'\text{-6}'\text{-C}$), 23.904 ($7'\text{-C}$), 22.713 ($2'\text{-6}'\text{-C}$), 14.172 ($8'\text{-C}$) ppm.

EI-MS: m/z (%): 844 (100, $[M]^+$).

213:

$R_F = 0.24$ (PE/EE 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.596$ (d, 1- H_{10}), 7.565 (s, 1- H_{11}), 7.500 (s, 1- H_5), 7.426 (d, 1- H_9), 7.418 (s, 1- H_7), 7.370 (s, 1- H_1), 7.362 (d, 1- H_4), 7.325 (d, 1- H_3), 7.199 (d, 4- $\text{H}_{3''}$), 7.136 (d, 4- $\text{H}_{2''}$), 4.596 (s, 4- $\text{H}_{5''}$), 1.985 – 1.838 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.157 – 0.954 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.735 (t, 6- H_8), 0.652 – 0.537 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.

$^3J_{10,9} = 8.0$ Hz, $^4J_{3,1} = 2.2$ Hz, $^3J_{3'',2''} = 8.2$ Hz.

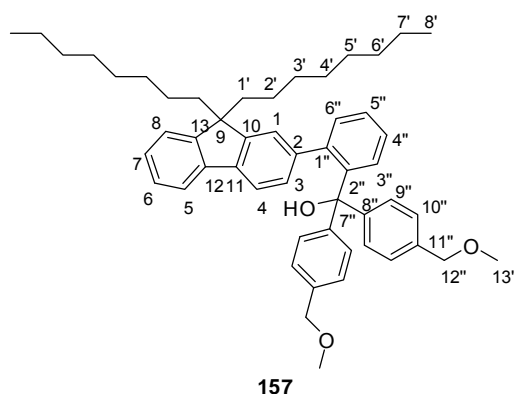
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 153.780$ (19-C), 153.457 (13-C), 150.923 (16-C), 150.458 (15-C), 144.994 (1''-C), 140.789 (18-C), 139.927 (14-C), 139.719 (4''-C), 139.444 (20-C), 138.957 (17-C), 130.851 (9-C), 130.064 (3-C), 129.525 (7-C), 128.608 (2''-C), 127.422 (3''-C), 126.398 (1-C), 121.601 (10-C), 121.314 (8-C), 121.262 (2-C), 121.227 (4-C), 117.505 (5-C), 114.756 (11-C), 65.152 (5''-C), 65.009 (6-C), 55.296 (12-C), 40.547 (1'-C), 31.934, 30.101, 29.368 (2'-6'-C), 24.008 (7'-C), 22.771 (2'-6'-C), 14.249 (8'-C) ppm.

EI-MS: m/z (%): 848 (100, $[M]^+$), (5, $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{BrO}_2$).

6.10 Synthese von (2-(9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2-yl)phenyl)bis(4-(methoxymethyl)phenyl)methanol **157**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[137] werden unter Schutzgasatmosphäre 881.20 mg (4.383 mmol, 2.30 Äq.) 4-Brombenzylmethylether **161** in 15 mL abs. THF vorgelegt, auf -78°C gekühlt und über eine Spritze 1.365 g (4.923 mmol, 2.58 Äq., 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium hinzu gegeben. Es wird für weitere 20 Minuten bei -78°C rühren, wobei sich die Lösung gelb färbt. Anschließend wird eine frisch bereitete Lösung aus 1.00 g (1.906 mmol, 1.00 Äq.) 2'-(9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester **160** in 15 mL abs. THF, welche ebenso auf -78°C vorgekühlt wurde, langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe färbt sich die Lösung rotbraun und man lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 18 Stunden wird durch Zugabe von 30 mL ges. wässriger NaCl-Lösung die Reaktion beendet und anschließend die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen erneut mit ges. NaCl-Lösung (1 x 50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/DE 1/0 nach 9/1). Hierbei werden 641.40 mg (0.870 mmol, 46 %) eines farblosen Öls als Produkt erhalten.

(LS-132, LS-133, LS-151, LS-191, LS-251)



$R_F = 0.11$ (PE/DE 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.659$ (d, 1- H_5), 7.513 (d, 1- H_4), 7.341 – 7.238 (m, 8- $\text{H}_{6,8,5'',6'',10''}$), 7.216 – 7.126 (m, 6- $\text{H}_{7,4'',9''}$), 6.904 (s, 1- H_1), 6.886 (d, 1- H_3), 6.790

(d, 1-H_{3''}), 4.486 (s, 4-H_{12''}), 3.423 (s, 6-H_{13''}), 1.851 – 1.598 (m, 4-H_{1'}), 1.210 – 0.978 (m, 20-H_{2'-6'}), 0.810 (t, 6-H_{8'}), 0.599 – 0.452 (m, 4-H_{7'}) ppm.

³J_{5,6} = 6.8 Hz, ³J_{4,3} = 7.9 Hz, ³J_{3'',4''} = 8.6 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 150.983 (13-C), 150.692 (10-C), 147.803 (8''-C), 141.294 (11''-C), 141.043 (2,12-C), 140.649 (11-C), 140.637 (1''-C), 137.243 (2'-C), 133.108 (7-C), 130.688 (3''-C), 128.761 (3-C), 128.440, 127.375 127.012, 126.925, 126.492 (6,4'',5'',6'',9'',10''-C), 123.842 (1-C), 122.985 (8-C), 119.884 (5-C), 119.672 (4-C), 83.609 (7''-C), 74.633 (12''-C), 58.316 (13''-C), 55.225 (9-C), 40.114 (1'-C), 31.941, 30.029, 29.366 (2'-6'-C), 23.876 (7'-C), 22.744 (2'-6'-C), 14.195 (8'-C) ppm.

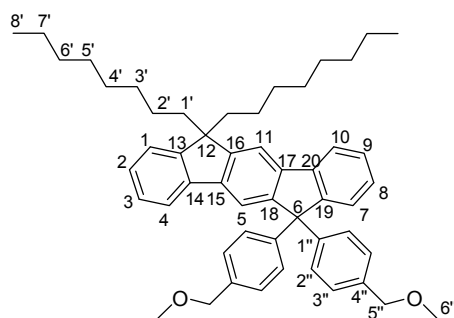
EI-MS: *m/z* (%): 736 (100, [M]⁺), 719 (50, C₅₂H₆₃O₂).

EI-HRMS: C₅₂H₆₄O₃ (mmu) berechnet: 736.4855
 gefunden: 736.4867

6.11 Synthese von 6,6-Bis(4-(methoxymethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 159

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[177] werden 650.80 mg (0.883 mmol, 1.00 Äq.) (2-(9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)phenyl)bis(4-(methoxymethyl)phenyl)methanol **157** in 60 mL Essigsäure (67 mL/mmol) vorgelegt, erhitzt und bei einer Temperatur von 70°C mit einer halben Pasteur-Pipette konz. HCl versehen. Hierbei färbt sich die Lösung grün und man erwärmt das Reaktionsgemisch zum Rückfluss. Nach drei Stunden ist in der dünnschichtchromatographischen Untersuchung ein vollständiger Umsatz zu erkennen, so dass man die hellgelbe Lösung erkalten lässt und anschließend aufkonzentriert. Der Rückstand wird mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit 5M NaOH gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/DE 80:1 nach PE/EE 4/1) werden 307.00 mg (0.427 mmol, 48%) eines farblosen Feststoffes als Produkt isoliert.

(LS-152, LS-192, LS-260)



159

$R_F = 0.21$ (PE/EE 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.859$ (d, 1- H_4), 7.799 (s, 1- H_{11}), 7.725 (s, 1- H_5), 7.663 – 7.625 (m, 1- H_{10}), 7.440 – 7.404 (m, 2- $\text{H}_{3,7}$), 7.396 – 7.373 (m, 1- H_1), 7.310 – 7.289 (m, 3- $\text{H}_{2,8,9}$), 7.263 (d, 4- $\text{H}_{2''}$), 7.236 (d, 4- $\text{H}_{3''}$), 4.407 (s, 4- $\text{H}_{5''}$), 3.366 (s, 6- $\text{H}_{6''}$), 2.137 – 2.020 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.254 – 1.053 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.824 (t, 6- $\text{H}_{8'}$), 0.781 – 0.645 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.
 $^3J_{4,3} = 7.5$ Hz, $^3J_{2'',3''} = 8.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 152.029$ (13-C), 151.589 (19-C), 151.417 (15-C), 150.786 (16-C), 145.983 (1'-C), 141.802 (20-C), 141.420 (14-C), 140.879 (17-C), 139.929 (18-C), 137.514 (4'-C), 128.574 (3'-C), 128.082 (2'-C), 127.968 (2-C), 127.774 (9-C), 127.392 (7-C), 127.091 (8-C), 126.563 (3-C), 123.359 (1-C), 120.409 (4-C), 120.034 (10-C), 117.578 (5-C), 115.118 (11-C), 74.669 (5'-C), 65.277 (6-C), 58.449 (6'-C), 55.277 (12-C), 40.930 (1'-C), 32.236, 30.472, 29.645 (2'-6'-C), 24.334 (7'-C), 23.029 (2'-6'-C), 14.268 (8'-C) ppm.

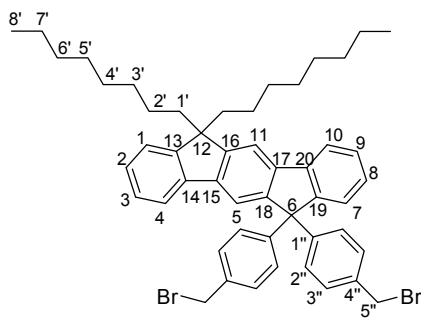
EI-MS: m/z (%): 718 (100, $[\text{M}]^+$), 605 (30, $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{O}_2^+$).

EI-HRMS: $\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{O}_2$ (mmu) berechnet: 718.4749
 gefunden: 718.4748

6.12 Synthese von 6,6-Bis(4-(brommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 158

In Abwandlung einer Literaturvorschrift^[177] werden 953.40 mg (1.294 mmol, 1.00 Äq.) (2-(9,9-Dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)phenyl)bis(4-(methoxymethyl)phenyl)methanol **157** in 50 mL Bromwasserstoffsäure (33 Gew.-% in Essigsäure) vorgelegt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Diese wird auf 50°C erhitzt (orangefarbene Suspension) und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographi (PE/EE 9:1) verfolgt. Nach zwei Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr erkennbar, so dass die Reaktion beendet wird. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit 50 mL 2M Natriumhydrogensulfidlösung und extrahiert die Reaktionslösung mit Petrolether (3 x 60 mL). Die vereinigten, organischen Phasen werden mit 2M Natriumhydrogensulfidlösung (50 mL), 2M NaOH-Lösung (2 x 50 mL), Wasser (50 mL) und ges. wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 1/0 nach 40/1) werden 516.90 mg (0.633 mmol, 49%) des gewünschten Produktes als farbloser Schaum isoliert.

(LS-252, LS-259, LS-263, LS-266)



158

$R_F = 0.47$ (PE/EE 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.853$ (d, 1- H_4), 7.792 (s, 1- H_{11}), 7.691 (s, 1- H_5), 7.645 – 7.627 (m, 1- H_{10}), 7.441 – 7.351 (m, 3- $\text{H}_{1,3,7}$), 7.328 – 7.280 (m, 7- $\text{H}_{2,8,9,3''}$), 7.248 (d, 4- $\text{H}_{2''}$), 4.494 (s, 4- $\text{H}_{5''}$), 2.115 – 2.012 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.229 – 1.032 (m, 20- $\text{H}_{2',6'}$), 0.813 (t, 6- H_8), 0.767 – 0.641 (m, 4- H_7) ppm.

$^3J_{4,3} = 7.4$ Hz, $^3J_{10,9} = 8.6$ Hz, $^4J_{10,8} = 2.8$ Hz, $^3J_{2'',3''} = 8.3$ Hz.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, 300 K): δ = 151.701 (13-C), 151.609 (16-C), 151.471 (19-C), 150.211 (18-C), 146.804 (1'-C), 141.969 (14-C), 141.292 (20-C), 140.927 (17-C), 139.924 (15-C), 136.958 (4''-C), 129.541 (3''-C), 129.017 (2''-C), 128.215, 127.919, 126.464 (2,8,9-C), 127.500, 127.132 (3,7-C), 123.404 (1-C), 120.539 (4-C), 120.082 (10-C), 117.467 (5-C), 115.269 (11-C), 65.244 (6-C), 55.328 (12-C), 40.893 (1'-C), 33.745 (5''-C), 32.228, 30.451, 29.657 (2'-6'-C), 24.334 (7'-C), 23.030 (2'-6'-C), 14.263 (8'-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 816 (100, [M]⁺), 739 (30, C₅₀H₅₈Br⁺).

EI-HRMS (Fragment-Ion): C ₅₀ H ₅₈ Br (mmu)	berechnet:	737.3722
	gefunden:	737.3688

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926 – 2854, 1607, 1443, 750.

6.13 Synthese von 2,8-Dibrom-6,6-bis(4-(brommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **152**

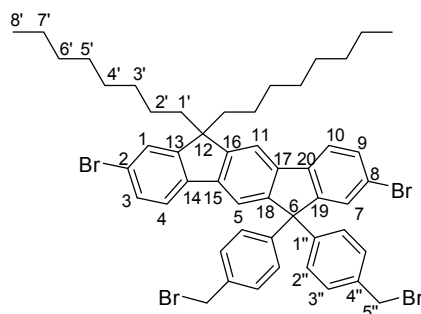
6.13.1 Variante A: Kernbromierung-Etherspaltungs-Sequenz

Nach einer Literaturvorschrift^[137] werden 2.006 g (2.790 mmol, 1.00 Äq.) 6,6-Bis(4-(methoxymethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **159** in 70 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 12.668 g (38.940 mmol, 13.96 Äq.) Kupferbromid auf Aluminiumoxid versetzt und für 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das überschüssige Kupferbromid über Celite abfiltriert und der Filterkuchen mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 505.00 mg (0.576 mmol, 21%) des 2,8-Dibrom-6,6-bis(4-(methoxymethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorens **156** als gelblicher Schaum isoliert.
(LS-146, LS-153, LS-154, LS-155, LS-242)

Weiterhin werden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[179] 436.80 mg (0.498 mmol, 1.00 Äq.) des kernbromierten Indenofluorens **156** in 10 mL Bromwasserstoffsäure (48%) gegeben und die erhaltene Suspension für 15 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit Wasser (1 x 40 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die Aufreinigung erfolgt chromatographisch mit Petrolether als Eluenten. Hierbei werden 320.20 mg (0.329 mmol, 66%) eines farblosen Schaums als Produkt isoliert.
(LS-145, LS-148, LS-149, LS-156, LS-157)

6.13.2 Variante B: Cyclisierung-Etherspaltungs-Sequenz

Nach einer Literaturvorschrift^[180] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 25 mL-Zweihalskolben mit Kühler 203.00 mg (0.249 mmol, 1.00 Äq.) 6,6-Bis(4-(brommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **158** in 2 mL abs. Dichlormethan vorgelegt. Die erhaltene, gelbe Lösung wird unter Lichtausschluss auf 0°C abgekühlt und anschließend über einen Zeitraum von neun Minuten mit 0.25 mL (79.904 mg, 0.500 mmol, 2.01 Äq.) einer 2M Brom-Dichlormethan-Maßlösung tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wird für weitere zweieinhalb Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung durch Zugabe von weiteren 8 mL Dichlormethan verdünnt und weiterhin mit 10 mL einer ges. Natriumhydrogensulfit-Lösung versetzt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit 30 mL ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach Lyophilisation aus Benzol werden 235.70 mg (0.242 mmol, 97%) eines beigefarbenen Feststoffes als Produkt isoliert.
(LS-269, LS-271)



152

$R_F = 0.45$ (PE/EE 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.670$ (d, 1- H_{10}), 7.644 (s, 1- H_{11}), 7.559 (s, 1- H_5), 7.512 (d, 1- H_9), 7.494 – 7.472 (m, 1- H_7), 7.471 – 7.435 (m, 2- $\text{H}_{1,4}$), 7.410 (d, 1- H_3), 7.296 (d, 4- $\text{H}_{3''}$), 7.179 (d, 4- $\text{H}_{2''}$), 4.466 (s, 4- $\text{H}_{5''}$), 2.048 – 1.934 (m, 1- $\text{H}_{1'}$), 1.229 – 1.042 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.814 (t, 6- $\text{H}_{8'}$), 0.723 – 0.647 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.

$^3J_{10,9} = 8.3$ Hz, $^4J_{9,7} = 2.0$ Hz, $^3J_{3,4} = 8.3$ Hz, $^4J_{3,1} = 1.6$ Hz, $^3J_{3'',2''} = 8.7$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 153.425$ (13-C), 153.227 (19-C), 151.157 (16-C), 149.937 (18-C), 145.547 (1''-C), 140.861 (15-C), 139.801 (14-C), 139.429 (20-C), 138.864 (17-C), 136.678 (4''-C), 131.121 (9-C), 130.104 (3-C), 129.440 (7-C), 129.361 (3''-C), 128.726 (2''-C), 126.352 (4-C), 121.609 (10-C), 121.403 (8-C), 121.372 (2-C), 121.323 (1-C), 117.487 (5-C), 114.759 (11-C), 64.961 (6-C), 55.342 (12-C), 40.502 (1'-C), 33.180 (5''-C), 31.908, 30.066, 29.309 (2'-6'-C), 23.940 (7'-C), 22.733 (2'-6'-C), 14.197 (8'-C) ppm.

EI-MS: m/z (%): 974 (100, $[\text{M}]^+$), 896 (20, $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Br}_3^+$), 814 (10, $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Br}_2$).

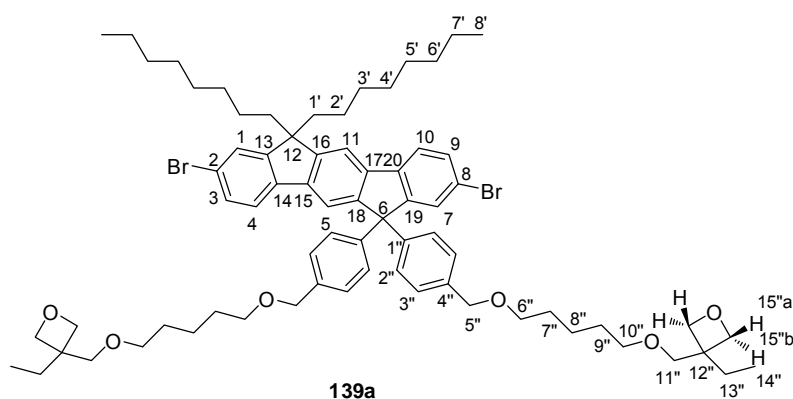
EI-HRMS (Fragment-Ion): $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{Br}_2$ (mmu)	berechnet:	814.2748
	gefunden:	814.2772

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 – 2854, 1727, 1445.

6.14 Synthese von 3,3'-(((((((2,8-Dibrom-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-6,6-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(oxy))bis(pentan-5,1-diyl))bis(oxy))bis(methylen))bis(3-ethyloxetan) 139a

In Abwandlung einer Literaturvorschrift^[151] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 25 mL-Zweihalskolben mit Dimroth-Kühler 71.500 mg (0.353 mmol, 3.42 Äq.) 5-((3-Ethyloxetan-3-yl)methoxy)pentan-1-ol **208** in 5 mL abs. Toluol vorgelegt und die Lösung für 10 Minuten mit Argon gespült. Hierzu werden 18.000 mg (0.449 mmol, 4.35 Äq.) Kaliumhydrid gegeben und für 45 Minuten auf 50°C erhitzt, wobei sich eine gelbe Suspension bildet. Anschließend werden 100.60 mg (0.103 mmol, 1.00 Äq.) 2,8-Dibrom-6,6-bis(4-(brommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **152** in 5 mL abs. Toluol hinzu gegeben und das Reaktionsgemisch auf 110°C erhitzt (nach einer Stunde wird die Lösung grün). Nach 20 Stunden wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 10 mL Wasser versetzt. Nach der Trennung der Phasen wird die organische Phase mit Wasser (2 x 10 mL) gewaschen. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (Tol/EE 8/1 nach 4/1) werden 24.100 mg (0.019 mmol, 19%) des gewünschten Produktes als farbloser Film isoliert.

(LS-274)



$R_F = 0.07$ (Tol/EE 8:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 7.657 (d, 1-H₁₀), 7.627 (s, 1-H₁₁), 7.570 (s, 1-H₅), 7.505 – 7.474 (m, 2-H_{7,9}), 7.444 (s, 1-H₁), 7.436 (d, 1-H₄), 7.399 (d, 1-H₃), 7.227 (d, 4-H_{3''}), 7.179 (d, 4-H_{2''}), 4.449 (s, 4-H_{5''}), 4.435 (d, 4-H_{15''a}), 4.360 (d, 4-H_{15''b}), 3.495 (t, 4-H_{6''}), 3.507 (s, 4-H_{11''}), 3.444 (t, 4-H_{10''}), 2.038 – 1.924 (m, 4-H_{1'}), 1.723 (q, 4-H_{13''}), 1.675 – 1.564 (m, 8-H_{7'',9''}), 1.468 – 1.393 (m, 4-H_{8''}), 1.229 – 1.036 (m, 20-H_{2'-6'}), 0.866 (t, 6-H_{14''}), 0.809 (t, 6-H_{8'}), 0.717 – 0.640 (m, 4-H_{7'}) ppm.

³J_{10,9} = 8.5 Hz, ³J_{4,3} = 8.0 Hz, ⁴J_{3,1} = 1.3 Hz, ³J_{3'',2''} = 8.5 Hz, ²J_{15''a,15''b} = 5.8 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 153.828 (19-C), 153.415 (13-C), 150.824 (16-C), 150.519 (18-C), 144.719 (1''-C), 140.632 (15-C), 139.951 (14-C), 139.397 (20-C), 138.871 (17-C), 137.467 (4''-C), 130.801 (9-C), 130.025 (7-C), 129.526 (3-C), 128.338 (2''-C), 127.835 (3''-C), 126.288 (1-C), 121.459 (10-C), 121.215 (4-C), 121.181 (2,8-C), 117.599 (5-C), 114.586 (11-C), 78.698 (15''_a, 15''_b-C), 73.603 (11''-C), 72.731 (5''-C), 71.587 (10''-C), 70.887 (6''-C), 65.015 (6-C), 55.267 (12-C), 43.569 (12''-C), 40.499 (1'-C), 31.879 (2'-6'-C), 30.055, 29.653 (7'',9''-C), 29.526, 29.277 (2'-6'-C), 26.893 (13''-C), 23.899 (7'-C), 22.954 (8''-C), 22.697 (2'-6'-C), 14.168 (8'-C), 8.316 (14''-C) ppm.

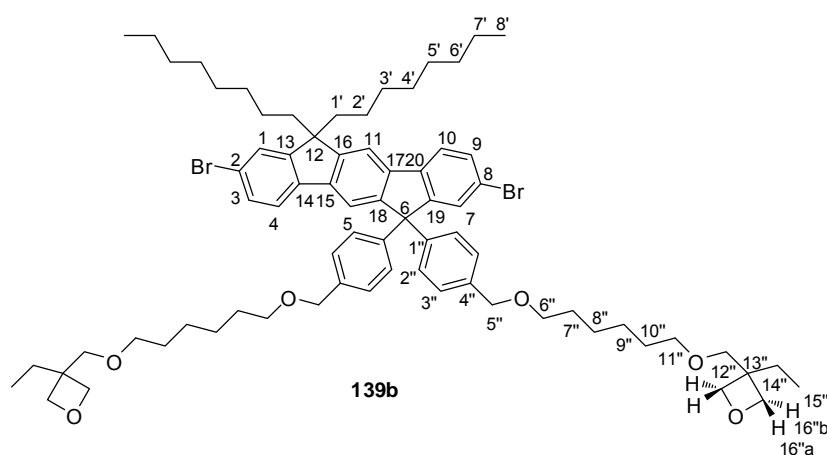
EI-MS: *m/z* (%): 1217 (20, [M]⁺), 1186 (15, C₇₀H₉₁Br₂O₆), 1016 (100, C₅₉H₇₀Br₂O₅), 896 (20, C₅₀H₅₄Br₃⁺), 828 (30, C₅₀H₅₄Br₂O).

EI-HRMS (Fragment-Ion): C ₅₀ H ₅₄ OBr ₂ (mmu)	berechnet:	828.2541
	gefunden:	828.2502

6.15 Synthese von 3,3'-(((((((2,8-Dibromo-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-6,6-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(oxy))bis(hexan-6,1-diyl))bis(oxy))bis(methylen))-bis(3-ethyloxetan) 139b

Nach einer Literaturvorschrift^[151] werden unter Schutzgasatmosphäre 0.213 g (8.876 mmol, 1.87 Äq.) Natriumhydrid in 20 mL abs. THF suspendiert, mit 2.160 g (9.987 mmol, 2.11 Äq.) 6-((3-Ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexan-1-ol **219** versetzt und für eine Stunde auf 50°C erhitzt. Zur der nun gelben Suspension werden 4.623 g (4.743 mmol, 1.00 Äq.) 2,8-Dibrom-6,6-bis(4-(brommethyl)phenyl)-12,12-dioctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **152**, gelöst in 50 mL abs. THF, gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels wird das braune Öl in 50 mL Diethylether aufgenommen und mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit weiteren 50 mL Diethylether rückextrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei ein braunes Öl als Rohprodukt erhalten wird. Die Aufreinigung erfolgt über Flash-Säulenchromatographie (PE/DE 3/1 nach PE/DE 0/1) und präparative HPLC, wobei 85.60 mg (0.069 mmol, 1.4%) des gewünschten Produktes als farbloses Öl isoliert werden.

(LS-131)



$R_F = 0.18$ (PE/DE 1:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 7.660 (d, 1-H₁₀), 7.624 (s, 1-H₁₁), 7.568 (s, 1-H₅), 7.502 – 7.473 (m, 2-H_{7,9}), 7.450 – 7.433 (m, 1-H₁), 7.426 (d, 1-H₄), 7.397 (d, 1-H₃), 7.228 (d, 4-H_{3''}), 7.178 (d, 4-H_{2''}), 4.446 (s, 4-H_{5''}), 4.437 (d, 4-H_{16''a}), 4.366 (d, 4-H_{16''b}), 3.509 (s, 4-H_{12''}), 3.487 (t, 4-H_{6''}), 3.437 (t, 4-H_{11''}), 2.042 – 1.920 (m, 4-H_{1'}), 1.730 (q, 4-H_{14''}), 1.648 – 1.545 (m, 8-H_{7'',10''}), 1.404 – 1.343 (m, 8-H_{8'',9''}), 1.239 – 1.022 (m, 20-H_{2'-6'}), 0.873 (t, 6-H_{15''}), 0.808 (t, 6-H_{8'}), 0.723 – 0.624 (m, 4-H_{7'}) ppm.

³J_{10,9} = 8.3 Hz, ³J_{4,3} = 8.2 Hz, ⁴J_{3,1} = 1.6 Hz, ³J_{3'',2''} = 8.5 Hz, ²J_{16''a,16''b} = 5.7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 153.812 (19-C), 153.399 (13-C), 150.799 (16-C), 150.499 (18-C), 144.704 (1''-C), 140.618 (20-C), 139.938 (15-C), 139.380 (14-C), 138.851 (17-C), 137.463 (4''-C), 130.785 (9-C), 130.011 (7-C), 129.516 (3-C), 128.329 (2''-C), 127.836 (3''-C), 126.266 (1-C), 121.451 (4-C), 121.204 (10-C), 121.165 (2,8-C), 117.591 (5-C), 114.570 (11-C), 78.722 (16''_a,16''_b-C), 73.537 (12''-C), 72.711 (5''-C), 71.639 (11''-C), 70.959 (6''-C), 64.993 (6-C), 55.252 (12-C), 43.551 (13''-C), 40.498 (1'-C), 31.873 (2'-6'-C), 30.047, 29.827 (7'',10''-C), 29.609, 29.285 (2'-6'-C), 26.878 (14''-C), 26.151 (8'',9''-C), 23.883 (7'-C), 22.693 (2'-6'-C), 14.171 (8'-C), 8.316 (15''-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 1244 (100, [M]⁺), 1214 (60, C₇₂H₉₄Br₂O₆), 828 (15, C₅₀H₅₄Br₂O).

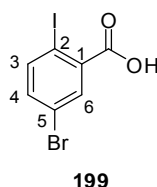
EI-HRMS (Fragment-Ion): C ₅₀ H ₅₄ OBr ₂ (mmu)	berechnet:	828.2541
	gefunden:	828.2504

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2929 – 2854, 2359, 1600 – 1500, 1102.

6.16 Synthese von 5-Brom-2-iodbenzoesäure 199

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[164] werden 20.00 g (80.640 mmol, 1.00 Äq.) 2-Iodbenzoesäure **198** mit 37 mL konz. Schwefelsäure versetzt und auf 60°C erhitzt. Über einen Zeitraum von einer Stunde werden 17.224 g (96.770 mmol, 1.20 Äq.) *N*-Bromsuccinimid portionsweise zugegeben. Nach der zweiten Zugabe wird das Reaktionsgemisch fest und verhindert somit eine weitere Durchmischung. Durch portionsweise Zudosierung von weiteren 70 mL konz. Schwefelsäure kann das Gemisch wieder in eine rührbare Suspension überführt werden. Man lässt dieses über Nacht bei 60°C rühren, wobei die zunächst braune Farbe zu hellrosa wechselt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension auf Eis gegossen, filtriert und der Filterkuchen mit Eiswasser und *n*-Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen des Festkörpers und der Kristallisation aus Ethanol/Wasser (1:1) werden 21.630 g (66.160 mmol, 82%) des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff isoliert. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[181]

(LS-MG-003)



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 8.144 (s, 1-H₆), 7.905 (d, 1-H₃), 7.335 (dd, 1-H₄) ppm.

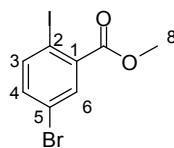
⁴J_{6,4} = 2.5 Hz, ³J_{3,4} = 8.5 Hz.

6.17 Synthese von Methyl-5-brom-2-iodbenzoat 151

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[182] werden 21.783 g (66.630 mmol, 1.00 Äq.) 5-Brom-2-iodbenzoesäure **199** in 300 mL Methanol gelöst, mit 36.010 g (367.150 mmol, 5.51 Äq.) konz. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch für 20 Stunden zum Rückfluss

erhitzt. Nach erfolgter Reaktion wird das überschüssige Methanol abdestilliert und der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen. Nach dem Waschen mit ges. wässriger NaCl-Lösung, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird zunächst ein gelbes Öl als Produkt isoliert, welches jedoch bei -18°C als rötlicher Feststoff kristallisiert. Hierbei werden 20.537 g (60.240 mmol, 90%) des gewünschten Produktes erhalten. Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-MG-005)



151

$R_F = 0.68$ (PE/EE 1:1).

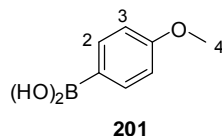
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.922$ (s, 1- H_6), 7.824 (d, 1- H_3), 7.268 (dd, 1- H_4), 3.939 (s, 3- H_8) ppm.

$^4J_{6,4} = 2.4$ Hz, $^3J_{3,4} = 8.5$ Hz.

6.18 Synthese von (4-Methoxyphenyl)boronsäure **201**

Nach einer Literaturvorschrift^[183] werden unter Schutzgasatmosphäre 20.00 g (106.93 mmol, 1.00 Äq.) 4-Bromanisol **200** in 200 mL abs. THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 40.556 g (128.320 mmol, 1.20 Äq., 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium getropft und das Reaktionsgemisch für weitere 45 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Hierzu werden nun langsam 16.667 g (160.400 mmol, 1.50 Äq.) Trimethylborat getropft und die erhaltene, klare Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Am nächsten Tag wird das Reaktionsgemisch auf 0°C gekühlt, mit 250 mL einer 2M HCl-Lösung versetzt und für eine Stunde gerührt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das resultierende Rohprodukt wird aus heißem *n*-Hexan kristallisiert, wobei 7.174 g (47.210 mmol, 44%) eines farblosen Feststoffes als Produkt isoliert werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-EK-002)



$R_F = 0.62$ (PE/EE 2:1).

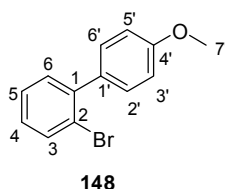
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 8.170$ (d, 2- H_2), 7.010 (d, 1- H_3), 3.890 (s, 3- H_4) ppm.

$^3\text{J}_{2,3} = 8.2$ Hz.

6.19 Synthese von 2-Brom-4'-methoxy-1,1'-biphenyl 148

Nach einer Literaturvorschrift^[184] werden unter Schutzgasatmosphäre 1.370 g (9.020 mmol, 1.00 Äq.) (4-Methoxyphenyl)boronsäure **201**, 2.551 g (9.020 mmol, 1.00 Äq.) 1-Brom-2-iodbenzol **v061** und 115.866 mg (0.440 mmol, 0.05 Äq.) Triphenylphosphin in 20 mL abs. THF und 27 mL (7.479 g, 54.120 mmol, 6.00 Äq.) einer 2M wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung vorgelegt und für zwei Stunden mit Argon gespült. Anschließend werden 416.732 mg (0.360 mmol, 0.04 Äq.) Tetrakistriphenylphosphinpalladium zugegeben und das resultierende Reaktionsgemisch für 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt und danach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird einer flash-säulenchromatographischen Aufreinigung (PE) unterzogen, wobei 1.477 g (5.610 mmol, 62%) eines farblosen Öls als Produkt isoliert werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-EK-012)



$R_F = 0.58$ (PE/EE 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.679$ (d, 1- H_6), 7.407 – 7.319 (m, 4- $\text{H}_{4,5,2',6'}$), 7.239 – 7.144 (m, 1- H_3), 6.988 (d, 2- $\text{H}_{3',5'}$), 3.875 (s, 3- $\text{H}_{7'}$) ppm.

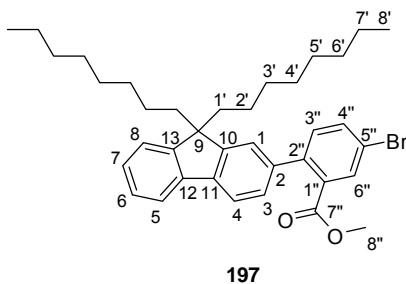
$^3\text{J}_{6,5} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{6,4} = 1.7$ Hz., $^3\text{J}_{2',3'} = 8.8$ Hz, $^3\text{J}_{3,4} = 7.8$ Hz.

EI-MS: m/z (%): 262 (100, $[\text{M}]^+$), 247 (30, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrO}^+$).

6.20 Synthese von Methyl-5-brom-2-(9,9-dioctyl-9H-fluoren-2-yl)benzoat 197

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[185] werden unter Schutzgasatmosphäre 4.700 g (10.820 mmol, 1.00 Äq.) (9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2-yl)boronsäurepinakolester **196**, 12.909 g (37.860 mmol, 3.50 Äq.) Methyl-5-brom-2-iodbenzoat **151**, 1.192 g (4.550 mmol, 0.42 Äq.) Triphenylphosphin, 4.704 g (44.390 mmol, 4.10 Äq.) Natriumcarbonat und 2.186 g (5.410 mmol, 0.50 Äq.) Aliquat 336 in einem Zweiphasensystem aus 79 mL abs. Toluol und 44.50 mL Wasser vorgelegt und für 30 Minuten mit Argon gespült. Anschließend werden 1.250 g (1.080 mmol, 0.10 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für vier Tage zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über eine Kieselgel/Celite-Fritte von überschüssigem Palladiumkatalysator getrennt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan), wobei 4.636 g (7.680 mmol, 71%) des gewünschten Produktes als klares, farbloses Öl isoliert werden.

(LS-EK-017)



$R_F = 0.33$ (PE/EE 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.967$ (1, 1- $\text{H}_{6''}$), 7.757 (d, 2- $\text{H}_{4,5}$), 7.716 – 7.672 (m, 1- $\text{H}_{4''}$), 7.408 – 7.317 (m, 4- $\text{H}_{6,7,8,3''}$), 7.301 – 7.263 (m, 2- $\text{H}_{1,3}$), 3.638 (s, 3- $\text{H}_{8''}$), 2.068 – 1.939 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.237 – 1.048 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.832 (t, 6- $\text{H}_{8'}$), 0.733 – 0.593 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.
 $^4\text{J}_{6'',4''} = 2.1$ Hz, $^3\text{J}_{5,6} = 7.9$ Hz, $^3\text{J}_{4,3} = 7.9$ Hz, $^3\text{J}_{4'',3''} = 8.1$ Hz.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, 300 K): δ = 168.086 (7^{''}-C), 151.379 (10-C), 151.229 (13-C), 142.180 (2^{''}-C), 141.111 (11,12-C), 139.408 (2-C), 134.391 (4^{''}-C), 133.412 (1^{''}-C), 132.837 (3^{''},6^{''}-C), 127.667 (7-C), 127.373 (3-C), 127.257 (6-C), 123.397 (1,8-C), 121.181 (5^{''}-C), 120.186 (5-C), 119.826 (4-C), 55.604 (9-C), 52.408 (8^{''}-C), 40.793 (1[']-C), 32.210, 30.537,29.693 (2[']-6[']-C), 24.209 (7[']-C), 23.017 (2[']-6[']-C), 14.252 (8[']-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 604 (100, [M]⁺), 491 (55, C₂₉H₃₂BrO₂⁺).

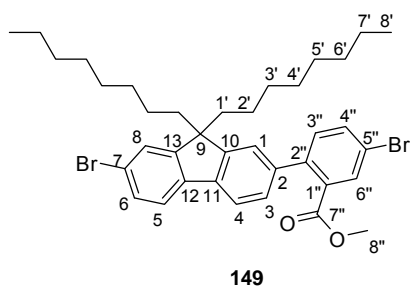
EI-HRMS: C ₃₇ H ₄₇ O ₂ Br (mmu)	berechnet:	602.2759
	gefunden:	602.2772

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928 – 2854, 1736, 1451, 1280, 1238, 1092, 741.

6.21 Synthese von Methyl-5-brom-2(7-brom-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)benzoat **149**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[180] werden unter Schutzgasatmosphäre 4.360 g (7.220 mmol, 1.00 Äq.) Methyl-5-brom-2-(9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)benzoat **197** in 84 mL abs. Dichlormethan vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden unter Lichtausschluss langsam 1.269 g (7.940 mmol, 1.10 Äq.) Brom zugetropft und das resultierende Reaktionsgemisch anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wird mit demselben Volumen einer ges. Natriumhydrogensulfit-Lösung versetzt und für weitere 30 Minuten gerührt. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, wobei 4.780 g (7.003 mmol, 97%) des gewünschten Produktes als gelbliches Öl erhalten werden.

(LS-EK-019)



$R_F = 0.33$ (PE/EE 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.963$ (s, 1- $\text{H}_{6''}$), 7.721 (d, 1- H_4), 7.689 (d, 1- $\text{H}_{4''}$), 7.616 (d, 1- H_5), 7.523 (s, 1- H_8), 7.487 (d, 1- H_6), 7.333 (d, 1- $\text{H}_{3''}$), 7.275 (d, 1- H_3), 7.242 (s, 1- H_1), 3.626 (s, 3- $\text{H}_{8''}$), 2.007 – 1.941 (m, 4- $\text{H}_{1'}$), 1.255 – 1.025 (m, 20- $\text{H}_{2'-6'}$), 0.823 (t, 6- $\text{H}_{8'}$), 0.689 – 0.593 (m, 4- $\text{H}_{7'}$) ppm.

$^4\text{J}_{6'',4''} = 2.1$ Hz, $^3\text{J}_{4,3} = 7.5$ Hz, $^3\text{J}_{4'',3''} = 8.2$ Hz, $^3\text{J}_{5,6} = 7.9$ Hz, $^4\text{J}_{8,6} = 1.6$ Hz, $^4\text{J}_{3,1} = 1.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 167.896$ ($7''\text{-C}$), 153.701 (13-C), 150.854 (10-C), 142.027 ($2''\text{-C}$), 140.235 (12-C), 139.982 (2-C), 139.949 (11-C), 133.433 ($4''\text{-C}$), 133.278 ($1''\text{-C}$), 132.892 ($3''\text{-C}$), 132.799 ($6''\text{-C}$), 130.394 (6-C), 127.594 (3-C), 126.686 (8-C), 123.430 (1-C), 121.596 (5-C), 121.300 ($7,5''\text{-C}$), 119.953 (4-C), 55.969 (9-C), 52.401 ($8''\text{-C}$), 40.669 ($1'\text{-C}$), 32.179, 30.347, 29.559 ($2'-6'\text{-C}$), 24.128 ($7'\text{-C}$), 23.001 ($2'-6'\text{-C}$), 14.225 ($8'\text{-C}$) ppm.

EI-MS: m/z (%): 682 (100, $[\text{M}]^+$), 569 (20, $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{O}_2^+$).

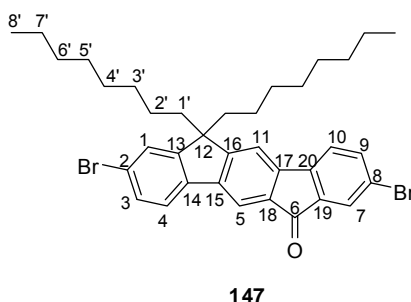
EI-HRMS: $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Br}_2$ (mmu) berechnet: 680.1864
 gefunden: 680.1857

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2929 – 2854, 1737, 1455, 1281, 1238, 1092, 814.

6.22 Synthese von 2,8-Dibrom-12,12-dioctylindeno[1,2-*b*]fluoren-6(12*H*)-on 147

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[186] werden 4.960 g (7.270 mmol, 1.00 Äq.) Methyl-5-brom-2(7-brom-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)benzoat **149** in 200 mL einer 80%-igen Schwefelsäure vorgelegt und auf 165°C erhitzt. Nach eineinhalb Stunden ist ein vollständiger Umsatz detektierbar, so dass das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend auf Eis gegossen wird. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, soweit möglich im Luftstromgetrocknet, in Dichlormethan aufgenommen und die auftretende organische Phase mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (Cy). Hierbei werden 3.430 g (5.270 mmol, 73%) des gewünschten Produktes als oranges Öl isoliert.

(LS-EK-022)



$R_F = 0.73$ (PE/EE 9:1).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.936$ (s, 1-H₅), 7.743 (s, 1-H₇), 7.654 (d, 1-H₉), 7.619 (d, 1-H₄), 7.529 – 7.473 (m, 4-H_{1,3,10,11}) 2.084 – 1.971 (m, 4-H_{1'}), 1.228 – 1.012 (m, 20-H_{2'-6'}), 0.800 (t, 6-H_{8'}), 0.670 – 0.594 (m, 4-H_{7'}) ppm.

⁴J_{7,9} = 1.8 Hz, ³J_{9,10} = 7.9 Hz, ³J_{4,3} = 7.9 Hz.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, 300 K): $\delta = 192.128$ (6-C), 159.195 (16-C), 153.321 (13-C), 143.914, 143.862 (14,20-C), 142.227 (15-C), 139.419 (17-C), 137.485 (9-C), 137.030 (19-C), 134.064 (18-C), 130.756 (3-C), 127.619 (7-C), 126.708 (1-C), 122.996 (8-C), 122.254 (2-C),

122.145 (10-C), 121.840 (4-C), 116.237 (5-C), 115.757 (11-C), 56.581 (12-C), 40.547 (1'-C), 32.167, 30.268, 29.537 (2'-6'-C), 24.162 (7'-C), 22.994 (2'-6'-C), 14.207 (8'C) ppm.

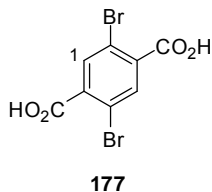
EI-MS: m/z (%): 650 (100, $[M]^+$).

EI-HRMS: $C_{36}H_{42}OBr_2$ (mmu) berechnet: 648.1602
 gefunden: 648.1573

6.23 Synthese von 2,5-Dibromterephthalsäure **177**

In Anlehnung an ein Literaturvorschrift^[187] werden 10.00 g (37.885 mmol, 1.00 Äq.) 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol **176** in einen 500 mL-Dreihalskolben mit Dimroth-Kühler gegeben und 110 mL Pyridin zugefügt. Die Lösung wird zum Rückfluss erhitzt und innerhalb von zwei Stunden eine heiße Lösung, bestehend aus 27.00 g (170.849 mmol, 4.50 Äq.) Kaliumpermanganat in 154 mL dest. Wasser portionsweise zugegeben, bis nach jeder Zugabe eine Entfärbung zu erkennen ist. Nach vollständiger Zugabe wird der Reaktionssuspension auf Raumtemperatur gekühlt und für weitere 18 Stunden gerührt. Anschließend wird die braune Reaktionsmischung filtriert und der Filterkuchen mit 1 L heißem dest. Wasser und 200 mL Essigsäureethylester gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Essigsäureethylester (3 x 150 mL) gewaschen und anschließend wird mit einer 3N HCl-Lösung auf pH=1 angesäuert, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die erhaltene Suspension wird erneut mit Essigsäureethylester (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene farblose Feststoff in einen 500 mL Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler überführt und 40 mL dest. Wasser sowie 2.60 g (46.337 mmol, 1.25 Äq.) Kaliumhydroxid zugegeben. Die Suspension wird auf 90°C erhitzt und innerhalb von einer Stunde eine Lösung aus 8.12 g (51.38 mmol, 1.35 Äq.) Kaliumpermanganat in 111 mL dest. Wasser portionsweise zugegeben. Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 3.60 mL Methanol versetzt und für weitere 18 Stunden gerührt, bevor diese filtriert und der Filterkuchen mit 500 mL dest. Wasser gewaschen wird. Das Filtrat wird mit einer 3N HCl-Lösung auf einen pH=1 angesäuert und mit Essigsäureethylester (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (2 x 100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 9.92 g (30.625 mmol, 81%) eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[188]

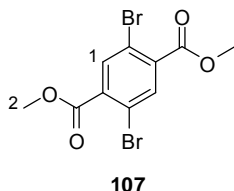


$R_F = 0.10$ (PE/EE 40:1).

$^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.96$ (s, 2- H_1) ppm.

6.24 Synthese von Dimethyl-2,5-dibromterephthalat 107

In Abwandlung einer Literaturvorschrift^[182] werden in einen 250 mL Kolben mit Kühler 8.499 g (26.238 mmol, 1.00 Äq.) 2,5-Dibromterephthalsäure **177** vorgelegt und mit 128 mL Methanol sowie 7.70 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 65 Stunden refluxiert, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur wird die Suspension auf ein Drittel ihres Volumens eingengt, anschließend filtriert und der Filterkuchen mit kaltem Methanol gewaschen. Hierbei werden 8.768 g (24.911 mmol, 95%) des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff erhalten. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

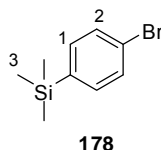


$R_F = 0.17$ (PE/EE 20:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 8.07$ (s, 2- H_1), 3.97 (s, 6- H_2) ppm.

6.25 Synthese von 4-Trimethylsilylbrombenzol **178**

Nach einer Literaturvorschrift^[162] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 250 mL-Dreihalskolben mit Kühler 50 mL abs. Diethylether und 17.779 g (75.365 mmol, 1.00 Äq.) 1,4-Dibrombenzol **62** vorgelegt und auf -5°C gekühlt. Hierzu werden langsam 6.751 g (105.393 mmol, 1.40 Äq., 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium gegeben, so dass die Temperatur 2°C nicht überschreitet. Nach zweistündigem Rühren bei 0°C werden 9.744 g (89.689 mmol, 1.20 Äq.) Trimethylsilylchlorid zugetropft und das Gemisch für weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird durch Zugabe von 110 mL 2N HCl-Lösung die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wird anschließend im Hochvakuum ($p = 3 - 5$ mbar, $T_{\text{Kopf}} = 69 - 71^\circ\text{C}$) destilliert, wobei 16.758 g (73.119 mmol, 97%) 4-Trimethylsilylbrombenzol **178** als klare Flüssigkeit isoliert werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.



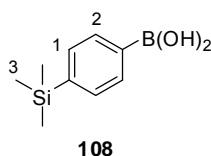
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.486$ (d, 2-H₂), 7.375 (d, 2-H₁), 0.260 (s, 9-H₃) ppm.

³J_{1,2} = 8.3 Hz.

6.26 Synthese von 4-Trimethylsilylphenylboronsäure **108**

In Abwandlung einer Literaturvorschrift^[162] werden unter Schutzgasatmosphäre 1.75 g (72.928 mmol, 1.00 Äq.) Magnesium in wenig abs. THF vorgelegt. Zum Starten der Reaktion wird ein Teil einer Lösung von 16.50 g (71.993 mmol, 1.00 Äq.) 4-Trimethylsilylbrombenzol **178** in 50 mL abs. THF hinzu getropft und danach wird der Rest der Lösung in dem Maße zugetropft, dass der Ansatz gelinde siedet. Anschließend wird das Gemisch für weitere zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt, bis kein Magnesium mehr vorhanden ist. Die erhaltene graue Grignard-Reagenzlösung wird nun zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 13.54 g

(71.994 mmol, 1.00 Äq.) Triisopropylborat in 16.50 mL abs. THF getropft, so dass die Innentemperatur -60°C nicht übersteigt. Da sich während der Zugabe die Reaktionslösung verfestigt wird mit weiteren abs. THF verdünnt und anschließend das Gemisch für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit 40 mL einer 2N HCl-Lösung versetzt und nach der Trennung der Phasen die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene braune Öl schließlich aus *n*-Hexan kristallisiert, wobei 2.60 g (13.394 mmol, 19%) des gewünschten Produktes als beiger Feststoff erhalten werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

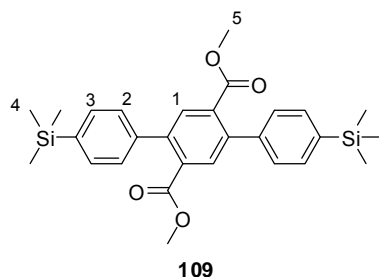


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 8.206$ (d, 2- H_2), 7.683 (d, 2- H_1), 0.331 (s, 9- H_3) ppm.
 $^3\text{J}_{1,2} = 8.0$ Hz.

6.27 Synthese von Dimethyl-4,4''-bis(trimethylsilyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-dicarboxylat **109**

Nach einer Literaturvorschrift^[134] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 100 mL-Dreihalskolben mit Kühler 2.080 g (5.909 mmol, 1.00 Äq.) 2,5-Dibromterephthalsäuredimethylester **107**, 2.758 g (0.014 mol, 2.40 Äq.) 4-Trimethylsilylphenylboronsäure **108** und 2.358 g (0.017 mol, 2.89 Äq.) Kaliumcarbonat in abs. Toluol und Wasser vorgelegt und das erhaltene Zweiphasensystem für zehn Minuten mit Argon gespült. Anschließend werden dem Gemisch 274.40 mg (237.460 μmol , 0.04 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium zugegeben und auf 70°C erhitzt. Nach 26.5 Stunden ist im DC (PE/EE 10:1) kein Edukt mehr zu erkennen, so dass die Reaktion beendet wird. Man kühlt auf Raumtemperatur ab, filtriert über Celite vom Palladium ab und wäscht den Filterkuchen mit Toluol. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase noch mit Toluol

(3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei ein roter Feststoff als Rohprodukt erhalten wird. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 1/0 nach 1/1) werden 2.326 g (4.739 mmol, 80%) eines farblosen Feststoffes des gewünschten Produktes isoliert. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur. (LS-175, LS-198, LS-201, LS-210, LS-218, LS-249, LS-264)



$R_F = 0.32$ (PE/EE 10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.829$ (s, 2- H_1), 7.577 (d, 4- H_2), 7.355 (d, 4- H_3), 3.683 (s, 6- H_5), 0.308 (s, 18- H_4) ppm.

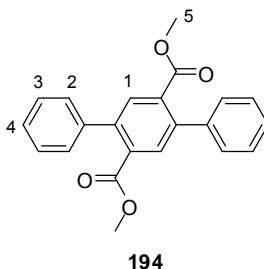
$^3\text{J}_{2,3} = 8.1$ Hz.

6.28 Synthese von Dimethyl [1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-dicarboxylat **194**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[134] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 100 mL-Dreihalskolben mit Kühler 2.010 g (5.709 mmol 1.00 Äq.) Dimethyl-2,5-dibromterephthalat **107**, 1.742 g (14.285 mmol, 2.50 Äq.) Phenylboronsäure, 2.376 g (0.017 mol, 3.01 Äq.) Kaliumcarbonat, abs. Toluol und Wasser vorgelegt. Das erhaltene beige-trübe Zweiphasensystem wird fünf Minuten mit Argon gespült und anschließend mit 274.10 mg (237.201 μmol , 0.04 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium versetzt. Anschließend wird auf 70°C erhitzt, wobei bei Erreichen der Reaktionstemperatur eine milchige Trübung der nun hellgelben Lösung eintritt. Nach 48 Stunden ist ein vollständiger Umsatz erreicht, daher kühlt man auf Raumtemperatur ab, filtriert über Celite von Palladium ab und wäscht den Filterkuchen mit Toluol. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige

Phase noch mit Toluol (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten, organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 1.5859 g eines gelblichen Feststoffes erhalten werden. Eine anschließende heiße Kristallisation aus 40 mL Essigsäureethylester liefert 1.012 g (2.923 mmol, 51%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes als Produkt.

(LS-235, LS-239)



$R_F = 0.62$ (PE/EE 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.834$ (s, 2- H_1), 7.467 – 7.353 (m, 10- $\text{H}_{2,3,4}$), 3.666 (s, 6- H_5) ppm.

EI-MS: m/z (%): 346 (100, $[\text{M}]^+$), 315 (40, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3^+$).

EI-HRMS: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (mmu)	berechnet:	346.1204
	gefunden:	346.1226

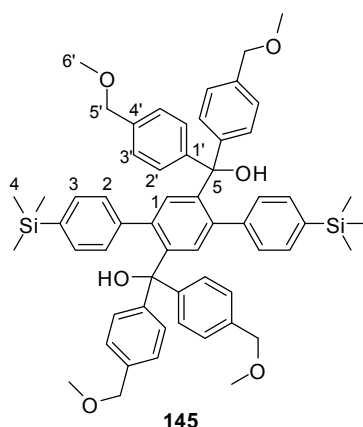
Smp. = 190.0 – 191.5°C.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1727, 1432, 1232, 1106.

6.29 Synthese von 4,4''-Bis(trimethylsilyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diylbis(bis(4-(methoxymethyl)phenyl)methanol) 145

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[134] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 100 mL-Schlenkkolben 2.527 g (0.013 mol, 6.15 Äq.) 4-Brombenzylmethylether **161** in abs. THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zur klaren Lösung werden über einen Zeitraum von zehn Minuten 4.014 g (0.013 mol, 6.26 Äq., 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft, wobei sich diese gelb färbt. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei -78°C, wird über einen Zeitraum von 15 Minuten eine Lösung von 1.004 g (0.002 mol, 1.00 Äq.) Dimethyl-4,4''-bis(trimethylsilyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-dicarboxylat **109** in abs. THF zugetropft, wobei eine braune Lösung erhalten wird. Man lässt die Reaktion über Nacht langsam auf Raumtemperatur kommen. Ein am nächsten Morgen davon aufgenommenes DC (PE/DE 40:1) zeigt kein Edukt mehr an, weshalb die gelbe Lösung durch Zugabe von 30 mL ges. wässriger NaCl-Lösung beendet wird. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 2.525 g eines gelblichen Feststoffes als Rohprodukt erhalten werden. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/DE 10/1 nach 1/1) werden 1.261 g (1.377 mmol, 67%) des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff isoliert.

(LS-203, LS-206, LS-213, LS-221)



$R_F = 0.26$ (PE/DE 1:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.229 – 7.192 (m, 12-H_{1,3,3'}), 7.133 (d, 8-H_{2'}), 6.728 (d, 4-H₂), 4.445 (s, 8-H_{5'}), 3.366 (s, 12-H_{6'}) 0.209 (s, 18-H₄) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 914 (5, [M]⁺), 896 (50, C₅₈H₆₅O₅Si₂), 882 (55, C₅₇H₆₃O₅Si₂).

6.30 Synthese von 2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraphenyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-*b*]fluoren 190

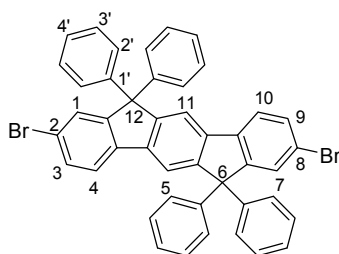
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[134] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 100 mL-Brinenschlenkkolben 1.253 g (7.979 mmol, 6.70 Äq.) Brombenzol **188** in abs. THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zur der klaren Lösung werden über einen Zeitraum von 20 Minuten 2.525 g (7.751 mmol, 6.51 Äq.) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach weiteren zwei Stunden rühren bei -78°C, wird über einen Zeitraum von 11 Minuten eine Lösung von 584.00 mg (1.190 mmol, 1.00 Äq.) Dimethyl-4,4"-bis(trimethylsilyl)-[1,1':4',1"-terphenyl]-2',5'-dicarboxylat **109** in abs. THF zugetropft, wobei eine gelbliche Lösung erhalten wird. Man lässt die Reaktionsmischung über Nacht langsam auf Raumtemperatur kommen. Ein am nächsten Morgen davon aufgenommenes DC (PE/EE 40:1) zeigt kein Edukt mehr an, weshalb die gelbe Lösung durch Zugabe von 20 mL ges. NaCl-Lösung beendet wird. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (2 x 30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 923.50 mg eines farblosen Feststoffes als Rohprodukt erhalten werden.

Das erhaltene Rohprodukt wird weiterhin in einem ausgeheizten 50 mL-Zweihalskolben mit Kühler mit 206.40 mg (2.516 mmol, 2.01 Äq.) Natriumacetat in abs. THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Suspension werden 838.649 mg (5.248 mmol, 4.20 Äq.) Brom getropft und das resultierende Gemisch für weitere 25 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch mit 1.011 g (9.996 mmol, 8.00 Äq.) Triethylamin versetzt, wobei ein Feststoff ausfällt, welcher durch Zugabe von 25 mL Natriumsulfit-Lösung jedoch wieder in Lösung gebracht werden kann. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert, wobei eine sehr starke Suspensionsbildung stattfindet. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (2 x 40 mL)

gewaschen und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 1.006 g eines beige Feststoffes erhalten werden.

Dieser wird in 90 mL konz. Essigsäure aufgenommen und die erhaltene Suspension erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 100°C wird das Gemisch weiterhin mit einer halben Pasteur-Pipette konz. Salzsäure versetzt (kurze Gelbfärbung) und anschließend für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Man lässt das Reaktionsgemisch nach 3 Stunden erkalten, filtriert den Festkörper ab und wäscht den Filterkuchen mit Wasser nach, wobei 676.60 mg (0.944 mmol, 76%) eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten werden.

(LS-225, LS-227)



190

EI-MS: m/z (%): 716 (40, $[M]^+$), 637 (20, $C_{44}H_{28}Br$), 559 (100, $C_{32}H_{16}Br_2$).

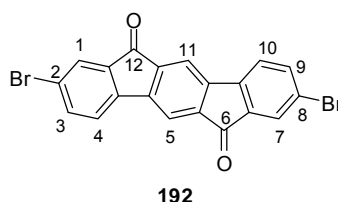
6.31 Synthese von 2,8-Dibromindeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion 192

In Anlehnung an die Literatur werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 100 mL-Dreihalskolben mit Kühler 1.007 g (2.052 mmol, 1.00 Äq.) Dimethyl-4,4''-bis(trimethylsilyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-dicarboxylat **109** und 343.10 mg (4.182 mmol, 2.04 Äq.) Natriumacetat in abs. THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Suspension werden 1.377 g (8.619 mmol, 4.20 Äq.) Brom getropft und die bromfarbene Reaktionslösung für 20 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Da in der dünnschichtchromatographischen Untersuchung kein vollständiger Umsatz zu erkennen ist, werden weitere 0.45 mL Brom (8.786 mmol, 4.28 Äq.) und 335.80 mg (4.093 mmol, 1.99 Äq.) Natriumacetat nachdosiert. Nach zwei Stunden bei 0°C kann immer noch kein vollständiger Umsatz erzielt werden. Daher wird mit weiteren 0.45 ml Brom (8.786 mmol, 4.28 Äq.) und 343.80 mg (4.191 mmol,

2.04 Äq.) Natriumacetat versetzt und das Reaktionsgemisch für weitere 24 Stunden gerührt. Das nun davon aufgenommene Dünnschichtchromatogramm (PE/EE 20:1) zeigt vollständigen Umsatz an, sodass die Reaktion durch Zugabe von 1.661 g (16.418 mmol, 8.00 Äq.) Triethylamin beendet wird. Der ausgefallene Feststoff wird durch Versetzen mit 30 mL Natriumsulfatlösung wieder in Lösung gebracht. Es wird mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (1 x 40 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 1.092 g eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Dieser wird im nächsten Schritt in 60 mL 80%iger Schwefelsäure vorgelegt, wobei eine braune Suspension entsteht, welche für drei Stunden auf 120°C erhitzt wird. Hierbei färbt diese sich zunächst schwarz und dann violett. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung filtriert man diese und wäscht den Filterkuchen mit Wasser nach. Anschließend suspendiert man diesen in je 40 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, filtriert erneut und trocknet ihn, wobei 575.00 mg (1.307 mmol, 64%) eines violetten, unlöslichen Feststoffes erhalten werden.

(LS-234)



$R_F = 0.10$ (PE/EE 20:1).

EI-MS: m/z (%): 440 (100, $[M]^+$).

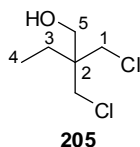
EI-HRMS: $C_{20}H_8Br_2O_2$ (mmu)	berechnet:	437.8890
	gefunden:	437.8878

Smp. = 395°C (Zersetzung).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1718, 1436, 1246, 1174, 832, 776, 737.

6.32 Synthese von 2,2-Bis(chlormethyl)butan-1-ol 205

Nach einer Literaturvorschrift^[168] werden 175 g (1.304 mol, 1.00 Äq.) 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol **204** in einem 1 L-Vierhalskolben mit Kühler und Innenthermometer in 200.90 g (2.539 mol, 1.94 Äq.) frisch destilliertem Pyridin gelöst und auf 0°C gekühlt. Hierzu werden langsam 311.60 g (2.619 mol, 2.01 Äq.) Thionylchlorid getropft, so dass die Temperatur 25°C nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nachdem mittels dünnschichtchromatographischer Untersuchung ein vollständiger Umsatz bestätigt werden kann, wird das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt und auf 400 mL Eiswasser gegossen. Für die folgende Extraktion werden 400 mL Diethylether zugegeben. Aufgrund starker Emulsionsbildung wird zur besseren Phasentrennung mit 200 mL ges. NaCl-Lösung versetzt. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und anschließend im Vakuum fraktionierend destilliert (103°C, 0.49 mbar), wobei 163.09 g (0.953 mol, 73%) eines gelblichen Öls als Produkt erhalten werden.



$R_F = 0.84$ (MeOH/PE 9:1).

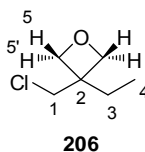
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 3.568$ (s, 2- H_5), 3.538 (s, 4- H_1), 1.501 (q, 2- H_3), 0.903 (t, 3- H_4) ppm.

$^3J_{3,4} = 7.6$ Hz.

EI-MS: m/z (%): 171 ($[\text{M}+\text{H}]$), 101 (100, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$).

6.33 Synthese von 3-(Chlormethyl)-3-ethyloxetan 206

Nach einer Literaturvorschrift^[168] werden in einem 1 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler 53.36 g (0.951 mol, 1.01 Äq.) Kaliumhydroxid in 444 ml Ethanol gelöst, mit 161.05 g (0.941 mol, 1.00 Äq.) 2,2-Bis(chlormethyl)butan-1-ol **205** versetzt und die gelbe Lösung über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die dünnschichtchromatographische Untersuchung einen vollständigen Umsatz bestätigt, wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das gebildete Kaliumchlorid abfiltriert. Zu dem dunkelroten Filtrat werden 200 ml dest. Wasser gegeben und die gelbe, wässrige Phase mit Diethylether (2 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden diese im Vakuum fraktionierend destilliert (85°C, 83 mbar), wobei 81.93 g (0.609 mol, 65%) eines leicht gelblichen Öls als Produkt erhalten werden.



$R_F = 0.70$ (PE/DE 1:1 + 2vol% *N,N*-Dimethylethylamin).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 4.416$ (s, 4- $\text{H}_{5,5'}$), 3.787 (s, 2- H_1), 1.842 (q, 2- H_3), 0.896 (t, 3- H_4) ppm.

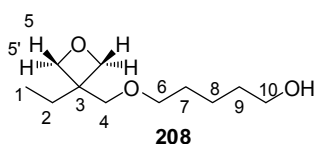
$^3J_{3,4} = 7.7$ Hz.

6.34 Synthese von 5-((3-Ethylloxetan-3-yl)methoxy)pentan-1-ol 208

Nach einer Literaturvorschrift^[151] werden 1.011 g (42.129 mmol, 1.00 Äq.) Natriumhydrid in 100 mL abs. DMF suspendiert und mit 25.953 g (249.191 mmol, 4.00 Äq.) 1,5-Pentandiol **207**, gelöst in 50 mL abs. DMF, versetzt. Die graue Suspension wird für eine Stunde bei 50°C gerührt, wobei eine bräunlich-trübe Lösung entsteht. Diese wird mit 5.018 g (37.276 mmol, 0.88 Äq.) 3-(Chlormethyl)-3-ethylloxetan **206** versetzt und auf 90°C erhitzt. Nach 20 Stunden lässt man die nun gelbe Suspension erkalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der verbleibende Rückstand in 200 mL Diethylether aufgenommen, mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 2.296 g einer gelben Flüssigkeit als Rohprodukt erhalten werden. Die Aufreinigung erfolgt mittels Destillation im Hochvakuum. Hierbei werden 1.764 g farbloses Öl als Produkt erhalten.

Die wässrige Phase wird aufgrund der sehr geringen Ausbeute einer kontinuierlichen Extraktion mit Petrolether unterzogen, wobei weitere 2.602 g eines gelblichen Öls erhalten werden. Somit können in Summe 4.366 g (21.584 mmol, 51%) des gewünschten Produktes isoliert werden.

(LS-143)



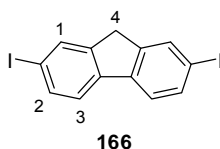
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 4.443 (d, 2-H₅), 4.366 (d, 2-H_{5'}), 3.633 (t, 2-H₆), 3.508 (s, 2-H₄), 3.459 (t, 2-H₁₀), 1.723 (q, 2-H₂), 1.663 – 1.544 (m, 4-H_{7,8}), 1.478 – 1.396 (m, 2-H₉), 0.872 (t, 3-H₁) ppm.

²J_{5',5} = 5.8 Hz, ²J_{5,5} = 5.8 Hz, ³J_{6,7} = 6.9 Hz, ³J_{10,9} = 6.8 Hz, ³J_{2,1} = 7.4 Hz.

6.35 Synthese von 2,7-Diodfluoren 166

Nach einer Literaturvorschrift^[157] werden in einem 2 L-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Kühler und Innenthermometer 163 mL Wasser, 800 mL Essigsäure und 25 mL Schwefelsäure vorgelegt und in diese, durch die Mischung erwärmte Lösung, 50.137 g (300.809 mmol, 1.00 Äq.) Fluoren **143** gegeben. Es wird zunächst auf 95°C erhitzt, um eine klare, gelb-orange Lösung zu erhalten. Diese wird anschließend wieder auf 80°C abgekühlt, um mit 22.896 g (100.169 mmol, 0.33 Äq.) Periodsäure sowie 52.898 g (207.859 mmol, 0.69 Äq.) Iod versetzt zu werden. Die sich schnell violett verfärbende Lösung wird für dreieinhalb Stunden zwischen 80 und 90°C gerührt, wobei eine gelbe Suspension erhalten wird. Dieser wird erlaubt über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur abzukühlen, um daraufhin über eine Glasfritte filtriert zu werden. Der Filterkuchen wird mit 700 mL Wasser, 800 mL einer ges. wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung und erneut 1000 mL Wasser gewaschen und anschließend im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Das dabei erhaltene gelbe Rohprodukt wird anschließend heiß aus Chloroform kristallisiert, wobei 66.364 g (158.76 mmol, 53%) eines blassgelben Feststoffs als Produkt erhalten werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-176)



$R_F = 0.37$ (PE/DCM 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.865$ (s, 2- H_1), 7.697 (d, 2- H_2), 7.488 (d, 2- H_3), 3.829 (s, 2- H_4) ppm.

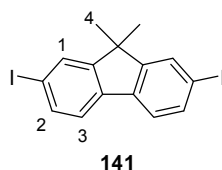
$^3J_{2,3} = 8.0$ Hz.

$\text{HPLC} = 10.83$ min.

6.36 Synthese von 2,7-Diiod-9,9'-dimethylfluoren 141

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[189] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 1L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Kühler 250 mL frisch entgastes, abs. THF vorgelegt und mit 45.954 g (109.935 mmol, 1.00 Äq.) 2,7-Diiodfluoren **166** versetzt. Die erhaltene Suspension wird mittels Eis/NaCl-Bad unter Rühren für 15 Minuten abgekühlt und dann mit 33.862 g (301.766 mmol, 2.74 Äq.) Kalium-*tert.*-butanolat versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch sofort rot verfärbt. Anschließend wird für weitere zwei Stunden unter Kühlung gerührt, bevor das Reaktionsgemisch tropfenweise über einen Zeitraum von zehn Minuten mit 47.562 g (335.086 mmol, 3.05 Äq.) Methyljodid versetzt wird. Dem Gemisch wird erlaubt über Nacht auf Raumtemperatur zu kommen. Die nun violette Suspension wird über eine Glasfritte filtriert, der Filterkuchen mit THF nachgewaschen und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Der erhalten dunkelbraune Festkörper wird in 1 L Dichlormethan aufgenommen und mit einer ges. Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen (5 x 200 mL), bis keine weitere Entfärbung der organischen Phase mehr eintritt. Nach Separation der Phasen wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei 45.838 g eines bräunlichen Festkörpers als Rohprodukt erhalten werden. Es wird aus Toluol kristallisiert, wobei 39.726 g (89.06 mmol, 81%) eines orange-gelben, kristallinen Feststoffes als Produkt erhalten werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-177)



R_F = 0.46 (PE/DCM 9:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.746 (s, 2-H₁), 7.662 (dd, 2-H₂), 7.423 (d, 2-H₃), 1.451 (s, 3-H₄) ppm.

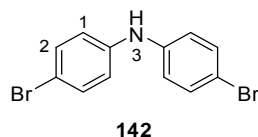
$^4J_{1,2}$ = 1.6 Hz, $^3J_{2,3}$ = 7.9 Hz.

HPLC = 9.22 min.

6.37 Synthese von Bis(4-bromphenyl)amin 142

Nach einer Literaturvorschrift^[158] werden in einem 250 mL-Zweihalskolben mit Kühler und Tropftrichter 15.004 g (88.664 mmol, 1.00 Äq.) Diphenylamin **167** in 50 mL DMF gelöst. Die erhaltene gelbe Lösung wird auf 0°C gekühlt und dazu über einen Zeitraum von 25 Minuten eine Lösung aus 31.728 g (178.263 mmol, 2.01 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 100 mL DMF getropft, wobei sich die Reaktionslösung von violett nach rotbraun färbt. Nach fünfeinhalb Stunden Rühren bei 0°C zeigt die dünnschichtchromatographische Untersuchung (PE/DE 3:1) einen vollständigen Umsatz an. Die Reaktionslösung wird unter starkem Rühren auf 200 mL Wasser gegossen, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und am Rotationsverdampfer getrocknet, wobei 28.011 g eines gräulichen Feststoffs als Rohprodukt erhalten werden. Dieser wird in 50 mL heißem Ethanol gelöst und danach mit 10 mL Wasser versetzt, wobei 22.815 g (69.767 mmol, 79%) eines farblosen Pulvers als Produkt erhalten werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-161, LS-174, LS-182)



$R_F = 0.30$ (PE/DE 3:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.359$ (d, 2- H_2), 6.992 (d, 2- H_1), 5.641 (s, br, 1- H_3) ppm.

$^3J_{1,2} = 8.9$ Hz.

HPLC = 5.85 min.

6.38 Synthese von 3,6-Dibromcarbazol 169

6.38.1 Variante A: NBS auf Kieselgel-vermittelte Bromierung

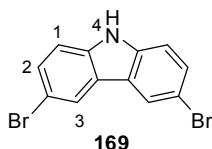
Nach einer Literaturvorschrift^[159] werden in einem 100 mL-Zweihalskolben mit Kühler und Tropftrichter zunächst 1.006 g (6.015 mmol, 1.00 Äq.) Carbazol **168** und 10.032 g (166.964 mmol, 27.75 Äq.) Kieselgel in 20 mL Dichlormethan vorgelegt. Zu der gelben Suspension wird unter Lichtausschluss eine Lösung von 2.145 g (12.052 mmol, 2.00 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 50 mL Dichlormethan getropft und das resultierende Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach fünf Stunden ist im HPLC-Chromatogramm ein vollständiger Umsatz zu erkennen, so dass die Reaktionslösung filtriert wird. Der Filterkuchen wird mit Dichlormethan gewaschen und anschließend das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, wobei ein beiger Feststoff erhalten wird. Dieser wird erneut in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser (100 mL) gewaschen. Hierbei fällt im Scheidetrichter ein farbloser Feststoff in der wässrigen Phase aus, so dass diese mit weiteren 40 mL Dichlormethan rückextrahiert wird. Die vereinten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei 1.881 g eines leicht gelblichen Feststoffes als Rohprodukt erhalten werden. Bei einer anschließenden Kristallisation aus Ethanol werden 512.60 mg eines olivgrünen, kristallinen Feststoffes erhalten. Der aus der Mutterlauge verbleibende Rückstand wird einer weiteren Kristallisation aus Ethanol/Chloroform (~ 2:1) unterzogen. Hierbei werden weitere 765.70 mg eines beigen Feststoffes erhalten. In Summe werden somit 1.278 g (3.933 mmol, 65%) des gewünschten Produktes isoliert werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-180)

6.38.2 Variante B: NBS-vermittelte Bromierung

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[158] werden in einem 250 mL-Zweihalskolben mit Kühler und Tropftrichter zunächst 3.012 g (18.012 mmol, 1.00 Äq.) Carbazol **168** in 20 mL DMF gelöst. Die erhaltene gelbe Lösung wird auf 0°C gekühlt und dazu über einen Zeitraum von 25 Minuten eine Lösung aus 6.440 g (36.181 mmol, 2.01 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 70 mL DMF getropft, wobei sich diese dunkelgelb färbt. Nach sechs Stunden Rühren bei 0°C zeigt die dünnschichtchromatographische Untersuchung (PE/DE 3:1) einen vollständigen Umsatz an. Die Reaktionslösung wird unter starkem Rühren auf 200 mL Wasser gegossen, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach Filtration und Trocknen werden 5.813 g eines leicht bräunlichen Feststoffes als Rohprodukt erhalten. Aus einer anschließenden Kristallisation mittels Lösen in 80 mL siedendem Ethanol und nachfolgendem Überschichten mit 30 mL Wasser werden 5.793 g (17.825 mmol, 99%) eines grauen, leicht grünlich schimmernden Feststoffes als Produkt erhalten. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-197, LS-205)



$R_F = 0.13$ (PE/DE 3:1).

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 MHz, 300 K): $\delta = 10.627$ (s, br, 1- H_4), 8.355 (s, 2- H_3), 7.544 (d, 2- H_2), 7.499 (d, 2- H_1) ppm.

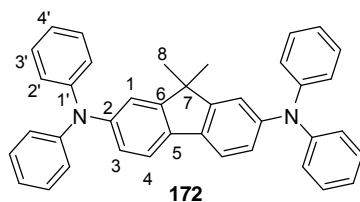
$^3J_{1,2} = 8.6$ Hz, $^4J_{2,3} = 1.9$ Hz.

HPLC = 6.64 min.

6.39 Synthese von *N,N,N,N*-Tetraphenyl-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2,7-diamin **172**

In Abwandlung einer Literaturvorschrift^[190] werden unter Schutzgasatmosphäre 269.40 mg (0.604 mmol, 1.00 Äq.) 2,7-Diodfluoren **141**, 223.10 mg (1.318 mmol, 2.18 Äq.) Diphenylamin **167**, 6.70 mg (0.030 mmol, 0.05 Äq.) Palladiumacetat, 19.70 mg (0.065 mmol, 0.11 Äq.) Tri-(*o*-tolyl)phosphin und 171.00 mg (1.779 mmol, 2.95 Äq.) Natrium-*tert.*-butoxid in 5 mL abs. Toluol vorgelegt und die erhaltene schwarze Suspension auf 110°C erhitzt. Nach 72 Stunden ist im HPLC-Chromatogramm ein fast vollständiger Umsatz zu erkennen, so dass die Reaktionslösung auf RT gekühlt, mit 10 mL Dichlormethan verdünnt und über eine Kieselgel/Celite-Fritte filtriert wird. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird aus einer Mischung von Petrolether/Dichlormethan (3:2) kristallisiert, wobei 189.80 mg (0.359 mmol, 59%) eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten werden.

(LS-167)



$R_F = 0.57$ (PE/DE 3:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 7.491$ (d, 2- H_4), 7.280 – 7.228 (m, 8- $\text{H}_{3'}$), 7.156 (s, 2- H_1), 7.141 – 7.112 (m, 8- $\text{H}_{2'}$), 7.031 – 6.983 (m, 6- $\text{H}_{3,4'}$), 1.339 (s, 6- H_8) ppm.

$^3\text{J}_{4,3} = 8.1$ Hz, $^4\text{J}_{1,3} = 2.0$ Hz.

EI-MS: m/z (%): 528 (20, $[\text{M}]^+$), 451 (10, $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_2$), 361 (60, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}$), 169 (100, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}$).

HPLC = 14.32 min.

6.40 Synthese von *N,N,N,N*-Tetrakis(4-bromphenyl)-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2,7-diamin **140**

6.40.1 NBS-vermittelte Herstellung

Nach einer Literaturvorschrift^[190] werden 176.10 mg (0.333 mmol, 1.00 Äq.) *N,N,N,N*-Tetraphenyl-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2,7-diamin **172** und 232.30 mg (1.305 mmol, 3.92 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 4 mL Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach drei Stunden zeigt das aufgenommene DC (PE/DE 3:1) einen vollständigen Umsatz an. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/DCM 9/1), wobei 264.20 mg (0.313 mmol, 94%) eines beigen Schaums isoliert werden.

(LS-172)

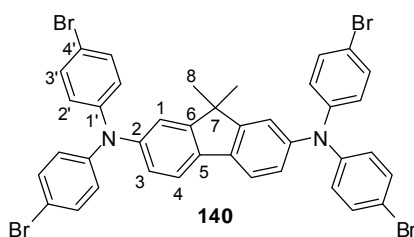
6.40.2 Buchwald-Hartwig-Kupplung

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[190] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 50 mL-Zweihalskolben mit Kühler 1.007 g (2.258 mmol, 1.00 Äq.) 2,7-Diod-9,9'-dimethylfluoren **141**, 1.620 g (0.005 mol, 2.19 Äq.) Bis(4-bromphenyl)amin **142**, 27.300 mg (121.599 µmol, 0.05 Äq.) Palladiumacetat, 73.900 mg (242.80 µmol, 0.11 Äq.) Tri-(*o*-tolyl)phosphin und 0.661 g (0.007 mol, 3.04 Äq.) Natrium-*tert.*-butoxid in 25 mL abs. Toluol vorgelegt, für fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschließend für weitere 22 Stunden bei 100°C gerührt, bis mittels Dünnschicht- (PE/DCM 4:1) und HPLC-Chromatographie ein vollständiger Umsatz detektiert wird. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird über eine Kieselgel/Celite-Fritte filtriert, der Filterkuchen mit Dichlormethan gewaschen und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der als Rohprodukt erhaltene braune Schaum wird weiterhin einer flash-säulenchromatographischen Aufreinigung (PE/DCM 1/0 nach 5/1) unterzogen, wobei 1.163 g (1.377 mmol, 61%) eines beigen Feststoffes als Produkt erhalten werden.

(LS-171, LS-178)

6.40.3 Ullmann Kupplung

In Abwandlung einer Literaturvorschrift^[191] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 250 mL-Zweihalskolben mit Kühler 5.097 g (11.426 mmol, 1.00 Äq.) 2,7-Diiod-9,9'-dimethylfluoren **141**, 7.313 g (22.363 mmol, 1.96 Äq.) Bis(4-bromphenyl)amin **142**, 0.431 g (2.264 mmol, 0.20 Äq.) Kupfer-(I)-iodid, 5.106 g (0.091 mol, 7.97 Äq.) Kaliumhydroxid und 0.836 g (4.636 mmol, 0.41 Äq.) 1,10-Phenanthrolin in 68 mL abs. Toluol vorgelegt und auf 100°C erhitzt. Nach sieben Tage ist sowohl im Dünnschicht- als auch im HPLC-Chromatogramm kein weiterer Umsatz mehr erkennbar, so dass die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Anschließend wird über eine Kieselgel/Celite-Fritte filtriert, der Filterkuchen mit Dichlormethan gewaschen und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene grüne Schaum wird weiterhin eine flash-säulenchromatographischen Aufreinigung (Cy/PE/DE 1000/998/2) unterzogen, wobei 7.205 g (8.534 mmol, 75 %) eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten werden. (LS-170, LS-179, LS-181, LS-189)



$R_F = 0.39$ (PE/DCM 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.519$ (d, 2- H_4), 7.358 (d, 8- H_3), 7.115 (s, 2- H_1), 7.008 (d, 2- H_3), 6.983 (d, 8- H_2), 1.360 (s, 6- H_8) ppm.

$^3\text{J}_{4,3} = 8.1$ Hz, $^3\text{J}_{3,2'} = 8.6$ Hz, $^4\text{J}_{1,3} = 1.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 155.482$ (6-C), 146.805 (1'-C), 146.047 (2-C), 135.742 (5-C), 132.489 (3'-C), 125.438 (2'-C), 123.558 (3-C), 120.597 (4-C), 119.142 (1-C), 115.517 (4'-C), 47.085 (7-C), 27.120 (8-C) ppm.

EI-MS: m/z (%): 844 (100, $[\text{M}]^+$), 765 (10, $\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{Br}_3\text{N}_2$).

EI-HRMS: C₃₉H₂₈Br₄N₂ (mmu) berechnet: 839.8985
 gefunden: 839.8944

HPLC = 19.28 min.

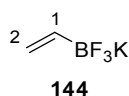
Smp. = 144.0 - 146.0°C.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1578, 1485, 1464, 1311, 1274, 1071, 819, 739.

6.41 Synthese von Kaliumvinyltrifluoroborat 144

Nach einer Literaturvorschrift^[160] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem ausgeheizten 250 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter 6.678 g (64.265 mmol, 1.29 Äq.) Trimethylborat in 40 mL abs. THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zur klaren Lösung werden über einen Zeitraum von 15 Minuten 48.845 g (49.791 mmol, 1.00 Äq.) Vinylmagnesiumbromid **175** hinzugetropft, wobei eine Trübung der Lösung entsteht. Nach weiteren 20 Minuten Rühren bei -78°C ist eine gelbe Suspension entstanden, welche auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur für eine Stunde gerührt wird (Entfärbung der Suspension). Danach wird das Reaktionsgemisch erneut auf 0°C gekühlt, mit 20.254 g (259.325 mmol, 5.21 Äq.) Kaliumhydrogenfluorid versetzt und über eine Zeit von 15 Minuten 30 mL Wasser zugetropft. Nach 30 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeengt, wobei ein farbloser, noch feuchter Feststoff zurückbleibt. Dieser wird nach Trocknen am Rotationsverdampfer mit 220 mL Aceton versetzt, der nicht gelöste Anteil über eine Fritte abgetrennt und der Filterkuchen anschließend mit Aceton gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein farbloser Feststoff erhalten. Dessen Aufreinigung erfolgt durch Lösen in heißem Aceton (20 mL) und erneutem Ausfällen des Produktes durch Zugabe von Diethylether, wobei 4.748 g (35.444 mmol, 71%) eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten werden. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

(LS-158, LS-186, LS-187, LS-193)



¹H-NMR ((CD₃)₂CO, 300 MHz, 300 K): δ = 5.858 (m, 1-H₁), 5.374 – 5.292 (m, 1-H₂^{trans}), 5.219 – 5.166 (m, 1-H₂^{cis}) ppm.

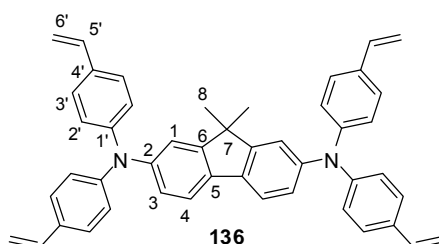
³J_{1,2}^{cis} = 13.6 Hz, ³J_{1,2}^{trans} = 19.9 Hz, J_{HB} = 3.9 Hz.

¹³C-NMR ((CD₃)₂CO, 75 MHz, 300 K): δ = 121.068 (J_{CB} = 4.6 Hz) ppm.

6.42 Synthese von *N,N,N,N*-Tetrakis(4-vinylphenyl)-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2,7-diamin **136**

In Abwandlung einer Literaturvorschrift^[161] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem ausgeheizten 100 mL-Zweihalskolben mit Kühler 2.018 g (2.390 mmol, 1.00 Äq.) *N,N,N,N*-Tetrakis(4-bromphenyl)-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2,7-diamin **140**, 2.573 g (0.019 mol, 8.04 Äq.) Kaliumvinyltrifluoroborat **144**, 6.265 g (19,227 mmol, 8.04 Äq.) Caesiumcarbonat, 0.060 g (0.268 mmol, 0.11 Äq.) Palladiumacetat und 0.198 g (0.754 mmol, 0.32 Äq.) Triphenylphosphan vorgelegt und mit einer frisch bereiteten Mischung aus 45 mL abs., entgastem THF und 5 mL entgastem Wasser versetzt. Die dabei erhaltene bräunliche Suspension wird auf 90°C erhitzt. Ein nach 19.5 Stunden davon aufgenommenes DC (PE/DCM 9:1) zeigt vollständigen Umsatz an. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man über eine Kieselgel/Celite-Fritte, trocknet über Magnesiumsulfat und befreit vom Lösungsmittel, wobei nach anschließender flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (Cy/PE/DE 1000/998/2) und Lyophilisation 617.10 mg (0.975 mmol, 41%) eines gelben Feststoffes erhalten werden.

(LS-196)



$R_F = 0.29$ (PE/DE 97:3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.513$ (d, 2- H_4), 7.317 (d, 8- H_3), 7.176 (s, 2- H_1), 7.087 (d, 8- H_2), 7.037 (d, 2- H_3), 6.689 (dd, 4- H_5), 5.669 (d, 4- $\text{H}_6^{\text{trans}}$), 5.183 (d, 4- H_6^{cis}), 1.364 (s, 6- H_8) ppm.

$^3J_{4,3} = 8.2$ Hz, $^3J_{3,2} = 8.2$ Hz, $^4J_{1,3} = 1.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 155.273$ (6-C), 147.509 (1'-C), 146.345 (2-C), 136.362 (5'-C), 134.463 (5-C), 132.165 (4'-C), 127.224 (3'-C), 123.841 (2',3-C), 119.180 (1-C), 112.344 (6'-C), 47.009 (7-C), 27.122 (8-C) ppm.

EI-MS: m/z (%): 632 (100, $[\text{M}]^+$), 605 (20, $\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{N}_2$).

EI-HRMS: $\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{N}_2$ (mmu)	berechnet:	632.3192
	gefunden:	632.3207

HPLC = 18.87 min.

Smp. = 119.5 - 124.5°C.

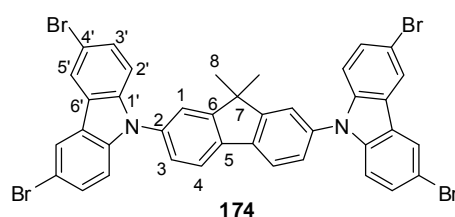
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2359, 1599, 1505, 1464, 1322, 175, 837.

6.43 Synthese von 9,9'-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(3,6-dibrom-9H-carbazole) 174

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[191] werden unter Schutzgasatmosphäre in einem ausgeheizten 25 mL-Zweihalskolben mit Kühler 1.005 g (2.252 mmol, 1.00 Äq.) 2,7-Diiodfluoren **141** 1.459 g (4.489 mmol, 1.99 Äq.) 3,6-Dibromcarbazol **169**, 85.80 mg (450.515 μmol , 0.20 Äq.) Kupfer(I)-iodid und 1.051 g (0.019 mol, 8.32 Äq.) Kaliumhydroxid in 15 mL abs. Toluol vorgelegt und mit 0.103 g (0.901 mmol, 0.40 Äq.) *trans*-1,2-Diaminocyclohexan versetzt und auf 100°C erhitzt, wobei ab 80°C eine Schwarzfärbung der Reaktionslösung eintritt. Nach 120 Stunden zeigt das HPLC-

Chromatogramm keinen weiteren Umsatz mehr an. Es wird mit 10 mL Toluol verdünnt, über eine Kieselgel/Celite-Fritte filtriert und der Filterkuchen mit Dichlormethan gewaschen. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene braune Schaum wird flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (Cy/PE/DE 1000/998/2), wobei 433.30 mg eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten werden. Dieser wird anschließend einer Kristallisation unterzogen, wobei diese zunächst heiß in 10 mL THF gelöst und anschließend mit 40 mL Dichlormethan überschichtet wird. Hierbei verbleiben 191.80 mg (0.228 mmol, 10%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

(LS-200, LS-202, LS-207)



$R_F = 0.31$ (PE/DCM 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 8.401$ (s, 4- $\text{H}_{3'}$), 8.141 (d, 2- H_4), 7.799 (s, 2- H_1), 7.613 (d, 2- H_3), 7.558 (d, 4- $\text{H}_{5'}$), 7.377 (d, 4- $\text{H}_{2'}$), 1.638 (s, 6- H_8) ppm.

$^4J_{3',5'} = 1.8$ Hz, $^3J_{4,3} = 8.0$ Hz, $^4J_{1,3} = 1.5$ Hz, $^3J_{5',6'} = 8.7$ Hz.

EI-MS: m/z (%): 839 (100, $[\text{M}]^+$), 760 (15, $\text{C}_{39}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{N}_2$).

HPLC = 19.85 min.

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung 140

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1300.

Empirical formula	C ₃₉ H ₂₈ Br ₄ N ₂
Formula weight	844.27
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 12.481(2) Å alpha = 70.26(2) deg. b = 12.524(2) Å beta = 84.30(2) deg. c = 15.213(4) Å gamma = 74.79(2) deg.
Volume	2159.7(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.298 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.751 mm ⁻¹
F(000)	832
Crystal size	0.48 x 0.42 x 0.40 mm
Theta range for data collection	2.62 to 25.35 deg.
Limiting indices	-14<=h<=15, -15<=k<=15, -18<=l<=13
Reflections collected / unique	11550 / 7500 [R(int) = 0.2819]
Completeness to theta = 25.35	95.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.3153 and 0.2661
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	7500 / 115 / 408
Goodness-of-fit on F^2	1.143
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1267, wR2 = 0.3256
R indices (all data)	R1 = 0.2475, wR2 = 0.4345
Largest diff. peak and hole	1.803 and -1.435 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1300. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	6059(2)	5247(2)	-1643(1)	72(1)
Br(2)	14185(1)	1731(2)	1179(2)	69(1)
Br(3)	878(2)	3874(2)	8180(2)	86(1)
Br(4)	8741(2)	-102(2)	11395(2)	74(1)
N(1)	9110(10)	2715(12)	1696(9)	44(3)
N(2)	5918(10)	1997(12)	7903(9)	46(3)
C(1)	8400(11)	3342(13)	926(11)	36(4)
C(2)	7328(12)	3175(15)	980(12)	49(4)
C(3)	6596(13)	3733(15)	190(11)	52(4)
C(4)	7012(12)	4468(15)	-542(11)	45(4)
C(5)	8036(12)	4682(16)	-611(12)	49(4)
C(6)	8737(12)	4085(12)	132(12)	41(4)
C(7)	10281(11)	2462(13)	1570(10)	37(4)
C(8)	10824(12)	2083(15)	826(12)	52(5)
C(9)	11972(12)	1910(14)	688(11)	47(4)
C(10)	12606(12)	2043(13)	1315(11)	42(4)
C(11)	12128(12)	2445(14)	2084(11)	44(4)
C(12)	10979(12)	2677(15)	2174(11)	50(5)
C(13)	8714(12)	2312(14)	2622(11)	41(4)
C(14)	7877(12)	3153(15)	2969(10)	50(4)
C(15)	7557(11)	2769(13)	3879(10)	36(3)
C(16)	8020(10)	1630(12)	4481(10)	31(3)
C(17)	8788(12)	851(13)	4134(12)	42(4)
C(18)	9134(12)	1201(13)	3219(10)	40(4)
C(19)	6694(14)	3506(14)	4400(11)	50(5)
C(20)	6746(11)	2638(13)	5408(10)	42(4)
C(21)	7518(12)	1507(13)	5441(11)	41(4)
C(22)	7728(11)	689(12)	6272(10)	36(3)
C(23)	7200(12)	860(14)	7072(11)	43(4)
C(24)	6457(12)	1865(14)	7049(10)	43(4)
C(25)	6212(12)	2782(13)	6191(10)	39(3)
C(26)	4718(12)	2430(14)	7944(11)	42(3)
C(27)	4012(13)	2193(14)	7432(11)	44(3)
C(28)	2892(14)	2652(14)	7516(12)	52(4)
C(29)	2467(12)	3271(14)	8104(11)	47(4)
C(30)	3141(12)	3568(13)	8573(10)	41(3)
C(31)	4305(12)	3167(15)	8505(11)	48(4)
C(32)	6536(12)	1551(16)	8668(11)	46(4)
C(33)	7664(13)	1782(19)	8653(13)	65(6)
C(34)	8289(14)	1253(15)	9437(12)	52(4)
C(35)	7849(13)	600(13)	10263(11)	42(4)
C(36)	6752(12)	461(15)	10345(12)	47(4)
C(37)	6142(11)	906(13)	9527(11)	43(4)
C(38)	6937(16)	4544(16)	4344(13)	68(5)
C(39)	5500(14)	3812(17)	4008(13)	70(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 1300.

Br(1)-C(4)	1.963(16)
Br(2)-C(10)	1.910(14)
Br(3)-C(29)	1.935(15)
Br(4)-C(35)	1.956(15)
N(1)-C(1)	1.412(18)
N(1)-C(7)	1.419(17)
N(1)-C(13)	1.41(2)
N(2)-C(32)	1.332(19)
N(2)-C(24)	1.443(18)
N(2)-C(26)	1.456(18)
C(1)-C(6)	1.36(2)
C(1)-C(2)	1.40(2)
C(2)-C(3)	1.44(2)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.34(2)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.36(2)
C(5)-C(6)	1.37(2)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.42(2)
C(7)-C(12)	1.46(2)
C(8)-C(9)	1.40(2)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.38(2)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.44(2)
C(11)-C(12)	1.390(19)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(18)	1.38(2)
C(13)-C(14)	1.472(19)
C(14)-C(15)	1.36(2)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.413(19)
C(15)-C(19)	1.56(2)
C(16)-C(17)	1.380(18)
C(16)-C(21)	1.51(2)
C(17)-C(18)	1.37(2)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(38)	1.38(2)
C(19)-C(20)	1.55(2)
C(19)-C(39)	1.56(2)
C(20)-C(25)	1.35(2)
C(20)-C(21)	1.48(2)
C(21)-C(22)	1.33(2)
C(22)-C(23)	1.38(2)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.35(2)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.41(2)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.38(2)
C(26)-C(31)	1.43(2)
C(27)-C(28)	1.38(2)
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.36(2)
C(28)-H(28)	0.9500

C(29)-C(30)	1.35(2)
C(30)-C(31)	1.413(19)
C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500
C(32)-C(37)	1.40(2)
C(32)-C(33)	1.51(2)
C(33)-C(34)	1.36(2)
C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.40(2)
C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.41(2)
C(36)-C(37)	1.39(2)
C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-H(37)	0.9500
C(38)-H(38A)	0.9800
C(38)-H(38B)	0.9800
C(38)-H(38C)	0.9800
C(39)-H(39A)	0.9800
C(39)-H(39B)	0.9800
C(39)-H(39C)	0.9800
C(1)-N(1)-C(7)	120.7(12)
C(1)-N(1)-C(13)	123.0(12)
C(7)-N(1)-C(13)	116.3(12)
C(32)-N(2)-C(24)	117.1(12)
C(32)-N(2)-C(26)	121.9(12)
C(24)-N(2)-C(26)	120.4(12)
C(6)-C(1)-C(2)	119.3(15)
C(6)-C(1)-N(1)	121.9(13)
C(2)-C(1)-N(1)	118.8(14)
C(1)-C(2)-C(3)	121.0(16)
C(1)-C(2)-H(2)	119.5
C(3)-C(2)-H(2)	119.5
C(4)-C(3)-C(2)	113.9(16)
C(4)-C(3)-H(3)	123.1
C(2)-C(3)-H(3)	123.1
C(3)-C(4)-C(5)	126.8(16)
C(3)-C(4)-Br(1)	115.9(12)
C(5)-C(4)-Br(1)	117.3(13)
C(4)-C(5)-C(6)	117.8(17)
C(4)-C(5)-H(5)	121.1
C(6)-C(5)-H(5)	121.1
C(1)-C(6)-C(5)	121.0(15)
C(1)-C(6)-H(6)	119.5
C(5)-C(6)-H(6)	119.5
C(8)-C(7)-N(1)	122.9(14)
C(8)-C(7)-C(12)	116.6(13)
N(1)-C(7)-C(12)	120.3(12)
C(9)-C(8)-C(7)	121.6(15)
C(9)-C(8)-H(8)	119.2
C(7)-C(8)-H(8)	119.2
C(10)-C(9)-C(8)	119.8(14)
C(10)-C(9)-H(9)	120.1
C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(9)-C(10)-C(11)	122.6(13)
C(9)-C(10)-Br(2)	120.6(11)
C(11)-C(10)-Br(2)	116.8(12)
C(12)-C(11)-C(10)	116.4(14)
C(12)-C(11)-H(11)	121.8
C(10)-C(11)-H(11)	121.8
C(11)-C(12)-C(7)	122.8(13)
C(11)-C(12)-H(12)	118.6
C(7)-C(12)-H(12)	118.6

C(18)-C(13)-N(1)	122.5(13)
C(18)-C(13)-C(14)	119.5(14)
N(1)-C(13)-C(14)	117.8(14)
C(15)-C(14)-C(13)	116.9(14)
C(15)-C(14)-H(14)	121.5
C(13)-C(14)-H(14)	121.5
C(14)-C(15)-C(16)	122.3(13)
C(14)-C(15)-C(19)	125.9(14)
C(16)-C(15)-C(19)	111.8(13)
C(17)-C(16)-C(15)	119.7(14)
C(17)-C(16)-C(21)	131.7(14)
C(15)-C(16)-C(21)	108.7(12)
C(18)-C(17)-C(16)	120.0(14)
C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(17)-C(18)-C(13)	121.6(14)
C(17)-C(18)-H(18)	119.2
C(13)-C(18)-H(18)	119.2
C(38)-C(19)-C(20)	113.0(16)
C(38)-C(19)-C(15)	113.6(15)
C(20)-C(19)-C(15)	101.8(12)
C(38)-C(19)-C(39)	107.7(15)
C(20)-C(19)-C(39)	109.6(14)
C(15)-C(19)-C(39)	111.2(14)
C(25)-C(20)-C(21)	120.1(14)
C(25)-C(20)-C(19)	130.1(13)
C(21)-C(20)-C(19)	109.8(12)
C(22)-C(21)-C(20)	117.7(14)
C(22)-C(21)-C(16)	133.8(13)
C(20)-C(21)-C(16)	107.9(13)
C(21)-C(22)-C(23)	121.4(14)
C(21)-C(22)-H(22)	119.3
C(23)-C(22)-H(22)	119.3
C(24)-C(23)-C(22)	121.6(15)
C(24)-C(23)-H(23)	119.2
C(22)-C(23)-H(23)	119.2
C(23)-C(24)-C(25)	119.9(14)
C(23)-C(24)-N(2)	119.5(14)
C(25)-C(24)-N(2)	120.6(13)
C(20)-C(25)-C(24)	119.1(13)
C(20)-C(25)-H(25)	120.5
C(24)-C(25)-H(25)	120.5
C(27)-C(26)-C(31)	121.2(13)
C(27)-C(26)-N(2)	122.0(13)
C(31)-C(26)-N(2)	116.7(13)
C(28)-C(27)-C(26)	117.3(15)
C(28)-C(27)-H(27)	121.3
C(26)-C(27)-H(27)	121.3
C(29)-C(28)-C(27)	122.9(16)
C(29)-C(28)-H(28)	118.6
C(27)-C(28)-H(28)	118.6
C(30)-C(29)-C(28)	120.8(15)
C(30)-C(29)-Br(3)	119.0(12)
C(28)-C(29)-Br(3)	119.9(13)
C(29)-C(30)-C(31)	120.0(14)
C(29)-C(30)-H(30)	120.0
C(31)-C(30)-H(30)	120.0
C(30)-C(31)-C(26)	117.4(14)
C(30)-C(31)-H(31)	121.3
C(26)-C(31)-H(31)	121.3
N(2)-C(32)-C(37)	121.6(14)
N(2)-C(32)-C(33)	120.9(15)

C(37)-C(32)-C(33)	117.4(15)
C(34)-C(33)-C(32)	118.6(17)
C(34)-C(33)-H(33)	120.7
C(32)-C(33)-H(33)	120.7
C(33)-C(34)-C(35)	120.4(17)
C(33)-C(34)-H(34)	119.8
C(35)-C(34)-H(34)	119.8
C(34)-C(35)-C(36)	123.3(15)
C(34)-C(35)-Br(4)	119.8(13)
C(36)-C(35)-Br(4)	116.9(12)
C(37)-C(36)-C(35)	116.6(15)
C(37)-C(36)-H(36)	121.7
C(35)-C(36)-H(36)	121.7
C(36)-C(37)-C(32)	123.1(14)
C(36)-C(37)-H(37)	118.5
C(32)-C(37)-H(37)	118.5
C(19)-C(38)-H(38A)	109.5
C(19)-C(38)-H(38B)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
C(19)-C(38)-H(38C)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5
H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
C(19)-C(39)-H(39A)	109.5
C(19)-C(39)-H(39B)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
C(19)-C(39)-H(39C)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1300. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	67(1)	82(2)	54(1)	1(1)	-20(1)	-15(1)
Br(2)	35(1)	85(2)	77(2)	-27(1)	21(1)	-6(1)
Br(3)	38(1)	122(2)	75(2)	-24(2)	9(1)	5(1)
Br(4)	59(1)	93(2)	61(1)	-23(1)	-19(1)	-2(1)
N(1)	35(7)	58(9)	27(8)	-6(7)	7(6)	-2(6)
N(2)	36(7)	66(9)	32(5)	-26(6)	11(4)	0(6)
C(1)	30(6)	39(7)	39(7)	-17(6)	8(6)	-7(5)
C(2)	39(9)	55(11)	51(11)	-22(9)	19(8)	-7(8)
C(3)	40(9)	66(12)	39(10)	-15(8)	17(7)	-3(7)
C(4)	35(6)	58(11)	41(9)	-17(7)	6(7)	-11(7)
C(5)	39(7)	75(12)	47(9)	-34(8)	5(6)	-18(7)
C(6)	35(8)	26(8)	58(11)	-7(8)	6(6)	-10(6)
C(7)	31(6)	39(7)	31(7)	-4(6)	10(6)	-2(5)
C(8)	33(8)	61(11)	57(12)	-26(10)	-3(8)	6(8)
C(9)	44(9)	55(10)	36(10)	-17(9)	24(6)	-9(8)
C(10)	31(6)	45(7)	38(7)	-4(6)	21(5)	-9(5)
C(11)	36(7)	54(8)	43(8)	-16(6)	9(6)	-15(6)
C(12)	36(9)	74(12)	38(10)	-35(10)	15(7)	5(8)
C(13)	36(7)	45(7)	37(7)	-15(6)	6(6)	-5(6)
C(14)	49(9)	54(10)	23(6)	-13(7)	-3(6)	27(8)
C(15)	34(6)	37(7)	32(5)	-10(6)	4(5)	-3(5)
C(16)	21(6)	31(7)	31(7)	-2(6)	8(5)	-5(5)
C(17)	36(8)	25(8)	58(12)	-14(8)	8(8)	2(6)
C(18)	34(8)	48(10)	29(9)	-14(8)	1(7)	9(7)
C(19)	64(11)	36(10)	27(10)	-1(8)	17(8)	9(8)
C(20)	32(6)	40(7)	31(7)	2(6)	14(6)	5(5)
C(21)	39(8)	33(9)	39(8)	-6(6)	5(7)	1(7)
C(22)	26(7)	32(8)	40(8)	-3(6)	14(6)	-5(6)
C(23)	40(7)	48(8)	30(7)	-4(6)	13(6)	-7(6)
C(24)	35(8)	57(9)	23(5)	-9(5)	10(5)	3(7)
C(25)	35(6)	37(7)	34(5)	-10(5)	6(5)	6(5)
C(26)	37(5)	53(8)	30(7)	-15(6)	13(5)	-2(6)
C(27)	50(6)	45(10)	35(9)	-9(7)	16(6)	-19(6)
C(28)	50(5)	44(10)	54(11)	-9(7)	-10(7)	-1(7)
C(29)	39(7)	49(10)	27(9)	9(6)	-3(6)	8(6)
C(30)	44(7)	39(7)	25(7)	-1(5)	16(5)	-1(5)
C(31)	34(8)	70(12)	46(11)	-34(10)	10(7)	-7(8)
C(32)	32(8)	76(12)	28(6)	-26(9)	15(5)	-2(8)
C(33)	41(10)	122(18)	51(12)	-44(13)	13(9)	-38(11)
C(34)	50(7)	60(8)	39(8)	-11(7)	15(6)	-14(6)
C(35)	55(10)	35(9)	29(9)	-10(8)	-4(8)	-2(7)
C(36)	35(9)	62(11)	33(10)	-12(9)	5(7)	1(8)
C(37)	22(6)	51(8)	49(8)	-10(6)	10(6)	-7(5)
C(38)	77(9)	60(9)	61(9)	-25(7)	22(7)	-11(7)
C(39)	54(8)	73(9)	56(9)	-12(7)	3(7)	17(7)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1300.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7078	2687	1545	59
H(3)	5885	3592	188	62
H(5)	8259	5227	-1156	59
H(6)	9468	4193	91	50
H(8)	10398	1942	412	62
H(9)	12312	1701	163	56
H(11)	12575	2545	2506	53
H(12)	10633	2989	2650	60
H(14)	7573	3927	2575	60
H(17)	9076	73	4528	50
H(18)	9678	663	2993	49
H(22)	8254	-30	6316	43
H(23)	7366	254	7654	52
H(25)	5680	3489	6167	47
H(27)	4287	1733	7036	53
H(28)	2394	2528	7147	63
H(30)	2833	4047	8950	50
H(31)	4795	3379	8819	57
H(33)	7934	2287	8108	78
H(34)	9029	1327	9423	62
H(36)	6446	83	10930	57
H(37)	5425	767	9551	52
H(38A)	7018	5000	3687	101
H(38B)	7631	4372	4671	101
H(38C)	6333	4993	4635	101
H(39A)	5534	3541	3470	105
H(39B)	5196	4661	3814	105
H(39C)	5022	3427	4495	105

Table 6. Torsion angles [deg] for 1300.

C(7)-N(1)-C(1)-C(6)	-25(2)
C(13)-N(1)-C(1)-C(6)	154.7(15)
C(7)-N(1)-C(1)-C(2)	154.0(14)
C(13)-N(1)-C(1)-C(2)	-26(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	3(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.7(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-5(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	3(3)
C(2)-C(3)-C(4)-Br(1)	179.6(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1(3)
Br(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-175.9(12)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1(2)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179.6(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-3(2)
C(1)-N(1)-C(7)-C(8)	-42(2)
C(13)-N(1)-C(7)-C(8)	137.9(16)
C(1)-N(1)-C(7)-C(12)	132.6(16)
C(13)-N(1)-C(7)-C(12)	-47(2)
N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	176.0(15)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	1(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	4(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-5(2)
C(8)-C(9)-C(10)-Br(2)	176.7(12)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1(2)
Br(2)-C(10)-C(11)-C(12)	179.6(13)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	4(2)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-5(2)
N(1)-C(7)-C(12)-C(11)	179.9(15)
C(1)-N(1)-C(13)-C(18)	135.0(16)
C(7)-N(1)-C(13)-C(18)	-45(2)
C(1)-N(1)-C(13)-C(14)	-50(2)
C(7)-N(1)-C(13)-C(14)	130.1(15)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0(2)
N(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-175.9(15)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	2(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(19)	179.4(15)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-3(2)
C(19)-C(15)-C(16)-C(17)	179.0(13)
C(14)-C(15)-C(16)-C(21)	177.9(14)
C(19)-C(15)-C(16)-C(21)	-0.2(18)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	3(2)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-178.1(15)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-2(2)
N(1)-C(13)-C(18)-C(17)	175.8(14)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	0(2)
C(14)-C(15)-C(19)-C(38)	-55(2)
C(16)-C(15)-C(19)-C(38)	123.5(16)
C(14)-C(15)-C(19)-C(20)	-176.3(16)
C(16)-C(15)-C(19)-C(20)	1.7(18)
C(14)-C(15)-C(19)-C(39)	67(2)
C(16)-C(15)-C(19)-C(39)	-114.9(15)
C(38)-C(19)-C(20)-C(25)	55(2)
C(15)-C(19)-C(20)-C(25)	177.6(17)
C(39)-C(19)-C(20)-C(25)	-65(2)
C(38)-C(19)-C(20)-C(21)	-124.8(16)
C(15)-C(19)-C(20)-C(21)	-2.6(18)
C(39)-C(19)-C(20)-C(21)	115.2(15)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-5(2)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	174.9(15)

C(25)-C(20)-C(21)-C(16)	-177.5(14)
C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	2.6(18)
C(17)-C(16)-C(21)-C(22)	9(3)
C(15)-C(16)-C(21)-C(22)	-171.9(17)
C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	179.4(15)
C(15)-C(16)-C(21)-C(20)	-1.5(17)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	3(2)
C(16)-C(21)-C(22)-C(23)	173.2(16)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-1(2)
C(22)-C(23)-C(24)-N(2)	179.3(14)
C(32)-N(2)-C(24)-C(23)	39(2)
C(26)-N(2)-C(24)-C(23)	-131.6(16)
C(32)-N(2)-C(24)-C(25)	-140.9(17)
C(26)-N(2)-C(24)-C(25)	49(2)
C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	4(2)
C(19)-C(20)-C(25)-C(24)	-176.2(16)
C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	-1(2)
N(2)-C(24)-C(25)-C(20)	178.8(15)
C(32)-N(2)-C(26)-C(27)	-137.1(17)
C(24)-N(2)-C(26)-C(27)	33(2)
C(32)-N(2)-C(26)-C(31)	46(2)
C(24)-N(2)-C(26)-C(31)	-143.9(16)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-3(2)
N(2)-C(26)-C(27)-C(28)	-179.5(15)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-3(3)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	7(3)
C(27)-C(28)-C(29)-Br(3)	-179.7(13)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-4(2)
Br(3)-C(29)-C(30)-C(31)	-178.1(12)
C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	-1(2)
C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	5(2)
N(2)-C(26)-C(31)-C(30)	-178.3(14)
C(24)-N(2)-C(32)-C(37)	-135.9(16)
C(26)-N(2)-C(32)-C(37)	34(2)
C(24)-N(2)-C(32)-C(33)	48(2)
C(26)-N(2)-C(32)-C(33)	-141.9(16)
N(2)-C(32)-C(33)-C(34)	-176.3(16)
C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	7(2)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-6(3)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-1(3)
C(33)-C(34)-C(35)-Br(4)	-177.6(13)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	7(2)
Br(4)-C(35)-C(36)-C(37)	-176.5(11)
C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	-5(2)
N(2)-C(32)-C(37)-C(36)	-177.8(15)
C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	-1(2)

7.2 Literatur

- [1] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689-6735.
- [2] G. Horowitz, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1325-1330.
- [3] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428.
- [4] a) A. H. Compton, *Physical Review* **1923**, *21*, 483; b) C. Davisson, L. H. Germer, *Physical Review* **1927**, *30*, 705; c) I. Estermann, O. Stern, *Z. Physik* **1930**, *61*, 95-125; d) O. Nairz, M. Arndt, A. Zeilinger, *Am. J. Phys.* **2003**, *71*, 319-325; e) S. Varró, *Quantum Physics* **2006**, 1-34; f) M. Arndt, L. Hackermüller, K. Hornberger, *Physik in unserer Zeit* **2006**, *37*, 24-29; g) J. T. Mendonça, *Maxwell and the classical wave particle dualism, Vol. 366*, **2008**.
- [5] A. Einstein, *Annalen der Physik (Leipzig)* **1905**, 132 - 148.
- [6] T. A. Edison, **1880**.
- [7] F. Braun, *Annalen der Physik und Chemie* **1897**, *60*, 552-559.
- [8] N. Holonyak, S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1962**, *1*, 82-83.
- [9] G. H. Heilmeyer, L. A. Zaroni, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13*, 91-92.
- [10] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043.
- [11] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- [12] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- [13] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [14] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, *357*, 477-479.
- [15] O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2006**, *137*, 811-824.
- [16] a) O. Nuyken, E. Bacher, T. Braig, R. Faber, F. Mielke, M. Rojahn, V. Wiederhirn, K. Meerholz, D. Müller, *Designed Monomers & Polymers* **2002**, *5*, 195-210; b) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121-128; c) D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 336-347.
- [17] E. J. W. List, R. Guentner, P. S. d. Freitas, U. Scherf, *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 374-378.
- [18] a) A. Köhnen, N. Riegel, J. H.-W. M. Kremer, H. Lademann, D. C. Müller, K. Meerholz, *Adv. Mat.* **2009**, *21*, 879-884; b) C. D. Muller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature* **2003**, *421*, 829-833; c) M. S. Bayerl, T. Braig, O. Nuyken, D. C. Müller, M. Groß, K. Meerholz, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 224-228.
- [19] U. Mitschke, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471-1507.
- [20] G. Paasch, W. Rieß, S. Karg, M. Meier, M. Schwoerer, *Synth. Met.* **1994**, *67*, 177-180.
- [21] a) M. Deußen, H. Bässler, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, *31*, 76-86; b) K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices - Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [22] G. Vaubel, H. Baessler, D. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *10*, 334-336.
- [23] D. Braun, E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. H. J. Venhuizen, *Synth. Met.* **1994**, *66*, 75-79.

- [24] M. Deussen, P. Haring Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, H. Bässler, *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 147-157.
- [25] H. Gao, H. Zhang, R. Mo, S. Sun, Z.-M. Su, Y. Wang, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1767-1771.
- [26] K. Meerholz, *Nature* **2005**, *437*, 327-328.
- [27] M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, *Adv. Mat.* **2011**, *23*, 233-248.
- [28] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **1996**, *273*, 884-888.
- [29] F. Zhu, K. Zhang, C. H. A. Huan, A. T. S. Wee, E. Guenther, C. S. Jin, *MRS Online Proceedings Library* **1999**, *598*, null-null.
- [30] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, J. Schwartz, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 572-576.
- [31] a) A. J. Heeger, I. D. Parker, Y. Yang, *Synth. Met.* **1994**, *67*, 23-29; b) J. C. Scott, S. A. Carter, S. Karg, M. Angelopoulos, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1197-1200.
- [32] a) A. Elschner, F. Bruder, H. W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 139-143; b) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mat.* **2000**, *12*, 481-494.
- [33] N. K. Patel, S. Cina, J. H. Burroughes, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **2002**, *8*, 346-361.
- [34] a) T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3096-3098; b) T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 174-176; c) T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2763-2765; d) S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, N. R. Armstrong, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 2324-2327.
- [35] G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185-1187.
- [36] a) A. Babel, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13656-13657; b) R. G. Kepler, *Physical Review* **1960**, *119*, 1226-1229.
- [37] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573.
- [38] a) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1489-1491; b) J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mat.* **1995**, *7*, 551-554.
- [39] a) H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3433-3435; b) Yasuda T., Yamaguchi Y., Zou D.-C., T. T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 5626.
- [40] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799-801.
- [41] K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao, C.-H. Chuen, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3852-3859.
- [42] J. D. Anderson, E. M. McDonald, P. A. Lee, M. L. Anderson, E. L. Ritchie, H. K. Hall, T. Hopkins, E. A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder, G. E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R. M. Wightman, N. R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9646-9655.
- [43] K. A. Higginson, X.-M. Zhang, F. Papadimitrakopoulos, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1017-1020.
- [44] S. Barth, P. Müller, H. Riel, P. F. Seidler, W. Rieß, H. Vestweber, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 3711-3719.
- [45] J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L917.
- [46] H. T. Shih, C. H. Lin, H. H. Shih, C. H. Cheng, *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 1409-1412.

- [47] T. D. Anthopoulos, J. P. J. Markham, E. B. Namdas, I. D. W. Samuel, S.-C. Lo, P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4824-4826.
- [48] Z. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R.-M. Chen, T.-Y. Luh, J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 865-867.
- [49] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.
- [50] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2160-2162.
- [51] A. K. Mahapatro, S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4840-4842.
- [52] a) G. G. Malliaras, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 7426-7432; b) P. S. Davids, I. H. Campbell, D. L. Smith, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 6319-6325.
- [53] Y. Shirota, T. Kobata, N. Noma, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1145-1148.
- [54] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 807-809.
- [55] Y. Shirota, Y. Kuwabara, D. Okudaa, R. Okudaa, H. Ogawaa, H. Inadaa, T. Wakimotob, H. Nakadab, Y. Yonemotob, S. Kawamib, K. Imaib, *J. Lumin.* **1997**, *72-74*, 985.
- [56] A. Higuchi, Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *242*, 127.
- [57] H. Murata, C. D. Merritt, H. Inada, Y. Shirota, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3252-3254.
- [58] T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367.
- [59] a) M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 219-223; b) A. Higuchi, K. Katsuma, Y. Shirota, *Kobunshi Ronbunshu* **1996**, *53*, 829-833.
- [60] a) K. S. Son, M. Yahiro, T. Imai, H. Yoshizaki, C. Adachi, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4439-4446; b) Y.-H. Chung, L. Sheng, X. Xing, L. Zheng, M. Bian, Z. Chen, L. Xiao, Q. Gong, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1794-1798.
- [61] H. Inada, Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 319-320.
- [62] Y. Hino, H. Kajii, Y. Ohmori, *Org. Electron.* **2004**, *5*, 265.
- [63] N. P. Buu-Hoi, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1952**, 4346-4349.
- [64] K. Okumoto, Y. Shirota, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 699-707.
- [65] R. E. Lyle, E. J. DeWitt, N. M. Nichols, W. Cleland, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5959-5961.
- [66] M. Stolka, J. F. Yanus, D. M. Pai, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4707-4714.
- [67] E.-M. Han, L.-M. Do, Y. Nidome, M. Fujihira, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 969.
- [68] K. Naito, A. Miura, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6240-6248.
- [69] K. Okumoto, T. Ohara, T. Noda, Y. Shirota, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1655-1656.
- [70] D. E. Loy, B. E. Koene, M. E. Thompson, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 245-249.
- [71] D. Kolosov, D. S. English, V. Bulovic, P. F. Barbara, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3242-3247.
- [72] a) P. J. Low, M. A. J. Paterson, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, R. Brook, B. Brown, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2304-2315; b) C. S. Karthikeyan, M. Thelakkat, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 635-655.
- [73] B. S. Aitken, P. M. Wieruszewski, K. R. Graham, J. R. Reynolds, K. B. Wagener, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 324-327.
- [74] a) W. R. Salaneck, J.-L. Brédas, *Adv. Mat.* **1996**, *8*, 48-52; b) M. Stoessel, G. Wittmann, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, W. Roth, H. Klausmann, W. Rogler, J. Simmerer, A. Winnacker, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4467-4475; c) R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2245-2253; d) V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1492-1494.
- [75] a) N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, *Adv. Mat.* **1994**, *6*, 491-494; b) K. Meerholz, D. C. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 251-253.

- [76] a) Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mat.* **2014**, *26*, 7931-7958; b) J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Khan, A. Kohler, R. H. Friend, *Nature* **2001**, *413*, 828-831.
- [77] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151-154.
- [78] a) V. Cleave, G. Yahioglu, P. L. Barny, R. H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mat.* **1999**, *11*, 285-288; b) T.-F. Guo, S.-C. Chang, Y. Yang, R. C. Kwong, M. E. Thompson, *Org. Electron.* **2000**, *1*, 15-20; c) R. W. T. Higgins, A. P. Monkman, H.-G. Nothofer, U. Scherf, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 99-105; d) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904-906.
- [79] C.-J. Chiang, A. Kimyonok, M. K. Etherington, G. C. Griffiths, V. Jankus, F. Turksay, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 739-746.
- [80] a) D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, J. P. Spindler, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 124510; b) J. Zhou, P. Chen, X. Wang, Y. Wang, Y. Wang, F. Li, M. Yang, Y. Huang, J. Yu, Z. Lu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7586-7589.
- [81] a) Y. Pan, W. Li, S. Zhang, L. Yao, C. Gu, H. Xu, B. Yang, Y. Ma, *Adv. Opt. Mat.* **2014**, *2*, 510-515; b) W. Li, D. Liu, F. Shen, D. Ma, Z. Wang, T. Feng, Y. Xu, B. Yang, Y. Ma, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2797-2803; c) W. Li, Y. Pan, R. Xiao, Q. Peng, S. Zhang, D. Ma, F. Li, F. Shen, Y. Wang, B. Yang, Y. Ma, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1609-1614.
- [82] a) A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mat.* **2009**, *21*, 4802-4806; b) Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706-14709; c) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051.
- [83] a) D. Beljonne, Z. Shuai, R. H. Friend, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 2042-2049; b) A. P. Monkman, H. D. Burrows, M. da G. Miguel, I. Hamblett, S. Navaratnam, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 303-309.
- [84] a) C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Transactions of the Faraday Society* **1961**, *57*, 1894-1904; b) S. Chu, W. Yi, S. Wang, F. Li, W. Feng, Q. Gong, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *451*, 116-120.
- [85] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 083302.
- [86] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234-238.
- [87] L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6392-6407.
- [88] a) S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234-238; b) Y. Tao, Q. Wang, C. Yang, Q. Wang, Z. Zhang, T. Zou, J. Qin, D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8104-8107; c) Z. Jiang, Y. Chen, C. Fan, C. Yang, Q. Wang, Y. Tao, Z. Zhang, J. Qin, D. Ma, *Chem. Commun.* **2009**, 3398-3400.
- [89] T. Sonoyama, M. Ito, S. Seki, S. Miyashita, S. Xia, J. Brooks, K.-O. Cheon, R. C. Kwong, M. Inbasekaran, J. J. Brown, *Journal of the Society for Information Display* **2008**, *16*, 1229-1236.
- [90] a) L. S. Hung, C. H. Chen, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2002**, *39*, 143-222; b) F. J. Duarte, L. S. Liao, K. M. Vaeth, A. M. Miller, *J. Opt. A-Pure Appl. Op.* **2006**, *8*, 172.
- [91] S. Liu, F. He, H. Wang, H. Xu, C. Wang, F. Li, Y. Ma, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4802-4807.
- [92] C. L. Li, Y. J. Su, Y. T. Tao, P. T. Chou, C. H. Chien, C. C. Cheng, R. S. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 387-395.

- [93] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6.
- [94] a) S. J. Yeh, M. F. Wu, C. T. Chen, Y. H. Song, Y. Chi, M. H. Ho, S. F. Hsu, C. H. Chen, *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 285-289; b) 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. Mat.* **2006**, *18*, 1216-1220.
- [95] Y. Tao, C. Yang, J. Qin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2943-2970.
- [96] C. A. Zuniga, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 658-681.
- [97] J. L. Segura, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 319-344.
- [98] a) F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 394-412; b) K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N. B. Larsen, *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* **2005**, *101*, 174-201.
- [99] E. I. Haskal, M. Buechel, J. F. Dijkstra, P. C. Duineveld, E. A. Meulenkaamp, C. A. H. A. Mutsaers, A. Sempel, P. Snijder, S. I. E. Vulto, P. van de Weijer, S. H. P. M. de Winter, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2002**, *33*, 776-779.
- [100] V. H. O. Wirth, R. Müller, W. Kern, *Die Makromolekulare Chemie* **1964**, *77*, 90-113.
- [101] a) P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357-379; b) P. Kovacic, A. Kyriakis, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 467-469; c) P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 454-458.
- [102] a) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **1992**, *51*, 383-389; b) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mat.* **1992**, *4*, 36-37.
- [103] a) D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 954-955; b) D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *Macromolecules* **1988**, *21*, 294-304.
- [104] a) V. P. Conticello, D. L. Gin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9708-9710; b) D. L. Gin, V. P. Conticello, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10507-10519.
- [105] G. Grem, G. Leising, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4105-4110.
- [106] a) T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 353-356; b) T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223-237.
- [107] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1054-1059.
- [108] a) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [109] R. B. Miller, S. Dugar, *Organometallics* **1984**, *3*, 1261-1263.
- [110] N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Sato, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314-321.
- [111] a) N. Tanigaki, H. Masuda, K. Kaeriyama, *Polymer* **1997**, *38*, 1221-1226; b) M. Remmers, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 239-252.
- [112] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Die Makromolekulare Chemie* **1990**, *191*, 1991-2003.
- [113] Y. Yang, Q. Pei, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 263-267.
- [114] J. L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, J. M. André, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1323-1329.
- [115] a) U. Scherf, K. Müllen, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1991**, *12*, 489-497; b) U. Scherf, K. Müllen, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3546-3548.
- [116] J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 244-247.
- [117] J. Grüner, H. F. Wittmann, P. J. Hamer, R. H. Friend, J. Huber, U. Scherf, K. Müllen, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1994**, *67*, 181-185.
- [118] G. Grem, C. Paar, J. Stampfl, G. Leising, J. Huber, U. Scherf, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2-4.

- [119] a) U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 477-487; b) S.-A. Chen, H.-H. Lu, C.-W. Huang, in *Polyfluorenes, Vol. 212* (Eds.: U. Scherf, D. Neher), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 49-84.
- [120] a) F. Masahiko, S. Keiji, Y. Katsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433; b) M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2465-2471.
- [121] M. Uchida, Y. Ohmori, C. Morishima, K. Yoshino, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4168-4173.
- [122] Q. Pei, Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416-7417.
- [123] a) M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691; b) M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, M. Bernius, L. Wujkowski, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 397-401; c) M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mat.* **2000**, *12*, 1737-1750.
- [124] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365-1385.
- [125] a) V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 361-369; b) J.-I. Lee, G. Klaemer, R. D. Miller, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 126.
- [126] a) J. M. Lupton, M. R. Craig, E. W. Meijer, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4489-4491; b) E. J. W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 374-378.
- [127] J. Pei, J. Ni, X.-H. Zhou, X.-Y. Cao, Y.-H. Lai, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4924-4936.
- [128] S. Y. Cho, A. C. Grimsdale, D. J. Jones, S. E. Watkins, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11910-11911.
- [129] S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List, G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946-953.
- [130] W. Deuschel, *Helv. Chim. Acta* **1951**, *34*, 2403-2416.
- [131] F. Ebel, W. Deuschel, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2794-2799.
- [132] S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Muellen, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016-2020.
- [133] a) A. C. Grimsdale, P. Leclerc, R. Lazzaroni, J. D. MacKenzie, C. Murphy, S. Setayesh, C. Silva, R. H. Friend, K. Mullen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 729-733; b) P. E. Keivanidis, J. Jacob, L. Oldridge, P. Sonar, B. Carbonnier, S. Balushev, A. C. Grimsdale, K. Müllen, G. Wegner, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1650-1660.
- [134] J. Jacob, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Muellen, M. Gaal, E. J. W. List, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240-8245.
- [135] D. Marsitzky, J. C. Scott, J. P. Chen, V. Y. Lee, R. D. Miller, S. Setayesh, K. Müllen, *Adv. Mat.* **2001**, *13*, 1096-1099.
- [136] D. Vak, B. Lim, S.-H. Lee, D.-Y. Kim, *Org Lett* **2005**, *7*, 4229-4232.
- [137] J. Jacob, S. Sax, T. Piok, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6987-6995.
- [138] J. M. Lupton, P. Schouwink, P. E. Keivanidis, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 154-158.
- [139] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5208-5215.
- [140] a) S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2067-2069; b) W. H. Kim, A. J. Mäkinen, N. Nikolov, R. Shashidhar, H. Kim, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3844-3846.
- [141] C. Newby, J.-K. Lee, C. Ober, *Macromol. Res.* **2013**, *21*, 248-256.
- [142] X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 2053-2058.
- [143] a) P. G. Taylor, J.-K. Lee, A. A. Zakhidov, M. Chatzichristidi, H. H. Fong, J. A. DeFranco, G. G. Malliaras, C. K. Ober, *Adv. Mat.* **2009**, *21*, 2314-2317; b) J.-K. Lee, M. Chatzichristidi, A. A. Zakhidov, H. S. Hwang, E. L. Schwartz, J. Sha, P. G. Taylor, H. H. Fong, J. A. DeFranco, E. Murotani, W. W. H. Wong, G. G. Malliaras, C. K. Ober, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2986-2992.

- [144] W. Li, Q. Wang, J. Cui, H. Chou, S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, J. Anderson, P. Lee, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N. R. Armstrong, T. J. Marks, *Adv. Mat.* **1999**, *11*, 730-734.
- [145] F. Huang, Y.-J. Cheng, Y. Zhang, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4495-4509.
- [146] Y.-H. Niu, M. S. Liu, J.-W. Ka, A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093505.
- [147] G. Klärner, J. I. Lee, V. Y. Lee, E. Chan, J. P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J. C. Scott, R. D. Miller, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1800-1805.
- [148] J. V. Crivello, B. Falk, M. R. Zonca, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1630-1646.
- [149] J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6004-6015.
- [150] a) O. Nuyken, R. Böhner, C. Erdmann, *Macromol. Symp.* **1996**, *107*, 125-138; b) M. Sangermano, S. Giannelli, R. A. Ortiz, M. L. B. Duarte, A. K. R. Gonzalez, A. E. G. Valdez, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 1780-1787.
- [151] E. Bacher, M. Bayerl, P. Rudati, N. Reckefuss, C. D. Muller, K. Meerholz, O. Nuyken, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1640-1647.
- [152] S. Penczek, P. Kubisa, in *Comprehensive Polymer Science, Vol. III* (Ed.: G. Allen), Pergamon, Oxford, **1989**, pp. 751-786.
- [153] J.-P. Fouassier, in *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser/Gardner, Cincinnati, **1995**, pp. 102-144.
- [154] P. Amir, F. Aurelie, H. Susanne, S. Juergen, *Vol. DE2003140711 20030904*, **2005**.
- [155] M. B. Smith, J. March, in *March's Advanced Organic Chemistry*, New York, USA, **2001**.
- [156] X. Yang, Y. Mo, W. Yang, G. Yu, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 563-565.
- [157] S. H. Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, *Org Lett* **2001**, *3*, 2005-2007.
- [158] E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, R. B. Pansu, J.-J. Vachon, P. Tauc, D. Chauvat, C. R. Mendonça, E. Piovesan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8970-8971.
- [159] K. Smith, D. M. James, A. G. Mistry, M. R. Bye, D. J. Faulkner, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7479-7488.
- [160] G. A. Molander, L. A. Felix, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3950-3956.
- [161] G. A. Molander, A. R. Brown, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9681-9686.
- [162] Y.-H. Kim, S.-K. Ahn, H. S. Kim, S.-K. Kwon, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4288-4296.
- [163] X. Meng, Q. Xu, W. Zhang, Z. a. Tan, Y. Li, Z. Zhang, L. Jiang, C. Shu, C. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 5966-5973.
- [164] K. Rajesh, M. Somasundaram, R. Saiganesh, K. K. Balasubramanian, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5867-5869.
- [165] A. F. Asachenko, K. R. Sorochkina, P. B. Dzhevakov, M. A. Topchiy, M. S. Nechaev, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3553-3557.
- [166] C.-S. Li, Y.-H. Tsai, W.-C. Lee, W.-J. Kuo, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4004-4013.
- [167] A. Del Zotto, F. Amoroso, W. Baratta, P. Rigo, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 110-116.
- [168] C. Ulbricht, N. Rehmann, E. Holder, D. Hertel, K. Meerholz, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 531-541.
- [169] a) Autorenkollektiv, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum, Vol. 19. Auflage*, Barth, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**; b) R. P. Kreher, J. Kalischko, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 645-654.
- [170] H. Chen, L. Shen, Y. Lin, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 998-1003.
- [171] W. H. Hunter, D. E. Edgar, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2025-2028.
- [172] D. Kikuchi, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6023-6026.

-
- [173] S. Tian, J. Sun, K. Jin, J. Wang, F. He, S. Zheng, Q. Fang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 20437-20443.
- [174] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [175] N. Stuhr-Hansen, J. K. Sørensen, K. Moth-Poulsen, J. B. Christensen, T. Bjørnholm, M. B. Nielsen, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12288-12295.
- [176] S.-J. Liu, Q. Zhao, R.-F. Chen, Y. Deng, Q.-L. Fan, F.-Y. Li, L.-H. Wang, C.-H. Huang, W. Huang, *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 4351-4361.
- [177] D. Horhant, J.-J. Liang, M. Virboul, C. Poriel, G. Alcaraz, J. Rault-Berthelot, *Org Lett* **2005**, *8*, 257-260.
- [178] W. Li, J. Li, D. DeVincentis, T. S. Mansour, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1071-1074.
- [179] T. Umemoto, R. P. Singh, Y. Xu, N. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18199-18205.
- [180] Merck, **2010**.
- [181] I. Valois-Escamilla, A. Alvarez-Hernandez, L. F. Rangel-Ramos, O. R. Suárez-Castillo, F. Ayala-Mata, G. Zepeda-Vallejo, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3726-3728.
- [182] K.-T. Wong, T.-C. Chao, L.-C. Chi, Y.-Y. Chu, A. Balaiah, S.-F. Chiu, Y.-H. Liu, Y. Wang, *Org Lett* **2006**, *8*, 5033-5036.
- [183] H. Yu, C. Shen, M. Tian, J. Qu, Z. Wang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5140-5150.
- [184] C.-G. Dong, T.-P. Liu, Q.-S. Hu, *Synlett* **2009**, *2009*, 1081-1086.
- [185] H. Usta, A. Facchetti, T. J. Marks, *Org Lett* **2008**, *10*, 1385-1388.
- [186] H. Usta, C. Risko, Z. Wang, H. Huang, M. K. Deliomeroglu, A. Zhukhovitskiy, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5586-5608.
- [187] Y. Yao, J. M. Tour, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2455-2461.
- [188] J. J. S. Lamba, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723-11736.
- [189] K. West, C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1934-1937.
- [190] Z. Q. Gao, P. F. Xia, P. K. Lo, B. X. Mi, H. L. Tam, M. S. Wong, K. W. Cheah, C. H. Chen, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 666-673.
- [191] K. Albrecht, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2244-2251.

Lutz Schnellbacher
Nibelungenstraße 744
64686 Lautertal

Lautertal, 14.09.2015

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertationsarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Lutz Schnellbacher

Lutz Schnellbacher
Nibelungenstraße 744
64686 Lautertal

Lautertal, 14.09.2015

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lutz Schnellbacher

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Lutz Schnellbacher
Adresse Nibelungenstraße 744
64686 Lautertal
Geburtstag 15.04.1984
Geburtsort Lindenfels
Familienstand ledig

Bildungsweg

seit 09/2010 Promotion, wissenschaftlicher Mitarbeiter
AK Prof. Dr. Michael Reggelin, Fachrichtung: Organische Chemie
Technische Universität Darmstadt

01/2010 – 07/2010 Diplomarbeit (Urteil: sehr gut)
AK Prof. Dr. Michael Reggelin, Fachrichtung: Organische Chemie
Technische Universität Darmstadt
Thema: *Synthese neuartiger, quervernetzbarer Monomere zur
Herstellung polymerer OLED's*

10/2009 – 11/2009 Diplomprüfungen (Urteil: sehr gut)

10/2006 Diplomvorprüfungen (Urteil: befriedigend)

04/2004 – 12/2009 Studium Chemie (Diplom)
Technische Universität Darmstadt
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie)
Schwerpunkte: Organische Chemie und Technische Chemie

08/1994 – 06/2003 Altes Kurfürstliches Gymnasium Bensheim
Abschluss: Abitur (Note: 2.7)

Lautertal, 14.09.2015