

# Vernetzbare Funktionsmaterialien für die Anwendung in flüssigphasen- prozessierten, mehrschichtigen OLEDs



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

**Matthias Hempe, M.Sc.**

aus Darmstadt

Referent: Prof. Dr. Michael Reggelin  
Korreferenten: Prof. Dr. Matthias Rehahn  
Prof. Dr. Roland Schmechel (Universität Duisburg-Essen)  
Tag der Einreichung: 28. Juni 2016  
Tag der mündlichen Prüfung: 19. September 2016

Darmstadt 2016

**D17**

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Reggelin am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit Juni 2011 durchgeführt.

---

---

# Danksagung

Mein großer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin, welcher mich mit diesem spannenden Forschungsfeld betraut hat und mir alle erdenklichen Freiheiten gelassen hat, die sich ein Doktorand nur wünschen kann. Sein vielseitiges chemisches Interesse, seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, sowie sein großes Vertrauen haben diese Arbeit letztlich erst möglich gemacht.

Bei Herrn PD Dr. Stefan Immel möchte ich mich für seine allzeit offene Türe und die vielen fachlichen Gespräche bedanken.

Ich danke den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK Reggelin, von denen ich viel lernen konnte und die diese Zeit so unvergesslich machen.

Den Mitgliedern des AK Rehahn danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die instrumentelle Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt hierbei Frau Dr. Nicole Kolmer-Anderl, Astrid Schönberger, Valentina Rittscher, sowie Christian Rüttiger, Erik Uhlein, Tamara Winter und Dr. Markus Gallei für die Einweisung und Durchführung vielzähliger Analysemethoden.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Robert Stark und Herrn Dr. Christian Dietz bedanken, welche mir die Durchführung der rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen ermöglichten.

Darüber hinaus danke ich dem Arbeitskreis Plenio, insbesondere Frau Meike Egert, Götz Hoffmann, Oliver Halter und Natalie Peschek für die Möglichkeit UV- und Photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen durchführen zu können.

Bei Herrn Maurice Heid aus dem Arbeitskreis Vogel möchte ich mich für die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus Meerholz (Universität zu Köln), welcher mich zu einem Forschungsaufenthalt in seinen Arbeitskreis einlud und es mir ermöglichte eine weitere Facette des spannenden Themenfeldes der organischen Elektronik kennen zu lernen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich ebenfalls sehr herzlich bei Johanna Paschek, Merve Welnhofner, Jan-Carlos Kuhlmann und Dr. Anne Umbach (COPT.Zentrum) für ihre hervorragende Betreuung und ihre stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft bedanken. Ich habe sehr viel bei euch gelernt!

---

---

Meinen Praktikanten Christoph Meier, Daniela Goedderz, David Stock, Hendrik Spod, Ines Kühnel, Johannes Klitsch, Max Fleckenstein, Sebastian Schöttner und Steffen Vowinkel möchte ich für ihr Interesse an meiner Forschung und ihre Unterstützung danken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei der NMR-analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn apl. Prof. Dr. Reinhard Meusinger, sowie seinen Mitarbeitern Karl Otto Runzheimer und Christina Spanheimer für die Messung einer Vielzahl von Proben bedanken.

In diesem Sinne möchte ich mich ebenfalls bei der massenspektrometrischen Abteilung und insbesondere bei Frau Christiane Rudolph und Frau Gül Sahinalp bedanken.

Ich danke Frau Sabine Foro für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und ihr unermüdliches Engagement.

Philipp Czechowski und Ulrike Rosenträger danke ich für die Durchführung der HPLC- und GPC-Messungen, sowie der vielseitigen Unterstützung und Entlastungen, welche das Leben im Arbeitskreis erleichterten.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Frau Vera König für ihre immerwährende Hilfsbereitschaft bedanken.

Für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich meinen Freunden Dr. Nicole Kolmer-Anderl, Dr. Andreas Kolmer, Astrid Schönberger und Dr. Alexis Krupp.

Mein aller größter Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin für ihre unermüdliche Unterstützung und den Rückhalt, welcher mir dies alles erst ermöglichte.

---



---

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                    |             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Danksagung</b>                                                                                                  | <b>2</b>    |
| <b>Inhaltsverzeichnis</b>                                                                                          | <b>1</b>    |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b> .....                                                                                 | <b>i</b>    |
| <b>Verzeichnis der Schemata</b> .....                                                                              | <b>v</b>    |
| <b>Tabellenverzeichnis</b> .....                                                                                   | <b>viii</b> |
| <b>Abkürzungen und Akronyme</b> .....                                                                              | <b>x</b>    |
| <b>1. Einleitung</b>                                                                                               | <b>1</b>    |
| <b>2. Stand der Forschung</b>                                                                                      | <b>3</b>    |
| <b>2.1. Die Grundlagen einer organischen, Licht-emittierenden Diode</b> .....                                      | <b>3</b>    |
| 2.1.1. Allgemeiner Aufbau und Wahl geeigneter Substrat- und<br>Elektrodenmaterialien                               | 3           |
| 2.1.2. Ladungsträgerinjektion                                                                                      | 5           |
| 2.1.3. Ladungstransport                                                                                            | 6           |
| 2.1.4. Emission                                                                                                    | 8           |
| <b>2.2. Fortgeschrittene OLED-Architekturen – Hocheffiziente Bauteile durch<br/>    Mehrschichtaufbauten</b> ..... | <b>11</b>   |
| 2.2.1. Materialien der Ladungsträgerinjektionsschicht                                                              | 13          |
| 2.2.2. Materialien der Ladungstransportschicht                                                                     | 14          |
| 2.2.3. Materialien der Emitterschicht                                                                              | 17          |
| 2.2.3.1. Fluoreszente Emittiermaterialien                                                                          | 18          |
| 2.2.3.2. Phosphoreszente Emittiermaterialien                                                                       | 35          |
| 2.2.3.3. TADF-Emitter                                                                                              | 38          |
| <b>2.3. Prozessierung geeigneter Materialien</b> .....                                                             | <b>42</b>   |
| 2.3.1. Orthogonale Lösungsmittel                                                                                   | 44          |
| 2.3.2. Verwendung von Zwischenschichten                                                                            | 46          |
| 2.3.3. Post-Prozessierungsmethoden                                                                                 | 46          |
| <b>3. Aufgabenstellung</b>                                                                                         | <b>63</b>   |
| <b>4. Ergebnisse</b>                                                                                               | <b>65</b>   |
| <b>4.1. Thermisch vernetzbare Fluorene</b> .....                                                                   | <b>66</b>   |
| 4.1.1. Einleitung und Motivation                                                                                   | 66          |
| 4.1.2. Synthesestrategie                                                                                           | 67          |

|             |                                                                                     |            |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.3.      | Darstellung der Fluoren-Komponente                                                  | 68         |
| 4.1.4.      | Darstellung der Diphenylamin-Komponente 152                                         | 69         |
| 4.1.5.      | Kreuzkupplung zum bromierten Vorläufer 151                                          | 70         |
| 4.1.6.      | Endfunktionalisierung                                                               | 71         |
| 4.1.7.      | Thermisches Verhalten                                                               | 72         |
| 4.1.8.      | Darstellung vernetzter Filme                                                        | 76         |
| 4.1.9.      | Zusammenfassung und Fazit                                                           | 79         |
| <b>4.2.</b> | <b>Packungsverhalten unterschiedlich substituierter Dihydroindenofluorene .....</b> | <b>81</b>  |
| 4.2.1.      | Einleitung und Motivation                                                           | 81         |
| 4.2.2.      | Synthese der symmetrisch-substituierten Dihydroindeofluorene                        | 82         |
| 4.2.3.      | Synthese der gemischt-substituierten Dihydroindenofluorene                          | 84         |
| 4.2.4.      | Kristallographische Untersuchungen                                                  | 85         |
| 4.2.5.      | Thermisches Verhalten                                                               | 90         |
| 4.2.6.      | Diskussion                                                                          | 92         |
| 4.2.7.      | Photolumineszenz dünner Filme                                                       | 93         |
| 4.2.8.      | Zusammenfassung und Fazit                                                           | 95         |
| <b>4.3.</b> | <b>Vernetzbare Poly(dihydroindenofluorene).....</b>                                 | <b>96</b>  |
| 4.3.1.      | Einleitung und Motivation                                                           | 96         |
| 4.3.2.      | Zielstruktur der Monomere und Synthesestrategie                                     | 97         |
| 4.3.3.      | Optimierte Synthese des Monomers                                                    | 98         |
| 4.3.4.      | Anwendung im BMBF-Projekt "OLED-3D"                                                 | 100        |
| 4.3.5.      | Ermittlung geeigneter Polymerisationsbedingungen                                    | 102        |
| 4.3.6.      | Polymerisation zur Darstellung vernetzbarer Poly(dihydroindenofluorene)             | 104        |
| 4.3.7.      | Entwicklung eines Aufarbeitungsprotokolls zur Reduzierung des Metallrestgehalts     | 107        |
| 4.3.8.      | Thermische Charakterisierung                                                        | 109        |
| 4.3.9.      | Optoelektronische Charakterisierung                                                 | 109        |
| 4.3.10.     | Vernetzung                                                                          | 112        |
| 4.3.11.     | Anwendung in OLEDs                                                                  | 115        |
| 4.3.12.     | Zusammenfassung und Fazit                                                           | 120        |
| <b>4.4.</b> | <b>Vernetzbare Bis(diphenylamin)-substituierte Dihydroindenofluorene.....</b>       | <b>122</b> |
| 4.4.1.      | Einleitung                                                                          | 122        |
| 4.4.2.      | Zielstrukturen und Syntheseplanung                                                  | 123        |
| 4.4.3.      | Synthese                                                                            | 126        |
| 4.4.3.1.    | Darstellung geminal vernetzbarer DPA-MIF Derivate                                   | 126        |
| 4.4.3.2.    | Darstellung lateral vernetzbarer DPA-MIF Derivate                                   | 127        |
| 4.4.3.3.    | BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungen zur Darstellung lateral vernetzbarer DPA-MIFs           | 132        |
| 4.4.4.      | Optoelektronische Charakterisierung                                                 | 134        |
| 4.4.5.      | Thermische Eigenschaften                                                            | 138        |



|             |                                                                                                |            |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.4.6.      | Vernetzungsverhalten                                                                           | 142        |
| 4.4.7.      | Anwendung von DPA-MIFs in mehrschichtigen OLEDs                                                | 146        |
| 4.4.7.1.    | Anwendung von DPA-MIFs als Emittermaterialien                                                  | 146        |
| 4.4.7.3.    | Anwendung von DPA-MIFs als Lochtransportmaterialien in OLEDs                                   | 151        |
| 4.4.8.      | Zusammenfassung und Fazit                                                                      | 154        |
| <b>4.5.</b> | <b>Vernetzbare Donor-Akzeptor-Derivate auf Dihydroindenofluoren-Basis .....</b>                | <b>156</b> |
| 4.5.1.      | Einleitung und Motivation                                                                      | 156        |
| 4.5.2.      | Zielverbindungen und Synthesestrategie                                                         | 157        |
| 4.5.3.      | Synthese                                                                                       | 161        |
| 4.5.4.      | Darstellung der MIF-Komponente                                                                 | 161        |
| 4.5.5.      | Darstellung der vernetzbaren Donor-Akzeptor-Donor-Verbindungen                                 | 163        |
| 4.5.6.      | Darstellung weiter Derivate mit erhöhter Donor-Stärke                                          | 165        |
| 4.5.7.      | Elektronische Charakterisierung                                                                | 167        |
| 4.5.8.      | Photophysikalische Charakterisierung                                                           | 168        |
| 4.5.9.      | DFT-Rechnungen                                                                                 | 178        |
| 4.5.10.     | Vernetzungsversuche                                                                            | 180        |
| 4.5.11.     | Anwendung ausgewählter Materialien als Emitter in Lösungs-prozessierten, mehrschichtigen OLEDs | 183        |
| 4.5.11.1.   | MIF-Blau 190a                                                                                  | 184        |
| 4.5.11.2.   | MIF-Gelb 190c                                                                                  | 186        |
| 4.5.11.3.   | MIF-Orange2 190d                                                                               | 189        |
| 4.5.12.     | Zusammenfassung und Fazit                                                                      | 192        |
| <b>4.6.</b> | <b>Vernetzbare TADF-Systeme .....</b>                                                          | <b>194</b> |
| 4.6.1.      | Einleitung                                                                                     | 194        |
| 4.6.2.      | Synthesestrategie                                                                              | 195        |
| 4.6.3.      | Synthese                                                                                       | 196        |
| 4.6.4.      | Zeitaufgelöste Photolumineszenz                                                                | 198        |
| 4.6.5.      | Anwendung im Bauteil                                                                           | 201        |
| 4.6.6.      | Zusammenfassung                                                                                | 205        |
| <b>5.</b>   | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                                                            | <b>207</b> |
| <b>5.1.</b> | <b>Zusammenfassung .....</b>                                                                   | <b>207</b> |
| 5.1.1.      | Thermisch vernetzbare Fluorene                                                                 | 207        |
| 5.1.2.      | Packungsverhalten unterschiedlich substituierter Dihydroindenofluorene                         | 209        |
| 5.1.3.      | Vernetzbare Poly(dihydroindenofluorene)                                                        | 210        |
| 5.1.4.      | Vernetzbare Bis(diphenylamin)-substituierte Dihydroindenofluorene                              | 212        |
| 5.1.5.      | Vernetzbare Donor-Akzeptor-Derivate auf Dihydroindenofluoren-Basis                             | 216        |
| 5.1.6.      | Vernetzbare TADF-Systeme                                                                       | 219        |
| <b>5.2.</b> | <b>Ausblick .....</b>                                                                          | <b>222</b> |
| <b>6.</b>   | <b>Experimenteller Teil</b>                                                                    | <b>226</b> |

|                                                                                                                                                                                              |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>6.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen</b> .....                                                                                                                                              | <b>226</b> |
| <b>6.2. Synthese von thermisch vernetzbaren Fluorenen</b> .....                                                                                                                              | <b>231</b> |
| 6.2.1. Darstellung von 2,2'-Diiodfluoren 157                                                                                                                                                 | 231        |
| 6.2.2. Alkylierung von 2,2'-Diiodfluoren 157                                                                                                                                                 | 231        |
| 6.2.2.1. Darstellung von 2,2'-Diiod-7,7'-dimethyl-fluoren 153a                                                                                                                               | 232        |
| 6.2.2.2. Darstellung von 2,2'-Diiod-7,7'-dibutyl-fluoren 153b                                                                                                                                | 233        |
| 6.2.2.3. Darstellung von 2,2'-Diiod-7,7'-dihexyl-fluoren 153c                                                                                                                                | 234        |
| 6.2.2.4. Darstellung von 2,2'-Diiod-7,7'-dioctyl-fluoren 153d                                                                                                                                | 235        |
| 6.2.3. Darstellung von 1-Brom-4-iodbenzol 155                                                                                                                                                | 235        |
| 6.2.4. Darstellung von 4-Brom- <i>N</i> -phenylanilin 152a                                                                                                                                   | 236        |
| 6.2.5. Darstellung von Bis(4-bromphenyl)amin 152b                                                                                                                                            | 237        |
| 6.2.6. Ullmann-Kupplung zur Darstellung Halogen-substituierter Tetraaryl-Fluorendiaminen 151                                                                                                 | 238        |
| 6.2.6.1. Darstellung von <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> -Bis(4-bromphenyl)-7,7'-dimethyl- <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> -diphenylfluoren-2,2'-diamin 151a   | 238        |
| 6.2.6.2. Darstellung von <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> -Tetrakis(4-bromphenyl)-7,7'-dibutylfluoren-2,2'-diamin 151b        | 239        |
| 6.2.6.3. Darstellung von <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> -Tetrakis(4-bromphenyl)-7,7'-dihexylfluoren-2,2'-diamin 151c        | 240        |
| 6.2.6.4. Darstellung von <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> -Tetrakis(4-bromphenyl)-7,7'-dioctylfluoren-2,2'-diamin 151d        | 241        |
| 6.2.7. SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion zur Darstellung Vinyl-substituierter Tetraaryl Fluorendiamine 149                                                                              | 242        |
| 6.2.7.1. Darstellung von 7,7'-Dimethyl- <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> -diphenyl- <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> -bis(4-vinylphenyl)fluoren-2,2'-diamin 149a | 242        |
| 6.2.7.2. Darstellung von 9,9'-Dibutyl- <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> -tetrakis(4-vinylphenyl)fluoren-2,2'-diamin 149c      | 243        |
| <b>6.3. Synthese von tetraalkylierten und tetraarylierten Dihydroindeno[1,2-<i>b</i>]fluorenen ....</b>                                                                                      | <b>244</b> |
| 6.3.1. Darstellung von Dimethyl-2,5-diphenyl-terephthalat 168                                                                                                                                | 244        |
| 6.3.2. Darstellung von 2,5-Diphenylterephthalsäure 167                                                                                                                                       | 245        |
| 6.3.3. Darstellung von Indeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren-6,12-dion 44                                                                                                                            | 245        |
| 6.3.4. Darstellung von 6,12-Dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren 46                                                                                                                          | 246        |
| 6.3.5. Darstellung von Methyl-IF 161a                                                                                                                                                        | 247        |
| 6.3.6. Darstellung von Hexyl-IF 161d                                                                                                                                                         | 247        |
| 6.3.7. Darstellung von Butyl-IF 161b                                                                                                                                                         | 248        |
| 6.3.8. Darstellung von Octyl-IF 161d                                                                                                                                                         | 249        |
| 6.3.9. Darstellung von tBuPh-IF 162a                                                                                                                                                         | 251        |
| 6.3.10. Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Alkylierung des gemischt-substituierten Dihydroindenofluorens 164                                                                                    | 252        |
| 6.3.10.1 Darstellung von Methyl-MIF 164a                                                                                                                                                     | 252        |
| 6.3.10.2 Darstellung von Butyl-MIF 164b                                                                                                                                                      | 253        |

|             |                                                                                                                                     |            |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.3.10.3.   | Darstellung von Hexyl-MIF 164c                                                                                                      | 253        |
| 6.3.10.4.   | Darstellung von Octyl-MIF 164d                                                                                                      | 254        |
| <b>6.4.</b> | <b>Synthese des MIF-Dibromids.....</b>                                                                                              | <b>255</b> |
| 6.4.1.      | Darstellung von (3-Ethyloxetan-3-yl)methanol                                                                                        | 255        |
| 6.4.2.      | Darstellung von $\omega$ -Brom-Alkyloxetanethern                                                                                    | 255        |
| 6.4.2.1.    | 3-(((4-Brombutyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan 185a                                                                                     | 256        |
| 6.4.2.2.    | 3-(((5-Brompentyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan 185b                                                                                    | 256        |
| 6.4.2.3.    | 3-(((6-Bromhexyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan 185c                                                                                     | 257        |
| 6.4.3.      | Darstellung von 2-(Fluoren-2-yl)-benzoesäuremethylester 172                                                                         | 257        |
| 6.4.4.      | Darstellung von 9,9'-Bis(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-9,19-dihydroindenofluoren 165                                                | 258        |
| 6.4.5.      | Darstellung von 2,12-Dibrom-9,9'-di(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-9,19-dihydroindenofluoren 171                                     | 260        |
| 6.4.6.      | Alkylierung von 2,12-Dibrom-9,9'-di(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-9,19-dihydroindenofluoren 171                                     | 261        |
| 6.4.6.1.    | 2,12-Dibrom-9,9'-di(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-19,19'-dibutyl-9,19-dihydroindenofluoren 170a                                     | 261        |
| 6.4.6.2.    | 2,12-Dibrom-9,9'-di(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-19,19'-dioctyl-9,19-dihydroindenofluoren 170b                                     | 262        |
| 6.4.6.3.    | 2,12-Dibrom-9,9'-di(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-19,19'-di(3-ethyl(oxetan-3-methoxy)butyl)-9,19-dihydroindenofluoren 170c          | 263        |
| 6.4.6.4.    | 2,12-Dibrom-9,9'-di(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-19,19'-di(3-ethyl(oxetan-3-methoxy)pentyl)-9,19-dihydroindenofluoren 170d         | 264        |
| 6.4.6.5.    | 2,12-Dibrom-9,9'-di(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-19,19'-di(3-ethyl(oxetan-3-methoxy)hexyl)-9,19-dihydroindenofluoren 170e          | 265        |
| <b>6.5.</b> | <b>Synthese von Poly(<i>mixed indenofluorenes</i>) .....</b>                                                                        | <b>266</b> |
| 6.5.1.      | Darstellung von 2,12-Bis(boronsäurepinakolester)-9,9'-di(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-19,19'-dibutyl-9,19-dihydroindenofluoren 179 | 266        |
| 6.5.2.      | Polymerisation nach YAMAMOTO                                                                                                        | 267        |
| 6.5.2.2.1.  | Copolymerisation von 75 mol% Octyl-MIF-Dibromid 170b und 25 mol% Hexyl-Oxetan-MIF-Dibromid 170e                                     | 269        |
| 6.5.2.2.2.  | Copolymerisation von 75 mol% Octyl-MIF-Dibromid 170b und 25 mol% Pentyl-Oxetan-MIF-Dibromid 170d                                    | 269        |
| 6.5.2.2.3.  | Copolymerisation von 75 mol% Octyl-MIF-Dibromid 170b und 25 mol% Butyl-Oxetan-MIF-Dibromid 170c                                     | 270        |
| 6.5.2.2.4.  | Polymerisation von Octyl-MIF-Dibromid 170b mit vernetzbarer Endgruppen-Funktionalisierung                                           | 270        |
| 6.5.3.      | Polymerisation nach SUZUKI                                                                                                          | 271        |
| <b>6.6.</b> | <b>Synthese von vernetzbaren, Bis(diphenylamin)-substituierten MIFs .....</b>                                                       | <b>271</b> |
| 6.6.1.      | Acetamid- oder Trifluoracetamid-Bildung bromierter Diphenylamine                                                                    | 271        |
| 6.6.1.1.    | Darstellung von <i>N,N</i> -Bis(4-Bromphenyl)acetamid 184b                                                                          | 272        |
| 6.6.1.2.    | Darstellung von <i>N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>N</i> -phenylacetamid 184a                                                             | 272        |

|             |                                                                                                                                            |            |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.6.1.3.    | Darstellung von <i>N,N</i> -Bis(4-Bromphenyl)-2,2,2-trifluoracetamid 184c                                                                  | 273        |
| 6.6.2.      | Darstellung von Kalium(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyltrifluorborat 187                                                               | 274        |
| 6.6.3.      | sp <sup>2</sup> -sp <sup>3</sup> -Kreuzkupplungsreaktionen zur Alkylierung halogenerter Diphenylamin-Derivate                              | 275        |
| 6.6.3.1.    | Darstellung von <i>N,N</i> -Bis(4-(5-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)pentyl)phenyl)-acetamid 183c (NEGHISHI-Kreuzkupplung)                    | 275        |
| 6.6.3.2.    | Darstellung von <i>N,N</i> -Bis(4-(5-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)-2,2,2-trifluoracetamid 183d (SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung) | 276        |
| 6.6.3.3.    | Darstellung von <i>N</i> -(4-(6-((3-Ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)- <i>N</i> -phenylacetamid 183b (SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung)   | 277        |
| 6.6.3.4.    | Darstellung von 4-(6-((3-Ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)- <i>N</i> -phenylanilin 189a (SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung)                       | 278        |
| 6.6.3.5.    | Darstellung von Bis(4-(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)amin 189b (SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung)                                | 279        |
| 6.6.4.      | BUCHWALD-HARTWIG Kreuzkupplungs-Reaktionen zur Darstellung von Bis-DPA-substituierten MIFs 182                                             | 280        |
| 6.6.4.2.    | Darstellung von DPA-MIF-Referenz 182a                                                                                                      | 280        |
| 6.6.4.3.    | Darstellung von G4-DPA-MIF 182b                                                                                                            | 281        |
| 6.6.4.4.    | Darstellung von G5-DPA-MIF 182c                                                                                                            | 282        |
| 6.6.4.5.    | Darstellung von G6-DPA-MIF 182d                                                                                                            | 283        |
| 6.6.4.6.    | Darstellung von 2L6-DPA-MIF 182e                                                                                                           | 285        |
| 6.6.4.7.    | Darstellung von 4L6-DPA-MIF 182g                                                                                                           | 287        |
| 6.6.4.8.    | Darstellung von 2L6-G6-DPA-MIF 182f                                                                                                        | 288        |
| 6.6.4.9.    | Darstellung von 4L6-G6-DPA-MIF 182h                                                                                                        | 290        |
| <b>6.7.</b> | <b>Synthese von vernetzbaren Donor-Akzeptor-Derivaten auf MIF-Basis.....</b>                                                               | <b>291</b> |
| 6.7.1.      | Darstellung von 5-Brom-2-iodbenzoesäure 199                                                                                                | 291        |
| 6.7.2.      | Darstellung von 5-Brom-2-iodbenzoesäuremethylester 198                                                                                     | 292        |
| 6.7.3.      | Alkylierung von 2-Bromfluoren 174                                                                                                          | 292        |
| 6.7.3.1.    | Darstellung von 2-Brom-12,12'-dibutyl-fluoren 201a                                                                                         | 292        |
| 6.7.3.2.    | Darstellung von 2-Brom-12,12'-dioctyl-fluoren 201b                                                                                         | 293        |
| 6.7.4.      | Darstellung von 5-Brom-2-(9,9'-dialkyl)-fluoren-2-yl)benzoesäuremethylestern 196                                                           | 294        |
| 6.7.4.1.    | Darstellung von 5-Brom-2-(12,12'-dibutyl)fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester 196a                                                          | 294        |
| 6.7.4.2.    | Darstellung von 5-Brom-2-(12,12'-dioctyl)fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester 196b                                                          | 295        |
| 6.7.5.      | Darstellung von 10-Brom-6,6'-dialkyl-12,12'-bis(4-( <i>tert.</i> -butyl)phenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluorenen 194            | 296        |
| 6.7.5.1.    | Darstellung von Butyl-MIF-Bromid 194a                                                                                                      | 296        |
| 6.7.5.2.    | Darstellung von Octyl-MIF-Bromid 194b                                                                                                      | 297        |

|             |                                                                                                                                      |            |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.7.6.      | Darstellung von 12-(19,19'-Dialkyl-9,9'-bis(4-( <i>tert.</i> -butyl)phenyl)-9,19-dihydroindenofluorenyl)-boronsäurepinakolestern 193 | 299        |
| 6.7.6.1.    | Darstellung von Butyl-MIF-Boronsäurepinakolester 193a                                                                                | 299        |
| 6.7.6.2.    | Darstellung von Octyl-MIF-Boronsäurepinakolester 193b                                                                                | 300        |
| 6.7.7.      | Darstellung von Donor-Akzeptor-Donor Derivaten über eine doppelte SUZUKI-MIYAJIMA-Kupplung                                           | 301        |
| 6.8.1.1     | Darstellung von MIF-Anthracen-MIF 192a                                                                                               | 302        |
| 6.7.7.2.    | Darstellung von MIF-Chinoxalin-MIF 192b                                                                                              | 303        |
| 6.7.7.3.    | Darstellung von MIF-Benzothiadiazol-MIF 192c                                                                                         | 304        |
| 6.7.8.      | Darstellung von Indenofluoren-Akzeptor-Indenofluoren Derivaten über eine doppelte Kreuzkupplungsreaktion unter C-H-Aktivierung       | 305        |
| 6.7.8.1.    | Darstellung von MIF-DCBT-MIF 192d                                                                                                    | 305        |
| 6.7.9.      | Bromierung von Indenofluoren-Akzeptor-Indenofluoren Derivaten                                                                        | 306        |
| 6.7.9.1.    | Darstellung von MIF-Anthracen-MIF-Dibromid 191a                                                                                      | 306        |
| 6.7.9.2.    | Darstellung von MIF-Chinoxalin-MIF-Dibromid 191b                                                                                     | 307        |
| 6.7.9.3.    | Darstellung von MIF-Benzothiadiazol-MIF-Dibromid 191c                                                                                | 308        |
| 6.7.9.4.    | Darstellung von MIF-DCBT-MIF-Dibromid 191d                                                                                           | 309        |
| 6.7.10.     | Alkylierung von Donor-Akzeptor-Donor-Dibromiden über eine doppelte SUZUKI-MIYAJIMA-Kreuzkupplungsreaktion                            | 310        |
| 6.7.10.1.   | Darstellung von MIF-Blau 190a                                                                                                        | 310        |
| 6.7.10.2.   | Darstellung von MIF-Grün 190b                                                                                                        | 311        |
| 6.7.10.3.   | Darstellung von MIF-Gelb 190c                                                                                                        | 312        |
| 6.7.10.4.   | Darstellung von MIF-Orange2 190d                                                                                                     | 313        |
| 6.7.11.     | Doppelte BUCHWALD-HARTWIG Kreuzkupplungsreaktionen an Indenofluoren-Akzeptor-Indenofluoren Derivaten                                 | 314        |
| 6.7.11.1.   | Darstellung von MIF-Orange1 203                                                                                                      | 315        |
| 6.7.11.2.   | Darstellung von MIF-Rot 204                                                                                                          | 316        |
| 6.7.12.     | Darstellung von 4-Brom-7-(6-hexyloxymethyl-3-ethyloxetan)benzo-[2,1,3]thiadiazol 205                                                 | 317        |
| 6.7.13.     | Darstellung von Bis-BTD-MIF 206                                                                                                      | 318        |
| <b>6.8.</b> | <b>Synthese eines vernetzbaren TADF-Emitters .....</b>                                                                               | <b>319</b> |
| 6.8.1.      | Darstellung von <i>N</i> -Phenylanthranilsäuremethylester 215                                                                        | 319        |
| 6.8.2.      | Darstellung von 2-(2-Phenylamino)phenyl)propan-2-ol 214                                                                              | 319        |
| 6.8.3.      | Darstellung von 9,9-Dimethylacridan 213                                                                                              | 320        |
| 6.8.4.      | Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dimethylacridan 212                                                                                   | 321        |
| 6.8.5.      | Darstellung von 2,7-Bis(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)-9,9-dimethylacridan 208                                                | 321        |
| 6.8.6.      | Darstellung von 4,4'-Dibromdiphenylsulfid 210                                                                                        | 322        |
| 6.8.7.      | Darstellung von 4,4'-Dibromdiphenylsulfon 209                                                                                        | 323        |
| 6.8.8.      | Darstellung von DMAC-DPS-x4 207                                                                                                      | 324        |

---

|             |                                                                                                                                                                                                  |            |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>7.</b>   | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                                                                                                                                      | <b>325</b> |
| <b>8.</b>   | <b>Anhang</b>                                                                                                                                                                                    | <b>336</b> |
| <b>8.1.</b> | <b>Röntgenstrukturanalyse.....</b>                                                                                                                                                               | <b>336</b> |
| 8.1.1.      | 6,6',12,12'-Tetramethyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren 161a                                                                                                                           | 336        |
| 8.1.2.      | 6,6',12,12'-Tetraethyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren 161b                                                                                                                            | 337        |
| 8.1.3.      | 6,6',12,12'-Tetrahexyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren 161c                                                                                                                            | 338        |
| 8.1.4.      | 6,6',12,12'-Tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren 161d                                                                                                                            | 339        |
| 8.1.5.      | 6,6',12,12'-Tetra(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren 162a                                                                                                   | 340        |
| 8.1.6.      | 6,6'-Bis(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-12,12'-dimethyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren 164a                                                                                            | 341        |
| 8.1.7.      | 6,6'-Bis(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-12,12'-diethyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren 164c                                                                                             | 341        |
| 8.1.8.      | 6,6'-Bis(4- <i>tert.</i> -butylphenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren 165                                                                                                             | 343        |
| 8.1.9.      | 6,6'-Dibutyl-12,12'-bis(4-( <i>tert.</i> -butyl)phenyl)-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> ,N <sup>10</sup> ,N <sup>10</sup> -tetraphenyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren-4,10-diamin 182a | 344        |

---

## Abbildungsverzeichnis

---

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1.1:    | Anwendungsbeispiele organischer Licht-emittierender Dioden (Quellen: BMWGroup, LG Display, Samsung).....                                                                                                                                                                                                                                              | 1  |
| Abbildung 2.1.1:  | Illustration des einschichtigen Aufbaus einer organischen, Licht-emittierenden Diode.....                                                                                                                                                                                                                                                             | 3  |
| Abbildung 2.1.2:  | Schematische Darstellung von Elektrolumineszenzprozessen (A: Fluoreszenz in organischen Molekülen, B: Phosphoreszenz in Triplett emittierern, C: Thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz, ISC: <i>intersystem crossing</i> , RISC: <i>reversed intersystem crossing</i> , IQE: <i>internal quantum efficiency</i> ).....                         | 8  |
| Abbildung 2.2.1:  | Illustration des mehrschichtigen Aufbaus einer OLED.....                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 11 |
| Abbildung 2.2.2:  | Beispiele verschiedener Injektionsmaterialien (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen-Polystyrolsulfonat <b>1</b> , Poly(4,4'-dimethoxybithiophen) <b>2</b> , Polyanilin <b>3</b> ).....                                                                                                                                                                      | 13 |
| Abbildung 2.2.3:  | Übersicht über einige exemplarisch ausgewählte Elektronentransportmaterialien.....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 14 |
| Abbildung 2.2.4:  | Übersicht über einige exemplarisch ausgewählte Lochtransportmaterialien.....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 15 |
| Abbildung 2.2.5:  | Polymorphismen einer Anthracen-basierten Verbindung <b>21</b> . Flächen-zu-Flächen-Kontakte führen zur Excimeremission bei 515 nm ( <b>A</b> , links). Flächen-zu-Kante-Kontakte führen zur stabilen Anthracen-Emission bei 424 nm ( <b>B</b> , rechts) (reproduziert nach ZHANG <i>et al.</i> <sup>[60]</sup> ). ....                                | 19 |
| Abbildung 2.2.6:  | Beispiele thermisch und morphologisch stabiler Emittiermaterialien auf Anthracen- <b>22</b> und Fluoren-Basis <b>23</b> .....                                                                                                                                                                                                                         | 20 |
| Abbildung 2.2.7:  | Schematische Darstellung der Repulsions-induzierten Torsion in substituierten Poly( <i>para</i> -Phenylenen) <b>24</b> und der heraus entwickelten Polymerklassen der Poly( <i>para</i> -Phenylenvinylene) <b>25</b> (PPV) und „ <i>ladder-type</i> “ Poly( <i>para</i> -Phenylene) <b>26</b> (LPPP).....                                             | 21 |
| Abbildung 2.2.8:  | Abbildung eines Polyfluorens <b>27</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 23 |
| Abbildung 2.2.9:  | Beispiele dendritischer Seitenkettenfunktionalisierungen von Polyfluorenen <b>35</b> und <b>36</b> nach SETAYESH <i>et al.</i> <sup>[117]</sup> .....                                                                                                                                                                                                 | 26 |
| Abbildung 2.2.10: | Beispiele zweier homoleptischer Triplett emittier-Systeme auf Iridium-Basis (links: Ir(ppy) <sub>3</sub> <b>68</b> nach BALDO <i>et al.</i> <sup>[18]</sup> , rechts: <i>fac</i> -Ir(mpim) <sub>3</sub> <b>70</b> nach UDAGAWA <i>et al.</i> <sup>[161]</sup> , Matrixmaterialien CBP: 4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl <b>69</b> und <b>71</b> )..... | 37 |
| Abbildung 2.2.11: | Carbazol-basierte TADF-Emittermoleküle <b>72</b> nach ADACHI <i>et al.</i> unter Abgabe der jeweiligen Emissionswellenlänge. <sup>[27]</sup> .....                                                                                                                                                                                                    | 39 |
| Abbildung 2.3.1:  | Methoden zur Herstellung von Molekülschichtstapeln und mögliche Grenzschichtphänomene.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 42 |
| Abbildung 2.3.2:  | Beispiele verschiedener Materialien für die Darstellung von Molekülschichtstapeln unter Verwendung orthogonaler Lösungsmittel.....                                                                                                                                                                                                                    | 45 |
| Abbildung 2.3.3:  | Verwendete Makromoleküle zur Darstellung von Filmen vernetzter Polymermischungen nach BOZANO <i>et al.</i> <sup>[188]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                     | 53 |
| Abbildung 2.3.4:  | Beispiele von PAGs nach CRIVELLO <i>et al.</i> (links: Diaryliodoniumsalz <b>131</b> , rechts: Triarylsulfoniumsalz <b>132</b> ). <sup>[195, 197]</sup> .....                                                                                                                                                                                         | 56 |
| Abbildung 2.3.5:  | Beispiele Oxetan-vernetzbarer Lochtransportmaterialien.....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 58 |
| Abbildung 2.3.6:  | Oxetan-funktionalisierte polymere Emittiermaterialien der Grundfarben blau <b>P1</b> , grün <b>P2</b> und rot <b>P3</b> nach MÜLLER <i>et al.</i> <sup>[204, 205]</sup> .....                                                                                                                                                                         | 59 |
| Abbildung 2.3.7:  | Vernetzbare Materialien des Flüssigphasen-prozessierten DEL-OLED-Aufbaus nach LIAPTIS <i>et al.</i> <sup>[206]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                            | 60 |
| Abbildung 3.1:    | Materialanforderungen an effiziente, vernetzbare Emittiermaterialien.....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 63 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 3.2:    | Strukturelle Variabilität der Dihydroindenofluoren-Leitstruktur (hervorgehoben: Strukturelement des Fluorens).                                                                                                                                                                              | 64  |
| Abbildung 4.1.1:  | Derivate der im Arbeitskreis REGGELIN erschlossenen, thermisch vernetzbaren Fluorene <b>149</b> .                                                                                                                                                                                           | 66  |
| Abbildung 4.1.2:  | <sup>1</sup> H-Kernresonanzspektrum zur Strukturidentifizierung der Zielverbindung 2V-Methyl <b>149a</b> (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz, 300 K).                                                                                                                                              | 71  |
| Abbildung 4.1.3:  | Thermogramme der thermisch vernetzbaren vinylierten Fluorene <b>149</b> (Messungen unter N <sub>2</sub> -Atmosphäre, 10 K/min).                                                                                                                                                             | 73  |
| Abbildung 4.1.4:  | Vergleich der thermischen Eigenschaften der untersuchten vinylierten Fluorene <b>149</b> .                                                                                                                                                                                                  | 74  |
| Abbildung 4.1.5:  | Illustrative Darstellung der thermischen Vernetzung der vinyl-funktionalisierten Fluorene <b>149</b> , sowie der Methodik zur Bestimmung der Lösungsmittelbeständigkeit der vernetzten Filme.                                                                                               | 76  |
| Abbildung 4.1.6:  | Exemplarische Darstellung der Ergebnisse zweier thermischer Vernetzungsversuche des Fluorens 4V-Methyl <b>149b</b> (links: 10 Minuten bei 130°C, 22% Restgehalt; rechts: 10 Minuten bei 180°C, 78% Restgehalt; Toluol-Restsignal bei 300 nm).                                               | 77  |
| Abbildung 4.1.7:  | Oberflächentopographie der thermisch vernetzten Filme <b>149a-c</b> und <b>149f-g</b> (AFM-Aufnahmen im kontaktfreien Modus).                                                                                                                                                               | 79  |
| Abbildung 4.2.1:  | Röntgenstrukturanalyse der vierfach alkylierten Dihydroindenofluorene <b>161a-d</b> (Wasserstoffatome wurden im Sinne der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet, A und B beschreiben zwei unterschiedlich deformierte Moleküle, welche innerhalb einer Elementarzelle beobachtet wurden). | 85  |
| Abbildung 4.2.2:  | Röntgenstrukturanalyse des vierfach arylierten Dihydroindenofluorens tBuPh-IF <b>162a</b> , sowie der gemischt-substituierten Derivate Methyl-MIF <b>164a</b> und Hexyl-MIF <b>164c</b> (Wasserstoffatome wurden im Sinne der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet).                     | 86  |
| Abbildung 4.2.3:  | Packungsverhalten des Methyl-IF <b>161a</b> (orthorhombisch, Raumgruppe <i>Pbca</i> ).                                                                                                                                                                                                      | 86  |
| Abbildung 4.2.4:  | Packungsverhalten des Butyl-IF <b>161b</b> (triklin, Raumgruppe <i>P1</i> ).                                                                                                                                                                                                                | 87  |
| Abbildung 4.2.5:  | Packungsverhalten des Hexyl-IF <b>161c</b> (triklin, Raumgruppe <i>P1</i> ).                                                                                                                                                                                                                | 87  |
| Abbildung 4.2.6:  | Packungsverhalten des Octyl-IF <b>161d</b> (triklin, Raumgruppe <i>P1</i> ).                                                                                                                                                                                                                | 88  |
| Abbildung 4.2.7:  | Packungsverhalten des tBuPh-IF <b>162a</b> , Elementarzelle mit einem Lösungsmittelmolekül (triklin, Raumgruppe <i>P1</i> ).                                                                                                                                                                | 88  |
| Abbildung 4.2.8:  | Packungsverhalten des Methyl-MIF <b>164a</b> (monoklin, Raumgruppe <i>Cc</i> ).                                                                                                                                                                                                             | 89  |
| Abbildung 4.2.9:  | Packungsverhalten des Hexyl-MIF <b>164c</b> , Elementarzelle mit Lösungsmittelmolekülen (trigonal, Raumgruppe <i>R3</i> ).                                                                                                                                                                  | 89  |
| Abbildung 4.2.10: | Übersicht der DSC-Untersuchung (N <sub>2</sub> -Atmosphäre, 10 K/min).                                                                                                                                                                                                                      | 91  |
| Abbildung 4.2.11: | UV(vis)- und Photolumineszenzspektren dünner Filme der Dihydroindenofluoren-Derivate Methyl-IF <b>161a</b> , Butyl-IF <b>161b</b> , tBuPh-IF <b>162a</b> und Butyl-MIF <b>164b</b> .                                                                                                        | 94  |
| Abbildung 4.3.1:  | <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C-HMBC-Kernresonanzspektrum des Hexyl-Oxetan-substituierten MIF-Monomers <b>170e</b> (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz, 300 K).                                                                                                                                    | 100 |
| Abbildung 4.3.2:  | OLED-Demonstrator zum Projektabschluss des BMBF-Projekts „OLED-3D“ (Quelle: Audi).                                                                                                                                                                                                          | 101 |
| Abbildung 4.3.3:  | GPC-Elugramme der polymerisierten Referenz-Polymere <b>178</b> (links: YAMAMOTO-Bedingungen, rechts: SUZUKI-Bedingungen).                                                                                                                                                                   | 103 |
| Abbildung 4.3.4:  | <sup>1</sup> H-Kernresonanzspektrum des Hexyl-Oxetan-substituierten Copolymers <b>180c</b> (500 MHz, THF-d <sub>8</sub> , 300 K). Exemplarische Bestimmung des Einbauverhältnisses des Octyl-substituierten Monomers zu dem Oxetan-funktionalisierten Monomer <b>180c</b> (3:1).            | 105 |
| Abbildung 4.3.5:  | GPC-Elugramme der unter YAMAMOTO-Bedingungen polymerisierten Copolymere <b>180a-c</b> .                                                                                                                                                                                                     | 106 |
| Abbildung 4.3.6:  | GPC-Elugramm des unter YAMAMOTO-Bedingungen polymerisierten Polymers <b>180d</b> .                                                                                                                                                                                                          | 107 |
| Abbildung 4.3.7:  | DSC-Thermogramme der hergestellten Polymere (N <sub>2</sub> -Atmosphäre, 10 K/s, schwarze Dreiecke markieren die schwachen Glasübergänge).                                                                                                                                                  | 109 |



|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 4.3.8:  | Exemplarisches Cyclovoltogramm eines Films des Polymer <b>End-Caped PMIF 180d</b> auf einer Glas-Kohlenstoff-Arbeits Elektrode (0,1 M Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> in ACN (abs.), Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s, auf das Formalpotenzial von Fc/Fc <sup>+</sup> bei 0.4 V kalibriert).                                                                                            | 110 |
| Abbildung 4.3.9:  | UV(vis)- und Photolumineszenzspektren der Polymerlösungen (10 <sup>-6</sup> M in THF, Anregung bei 410 nm).                                                                                                                                                                                                                                                                             | 111 |
| Abbildung 4.3.10: | UV(vis)- und Photolumineszenzspektren der Polymerfilme (Anregung bei 397 nm).                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 111 |
| Abbildung 4.3.11: | Methodik zur Bestimmung der Lösungsmittelbeständigkeit der vernetzten Polymerfilme (links: Illustration der durchgeführten Arbeitsschritte, rechts: exemplarische UV(vis)-Spektren zur Bestimmung des Polymerrestgehalts im Film).                                                                                                                                                      | 113 |
| Abbildung 4.3.12: | Energiediagramm der verwendeten Mehrschichtarchitekturen der hergestellten OLEDs mit PMIF <b>180c</b> Emittlern (xEML = vernetzte Emitterschicht, EML = nicht-vernetzte Emitterschicht).                                                                                                                                                                                                | 116 |
| Abbildung 4.3.13: | LIV-Kurven der hergestellten OLEDs (Pfeile markieren Einschaltspannungen bei 1 cd/m <sup>2</sup> , xEML = vernetzte Emitterschicht, EML = unvernetzte Emitterschicht).                                                                                                                                                                                                                  | 117 |
| Abbildung 4.3.14: | Spannungs-abhängige Elektrolumineszenzspektren der hergestellten OLEDs des Hexyl-Ox PMIF <b>180c</b> (Insert: normierte Photolumineszenz im unvernetzten Film).                                                                                                                                                                                                                         | 118 |
| Abbildung 4.4.1:  | Zielstrukturen und Molekülgestaltung der vernetzbaren DPA-MIF-Derivate <b>182</b> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 123 |
| Abbildung 4.4.2:  | Einkristallröntgenstrukturanalyse des unfunktionalisierten DPA-MIFs <b>182a</b> (triklin, Raumgruppe P1).                                                                                                                                                                                                                                                                               | 127 |
| Abbildung 4.4.3:  | <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopischer Vergleich des Deuterierungsexperiments des Oxetan-Alkylbromids <b>185b</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 K, oben: 500 MHz, unten: 300 MHz).                                                                                                                                                                                                             | 128 |
| Abbildung 4.4.4:  | NMR-Spektren des Oxetan-hexyl-BF <sub>3</sub> K-Salzes <b>187</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 300 K).                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 130 |
| Abbildung 4.4.5:  | Vergleich der Cyclovoltogramme des unsubstituierten Butyl-MIFs <b>164b</b> und des DPA-MIFs <b>182a</b> . Messungen von Lösung der Verbindungen in DCM in oxidativer Richtung (Glas-Kohlenstoff-Arbeits Elektrode, 0,1 M Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> in DCM (abs.), Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s, auf das Formalpotenzial von Fc/Fc <sup>+</sup> in DCM bei 0,46 V kalibriert). | 134 |
| Abbildung 4.4.6:  | Absorptions- (durchgezogene Linien) und Photolumineszenzspektren (gestrichelte Linien) verschiedener DPA-MIF Derivate (rechts: Einfluss des Substitutionsmusters auf die elektronischen Eigenschaften der DPA-MIFs (Messung in THF); links: Absorption und Photolumineszenz der unfunktionalisierten DPA-MIF Referenzverbindung <b>182a</b> im Film (Anregung bei 380 nm)).             | 135 |
| Abbildung 4.4.7:  | Photolumineszenzspektren der DPA-MIF-Derivate <b>182</b> im Film (Anregung bei 390 nm).                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 137 |
| Abbildung 4.4.8:  | Thermogravimetrische Untersuchung der hergestellten DPA-MIF Derivate <b>182</b> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 139 |
| Abbildung 4.4.9:  | Gegenüberstellung der Glasübergangs- und Zersetzungstemperaturen T <sub>g</sub> und T <sub>d</sub> <sup>95</sup> der hergestellten DPA-MIF Derivate <b>182</b> (DSC und TGA unter N <sub>2</sub> -Atmosphäre mit 10 K/min, T <sub>d</sub> <sup>95</sup> entspricht der Temperatur bei 5%igem Massenverlust).                                                                            | 141 |
| Abbildung 4.4.10: | Topographien vernetzter DPA-MIF-Filme unter Verwendung von 50 wt% der Photosäure OPPI (auf Glasträgern, oben: AFM-Aufnahmen 10 μm x 10 μm im kontaktfreien Modus; unten: optische Mikroskopie 100 μm x 100 μm mit optischen Artefakten, welche ausschließlich im linken Bild weiß markiert sind, jedoch in jedem weiteren Bild zu finden sind).                                         | 143 |
| Abbildung 4.4.11: | Schematischer Mehrschichtaufbau der hergestellten Dioden unter Verwendung von G6-DPA-MIF <b>182d</b> und 4L6-G6-DPA-MIF <b>182h</b> als EML.                                                                                                                                                                                                                                            | 147 |
| Abbildung 4.4.12: | Strom-Spannung-Leuchtdichte-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung des G6-DPA-MIFs <b>182d</b> und 4L6-G6-DPA-MIFs <b>182h</b> als Emittermaterial.                                                                                                                                                                                                             | 148 |
| Abbildung 4.4.13: | Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung des G6-DPA-MIFs <b>182d</b> als Emittermaterial (Insert: normierte Photolumineszenz im unvernetzten Film).                                                                                                                                                                | 149 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 4.4.14: | Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung des 4L6-G6-DPA-MIFs <b>182h</b> als Emittiermaterial (Insert: normierte Photolumineszenz im unvernetzten Film)..                                                              | 150 |
| Abbildung 4.4.15: | Konfigurationen der OLED-Schichtstapel unter Verwendung verschiedener Lochtransportmaterialien.                                                                                                                                                                                             | 152 |
| Abbildung 4.4.16: | OLED-Charakteristiken der hergestellten Bauteile unter Einsatz der verschiedenen Lochtransportsysteme.                                                                                                                                                                                      | 152 |
| Abbildung 4.5.1:  | $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum des MIFs <b>193b</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K).                                                                                                                                                                                 | 163 |
| Abbildung 4.5.2:  | Übersicht der cyclovoltammetrisch ermittelten Grenzorbitallagen der RGB-MIFs.                                                                                                                                                                                                               | 168 |
| Abbildung 4.5.3:  | Solvatochromie der Absorption der Donor-Akzeptor-Derivate (Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln und im Film, die Absorptionswellenlängenmaxima der niederenergetischen Banden sind in den Inserts angegeben).                                                                | 170 |
| Abbildung 4.5.4:  | Solvatochrome Emission der Donor-Akzeptor Derivate (Photolumineszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln und im Film, die Emissionswellenlängenmaxima sind in den Inserts angegeben).                                                                                                   | 172 |
| Abbildung 4.5.5:  | LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA-Formalismus zur Beschreibung des solvatochromen Emissionsverhaltens der Donor-Akzeptor-Derivate. Auftragung der jeweiligen Polarisierbarkeit des Lösungsmittels $\Delta f$ gegen die gemessenen STOKES-Verschiebungen $\Delta \nu$ in verschiedenen Lösungsmitteln. | 177 |
| Abbildung 4.5.6:  | Hergestellte OLED-Schichtstapel unter Verwendung der Emittiermaterialien MIF-Blau <b>190a</b> , MIF-Gelb <b>190c</b> und MIF-Orange2 <b>190d</b> .                                                                                                                                          | 184 |
| Abbildung 4.5.7:  | LIV-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Blau <b>190a</b> als Emittiermaterial (Einschaltspannungen mit schwarzen Pfeilen markiert).                                                                                                                      | 185 |
| Abbildung 4.5.8:  | Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Blau <b>190a</b> als Emittiermaterial (Insert: Photolumineszenz im unvernetzten Film).                                                                                | 186 |
| Abbildung 4.5.9:  | LIV-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Gelb <b>190c</b> als Emittiermaterial (Einschaltspannungen mit farblichen Pfeilen markiert).                                                                                                                     | 187 |
| Abbildung 4.5.10: | Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Gelb <b>190c</b> als Emittiermaterial (Insert: Photolumineszenz des unvernetzten Films).                                                                              | 188 |
| Abbildung 4.5.11: | LIV-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Orange2 <b>190d</b> als Emittiermaterial.                                                                                                                                                                        | 189 |
| Abbildung 4.5.12: | Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Orange2 <b>190d</b> als Emittiermaterial (Insert: Photolumineszenz des unvernetzten Films).                                                                           | 190 |
| Abbildung 4.6.1:  | TADF-Emittiermolekül DMAC-DPS <b>75</b> nach ZHANG <i>et al.</i> <sup>[163]</sup>                                                                                                                                                                                                           | 195 |
| Abbildung 4.6.2:  | Zeitaufgelöste Photolumineszenz am Beispiel eines dünnen Films des unvernetzten Emittiers DMAC-DPS-x4 <b>207</b> bei 295 K und 77 K (Anregung bei 355 nm)                                                                                                                                   | 199 |
| Abbildung 4.6.3:  | Hergestellte OLED-Schichtstapel unter Verwendung des Emittiermaterials DMAC-DPS-x4 <b>207</b> (Emittiergrenzorbitale in Anlehnung an die Literatur <sup>[163]</sup> ).                                                                                                                      | 202 |
| Abbildung 4.6.4:  | LIV-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von DMAC-DPS-x4 <b>207</b> als Emittiermaterial.                                                                                                                                                                         | 203 |
| Abbildung 4.6.5:  | Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von DMAC-DPS-x4 <b>207</b> als Emittiermaterial.                                                                                                                              | 204 |
| Abbildung 5.1.1:  | In dieser Arbeit hergestellte Dihydroindenofluorene unterschiedlichem Substitutionsmusters.                                                                                                                                                                                                 | 209 |
| Abbildung 5.1.2:  | Photolumineszenz toluolischer Lösungen der hergestellten, vernetzbaren Donor-Akzeptor-Derivate.                                                                                                                                                                                             | 217 |
| Abbildung 5.2.1:  | Beispiel der gemeinsamen Vernetzung zweier MIF-basierter Donor-Akzeptor-Derivate.                                                                                                                                                                                                           | 223 |

---

## Verzeichnis der Schemata

---

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Schema 2.2.1:  | Möglicher Defektbildungsweg in Materialien auf Arylaminbasis. Nachgewiesene Nebenprodukte des Lochtransportmaterials $\alpha$ -NPD <b>10</b> , sowie ein von KONDAKOV <i>et al.</i> postulierter Reaktionspfad zur Bildung von Defekten, welche die Bauteileffizienz mindern. <sup>[55]</sup> ..... | 16 |
| Schema 2.2.2:  | Reaktionssequenz zur Darstellung von LPPPs. <sup>[79]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                   | 22 |
| Schema 2.2.3:  | Darstellungsmethoden von Polyfluorenen <b>27</b> (MX = Organometallhalogenid). ....                                                                                                                                                                                                                 | 24 |
| Schema 2.2.4:  | Ketodefekt-Bildung in fluorenyl-haltigen Polymeren nach BRÉDAS, ZOJER und LIST <i>et al.</i> . <sup>[123]</sup> .....                                                                                                                                                                               | 28 |
| Schema 2.2.5:  | Synthese des Dihydroindenofluorens <b>46</b> nach DEUSCHEL und CHARDONNENS. <sup>[131, 133]</sup> .....                                                                                                                                                                                             | 30 |
| Schema 2.2.6:  | Synthese der tetraalkylierten Poly(dihydroindenofluorene) <b>28</b> nach SETAYESH <i>et al.</i> . <sup>[129]</sup> .....                                                                                                                                                                            | 30 |
| Schema 2.2.7:  | Synthese von Poly(6,6',12,12'-Tetraaryl)-6,12-dihydroindenofluorenen <b>55</b> nach JACOB <i>et al.</i> . <sup>[134]</sup> .....                                                                                                                                                                    | 31 |
| Schema 2.2.8:  | Syntheseroute zur Darstellung Dispirofluoren-substituierter Dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluorene <b>61</b> nach PORIEL <i>et al.</i> . <sup>[140]</sup> .....                                                                                                                                      | 33 |
| Schema 2.2.9:  | Reaktionssequenz zur Darstellung des Donor-Akzeptor-substituierten DA-DSF-IF <b>67</b> NACH PORIEL <i>et al.</i> . <sup>[143]</sup> .....                                                                                                                                                           | 34 |
| Schema 2.2.10: | Darstellung des TADF-Emittermoleküls DMAC-DPS <b>75</b> nach ZHANG <i>et al.</i> . <sup>[163]</sup> .....                                                                                                                                                                                           | 40 |
| Schema 2.3.1:  | Beispiel einer Präpolymer-basierten Synthesestrategie zur Darstellung unlöslicher PPV-Filme. <sup>[176]</sup> .....                                                                                                                                                                                 | 47 |
| Schema 2.3.2:  | Beispiel der Bildung eines gut löslichen Pentacen-Addukts <b>86</b> , welches nach der Flüssigphasen-Prozessierung thermisch in das ursprüngliche und unlösliche Pentacen-Molekül <b>84</b> überführt werden kann. <sup>[177]</sup> .....                                                           | 47 |
| Schema 2.3.3:  | Beispiel der Bildung eines schlechtlöslichen Polythiophen-Films durch Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines Carbonsäureesters. <sup>[178, 179]</sup> .....                                                                                                         | 48 |
| Schema 2.3.4:  | Beispiel der Bildung eines schlechtlöslichen Polythiophen-Films durch die Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines Carbonats (CDI = Carbonyldiimidazol). <sup>[180]</sup> .....                                                                                       | 48 |
| Schema 2.3.5:  | Beispiel der Löslichkeitsmodulation eines Polyfluorens <b>99</b> durch die photolytische Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines <i>o</i> -Nitrophenethyls. <sup>[181]</sup> .....                                                                                   | 49 |
| Schema 2.3.6:  | Beispiel der Löslichkeitsmodulation eines Polyfluorens <b>106</b> , durch die photolytische Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines <i>o</i> -Hydroxycinnamats. <sup>[182]</sup> .....                                                                               | 50 |
| Schema 2.3.7:  | Beispiele dimerisierbarer Vernetzungsfunktionen in organischen Halbleitermolekülen. Trifluorvinylether <b>108</b> (oben), Benzocyclobutane <b>110</b> (mitte) und Cinnamate <b>112</b> (unten). ....                                                                                                | 52 |
| Schema 2.3.8:  | Darstellung und Vernetzung Endgruppen-funktionalisierter Polyfluorene <b>115</b> nach KLÄRNER <i>et al.</i> . <sup>[187]</sup> .....                                                                                                                                                                | 53 |
| Schema 2.3.9:  | Beispiel eines vinylisch vernetzbaren Lochtransportmaterials <b>125</b> nach CHENG <i>et al.</i> . <sup>[189]</sup> .....                                                                                                                                                                           | 54 |
| Schema 2.3.10: | Mechanismus einer kationischen, ringöffnenden Polymerisation am Beispiel eines Brønstedtsäure-aktivierten Oxetans <b>127</b> . ....                                                                                                                                                                 | 55 |
| Schema 2.3.11: | Mechanistische Untersuchung der Photosäure-aktivierten Oxetan-Vernetzung (reproduziert nach MEERHOLZ <i>et al.</i> . <sup>[198]</sup> ). ....                                                                                                                                                       | 56 |
| Schema 4.1.1:  | Retrosynthese der darzustellenden Zielverbindungen <b>149</b> . ....                                                                                                                                                                                                                                | 68 |
| Schema 4.1.2:  | Reaktionssequenz zur Darstellung der mono-bromierten Diphenylamin-Komponente <b>152a</b> . ....                                                                                                                                                                                                     | 69 |

|               |                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Schema 4.1.3: | Darstellung der dibromierten Diphenylamin-Komponenten <b>152b</b> nach ISHOW <i>et al.</i> <sup>[214]</sup> .....                                                                                                                                            | 70  |
| Schema 4.1.4: | Darstellung der Zielverbindung <b>149</b> über eine SUZUKI-MIYAJURA-Kreuzkupplung mit dem Vinyl-BF <sub>3</sub> K-Salz. ....                                                                                                                                 | 71  |
| Schema 4.2.1: | Retrosynthese der symmetrisch- und asymmetrisch-aufgebauten Dihydroindenofluorene <b>161</b> , <b>162</b> und <b>164</b> . ....                                                                                                                              | 82  |
| Schema 4.2.2: | Reaktionssequenz zur Darstellung des 2,5-Dibromterephthalsäuremethylesters <b>49</b> ausgehend von 2,5-Dibrom- <i>p</i> -xylyl <b>166</b> nach TOUR <i>et al.</i> <sup>[223]</sup> .....                                                                     | 82  |
| Schema 4.2.3: | Reaktionssequenz zur Darstellung der symmetrisch-substituierten Dihydroindenofluorene <b>161a-d</b> und <b>162a</b> .....                                                                                                                                    | 83  |
| Schema 4.2.4: | Reaktionen zur Darstellung der alkylierten, gemischt-substituierten Dihydroindenofluoren-Derivate <b>164</b> . ....                                                                                                                                          | 84  |
| Schema 4.3.1: | Zielstruktur der vernetzbaren MIF-Monomere <b>170c-e</b> mit retrosynthetischer Zerlegung. ....                                                                                                                                                              | 97  |
| Schema 4.3.2: | Reaktionssequenz zur Darstellung der MIF-Monomer-Derivate <b>170</b> (Einkristallstrukturanalyse <b>165</b> , triklin P1). ....                                                                                                                              | 99  |
| Schema 4.3.3: | Darstellung der Referenz Homopolymere unter YAMAMOTO- (links) und SUZUKI-Bedingungen (rechts).....                                                                                                                                                           | 102 |
| Schema 4.4.1: | Retrosynthetische Analyse der DPA-MIF-Derivate <b>182</b> . ....                                                                                                                                                                                             | 125 |
| Schema 4.4.2: | Reaktionssequenz zur Darstellung der geminal quervernetzbaaren Bis-DPA-MIFs <b>182a-d</b> . ....                                                                                                                                                             | 126 |
| Schema 4.4.3: | Metallierungs-Deuterierungs-Sequenz des Oxetan-Alkylbromids <b>185</b> . ....                                                                                                                                                                                | 127 |
| Schema 4.4.4: | Reaktionssequenz zur Darstellung des Acetyl-geschützten Dibrom-diphenylamins <b>183c</b> . ....                                                                                                                                                              | 128 |
| Schema 4.4.5: | Versuche zur Darstellung des Oxetan-funktionalisierten Alkyl-BF <sub>3</sub> K Salzes <b>187</b> . ....                                                                                                                                                      | 129 |
| Schema 4.4.6: | Reaktionssequenzen zur Darstellung der Diphenylamin-Kupplungskomponenten <b>183</b> und <b>189</b> . ....                                                                                                                                                    | 131 |
| Schema 4.4.7: | Übersicht synthetischer Zugangswege zu lateral vernetzbaren DPA-MIFs <b>182g</b> und <b>182i</b> .....                                                                                                                                                       | 133 |
| Schema 4.5.1: | Retrosynthetische Zerlegung der vernetzbaren Donor-Akzeptor-Donor-Derivate <b>190</b> .....                                                                                                                                                                  | 159 |
| Schema 4.5.2: | Vorgeschlagener mechanistischer Verlauf der direkten Arylierung von Bisnitril-substituierten Benzothiadiazolen mit Dihydroindenofluoren-Halogeniden in Anlehnung an die mechanistischen Untersuchungen nach FAGNOU <i>et al.</i> <sup>[276, 278]</sup> ..... | 160 |
| Schema 4.5.3: | Retrosynthetische Zerlegung der mono-funktionalisierten MIF-Komponenten <b>193</b> und <b>194</b> .....                                                                                                                                                      | 161 |
| Schema 4.5.4: | Reaktionssequenz zur Darstellung des 5-Brom-2-iodbenzoesäuremethylesters <b>198</b> . ....                                                                                                                                                                   | 161 |
| Schema 4.5.5: | Reaktionssequenz zur Darstellung der MIF-Komponenten <b>193</b> und <b>194</b> . ....                                                                                                                                                                        | 162 |
| Schema 4.5.6: | Reaktionssequenzen zur Darstellung der MIF-Akzeptor-MIF-Dibromide <b>191</b> .....                                                                                                                                                                           | 164 |
| Schema 4.5.7: | Darstellung von Derivaten mit erhöhter Donor-Stärke. ....                                                                                                                                                                                                    | 166 |
| Schema 4.5.8: | Reaktionssequenz zur Darstellung des Akzeptor-Donor-Akzeptor Derivats Bis-BTD-MIF <b>206</b> . ....                                                                                                                                                          | 166 |
| Schema 4.6.1: | Retrosynthese des vernetzbaren TADF-Emitters DMAC-DPS-x4 <b>207</b> . ....                                                                                                                                                                                   | 196 |
| Schema 4.6.2: | Reaktionssequenz zur Darstellung der dibromierten Diphenylsulfon-Komponente <b>211</b> . ....                                                                                                                                                                | 197 |
| Schema 4.6.3: | Reaktionssequenz zur Darstellung der vernetzbaren Acridan-Komponente <b>208</b> (DEM = Diethoxymethan, PTT = Phenyltrimethylammoniumtribromid).....                                                                                                          | 197 |
| Schema 4.6.4: | BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion zur Darstellung des vernetzbaren Emittermoleküls DMAC-DPA-x4 <b>207</b> . ....                                                                                                                                                     | 198 |
| Schema 5.1.1: | Reaktionssequenz zur Darstellung der thermisch vernetzbaren Fluorene <b>149</b> . ....                                                                                                                                                                       | 208 |
| Schema 5.1.2: | Reaktionssequenz zur Herstellung der vernetzbaren Monomere <b>170</b> , welche ihre Anwendung im BMBF-Projekt „OLED-3D“ (Fotos: Audi), sowie in der Darstellung vernetzbarer PMIFs <b>180</b> fanden.....                                                    | 211 |
| Schema 5.1.3: | Erarbeitete Reaktionssequenz der Darstellung von oxetanfunktionalisierten Diphenylaminen <b>189</b> . ....                                                                                                                                                   | 213 |

---

|               |                                                                                                                           |     |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Schema 5.1.4: | Synthese der DPA-MIF-Derivate <b>182</b> .....                                                                            | 213 |
| Schema 5.1.5: | Entwickelte Reaktionssequenz zur Darstellung von vernetzbaren, MIF-basierten Donor-Akzeptor-Verbindungen <b>190</b> ..... | 216 |
| Schema 5.1.6: | Reaktionssequenz zur Darstellung des vernetzbaren TADF-Emitters DMAC-DPS-x4 <b>207</b> .....                              | 220 |
| Schema 5.2.1: | Mögliche Reaktionssequenz zu weiteren vernetzbaren DMAC-DPS-Derivaten <b>221</b> und <b>222</b> .....                     | 224 |

---

## Tabellenverzeichnis

---

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 4.1.1: | Reaktionssequenz zur Darstellung der alkylierten Fluorene <b>153</b> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 69  |
| Tabelle 4.1.2: | Darstellung der bromierten Vorläuferverbindungen <b>151</b> über eine doppelte ULLMANN-Kreuzkupplungsreaktion.                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 70  |
| Tabelle 4.1.3: | Übersicht der Vernetzungsversuche der vinylierten Fluorene <b>149</b> unter Laboratmosphäre ([a] Entnetzung der Substratoberfläche beim Erwärmen).                                                                                                                                                                                                                                              | 78  |
| Tabelle 4.3.1: | Zusammenfassung der Polymerisations-Ergebnisse (PS= Polystyrol-Standard, LS = statistische Lichtstreuung, *) Abweichung auf Grund unterschiedlicher Auswertungsgrenzen, P <sub>n</sub> = mittlerer Polymerisationsgrad).                                                                                                                                                                        | 104 |
| Tabelle 4.3.2: | Copolymerisation der MIF-Monomere <b>170b</b> und <b>170c-e</b> unter YAMAMOTO-Bedingungen zur Darstellung vernetzbarer PMIFs <b>180a-c</b> .                                                                                                                                                                                                                                                   | 105 |
| Tabelle 4.3.3: | Endgruppenfunktionalisierung zur Darstellung eines vernetzbaren PMIFs <b>180d</b> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 106 |
| Tabelle 4.3.4: | Zusammenfassung des mittels ICP-MS bestimmten Nickelrestgehalts der hergestellten Polymere.                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 108 |
| Tabelle 4.3.5: | Cyclovoltammetrische Bestimmung der Grenzorbitallagen sowie der elektrischen Bandlücke.                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 110 |
| Tabelle 4.3.6: | Ermittlung geeigneter Vernetzungsbedingungen unter Verwendung der Photosäure OPPI <b>131</b> (N <sub>2</sub> -Atmosphäre, [a] Bestimmung der Lösungsmittelresistenz durch profilometrische Messung der absoluten Schichtdicke vor und nach dem Spülen der Filme nach der Vernetzung, [b] Intensität der Photolumineszenz des unvernetzten Films wurde nicht vollständig erreicht).              | 114 |
| Tabelle 4.3.7: | Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung von Polymer <b>180</b> als Emittermaterial ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/QUPD(20nm)/OTPD(10nm)/Konfigurationsvariante/CsF(3,5nm)/Al(100nm), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m <sup>2</sup> ).                                                                                                                                    | 119 |
| Tabelle 4.4.1: | Darstellung lateral vernetzbarer DPA-MIF-Derivate <b>182</b> (DPA = Diphenylamin-Komponente).                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 133 |
| Tabelle 4.4.2: | Zusammenfassung der optoelektrischen Eigenschaften des DPA-MIFs <b>182a</b> im Vergleich zum unfunktionalisierten Butyl-MIF <b>164b</b> ([a] aus dem Onset-Punkt des ersten Oxidationssignals der CV bestimmt (DCM Lösung), [b] durch Abzug der optischen Bandlücke von der HOMO-Energielage erhalten, [c] aus der Absorptionskante ermittelt).                                                 | 135 |
| Tabelle 4.4.3: | Ermittlung der Lösungsmittelbeständigkeit der DPA-MIFs <b>182b-h</b> unter Verwendung von 50 wt% der Photosäure OPPI unter Labor-Atmosphäre ([a] Bestimmung der Lösungsmittelresistenz durch Vergleich der UV(vis)-Intensitäten vor und nach dem Spülen der vernetzten Filme mit Toluol).                                                                                                       | 142 |
| Tabelle 4.4.4: | Ermittlung geeigneter Vernetzungsbedingungen der DPA-MIFs <b>182</b> unter Verwendung der Photosäure OPPI (N <sub>2</sub> -Atmosphäre, [a] Bestimmung der Lösungsmittelresistenz durch profilometrische Messung der absoluten Schichtdicke vor und nach dem Spülen der Filme nach der Vernetzung, [b] Intensität der Photolumineszenz des unvernetzten Films wurde nicht vollständig erreicht). | 145 |
| Tabelle 4.4.5: | Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung G6-DPA-MIF <b>182d</b> und 4L6-G6-DPA-MIF <b>182h</b> als Emittermaterialien ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/QUPD(20nm)/ Konfigurationsvariante/CsF(3,5nm)/ Al(100nm)), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m <sup>2</sup> , die Farben der Tabelle entsprechen der jeweiligen Bauteilkonfiguration).                                  | 151 |
| Tabelle 4.4.6: | Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung G6-DPA-MIF <b>182d</b> und 4L6-G6-DPA-MIF <b>182h</b> , sowie den Referenzverbindungen OTPD <b>133</b> und QUPD <b>136</b> als Lochtransportmaterialien ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/HTL-                                                                                                                                     |     |

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                | Konfigurationsvariante/F8BT <b>126</b> (80nm)/ CsF(3,5nm)/ Al(100nm), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m <sup>2</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 154 |
| Tabelle 4.5.1: | Endfunktionalisierung der Donor-Akzeptor-Derivate in Anlehnung an MOLANDER <i>et al.</i> <sup>[254]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 165 |
| Tabelle 4.5.2: | Photophysikalische Daten der Donor-Akzeptor-Derivate ([a] Messung in Cyclohexan (10 <sup>-5</sup> M), [b] aus der Absorptionskante der Messung in Cyclohexan bestimmt, [c] Anregung am Absorptionsmaximum, [d] STOKES-Verschiebung, [e] Quantenausbeute des unvernetzten Films, welche in einer ULBRICHT-Kugel bestimmt wurde).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 175 |
| Tabelle 4.5.3: | Auswertung des LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA-Formalismus zur Beschreibung des solvatochromen Emissionsverhaltens der Donor-Akzeptor-Derivate.([a] Werte entsprechend der Literatur <sup>[274]</sup> , [b] Bestimmtheitsmaß der linearen Regression, [c] Angenähert aus dem Volumen einer Kugel mit einer Oberfläche, welche Größe der CONNOLLY-Oberfläche der energieoptimierten Struktur des jeweiligen Derivats entspricht).....                                                                                                                                                                                                                                 | 177 |
| Tabelle 4.5.4: | DFT-Rechnung zur Bestimmung der Elektronendichteverteilung im Grund-, sowie im ersten angeregten Zustand der Donor-Akzeptor-Derivate (Funktional B3LYP). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 179 |
| Tabelle 4.5.5: | Ermittlung geeigneter Vernetzungsbedingungen unter N <sub>2</sub> -Atmosphäre ([a] Bestimmung der Lösungsmittelresistenz durch profilometrische Messung der absoluten Schichtdicke vor und nach dem Spülen der Filme nach der Vernetzung, [b] Intensität der PL des unvernetzten Films wurde nicht vollständig erreicht). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 181 |
| Tabelle 4.5.6: | Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung der Emittermaterialien MIF-Blau <b>190a</b> , MIF-Gelb <b>190c</b> und MIF-Orange 2 <b>190d</b> in ihren unterschiedlichen Bauteilkonfigurationen ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/QUPD(20nm)/OTPD(10nm)/Konfigurationsvariante/CsF(3,5nm)/Al(100nm)), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m <sup>2</sup> ). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 191 |
| Tabelle 4.6.1: | Zusammenfassung der Messungen der zeitaufgelösten Photolumineszenz des Emittermaterials DMAC-DPS-x4 <b>207</b> im unvernetzten und vernetzten Zustand bei 295 K und 77 K ([a] aus dem Abklingverhalten in einem Zeitfenster bis 300 ns nach der optischen Anregung bestimmt, [b] aus dem Abklingverhalten in einem Zeitfenster von 1 µs bis 10 µs nach der optischen Anregung bestimmt, [c] in einer ULBRICHT-Kugel bestimmt, [d] berechnet durch $k_r = \phi_{PL}/\tau_{prompt}$ nach Lit <sup>[163]</sup> , [e] berechnet durch $k_{nr} = (1-\phi_{PL}/\tau_{prompt})$ , [f] gemittelter energetischer Abstand der prompten und verzögerten Emission)..... | 200 |
| Tabelle 4.6.2: | Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung des Emittermaterials DMAC-DPS-x4 <b>207</b> in unterschiedlichen Bauteilkonfigurationen ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/QUPD(20nm)/X <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> TAPC(10nm)/Konfigurationsvariante/CsF(3,5nm)/Al(100nm), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m <sup>2</sup> ). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 205 |
| Tabelle 6.1.1: | Verarbeitungsbedingungen für die Herstellung von flüssigphasenprozessierten Funktionsschichten aus toluolischen Lösungen ([a] Zusatz von 10 vol% Methanol).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 230 |

---

## Abkürzungen und Akronyme

---

|                  |                                                                   |
|------------------|-------------------------------------------------------------------|
| $\Delta E_{ST}$  | Abstand zwischen Singulett- und Triplettenergieniveaus            |
| 18-Krone-6       | Kronenether (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan)                |
| $^1LE$           | lokalisierter, angeregter Singulettzustand                        |
| $^3LE$           | lokalisierter, angeregter Triplettzustand                         |
| ACN              | Acetonitri                                                        |
| AcO              | Acetat                                                            |
| ACQ              | Aggregationsquenchen (engl. <i>aggregation-caused quenching</i> ) |
| AFM              | Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i> )    |
| Aliquat 336      | <i>N</i> -Methyl- <i>N,N,N</i> -triethylammoniumchlorid           |
| Alq <sub>3</sub> | Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)                                 |
| $\alpha$ -NPD    | <i>N,N'</i> -Bis(naphthalin-1-yl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin  |
| BMBF             | Bundesministerium für Bildung und Forschung                       |
| Boc              | <i>tert</i> -Butyloxycarbonyl                                     |
| Bpy              | 2,2'-Bipyridin                                                    |
| BTD              | 2,1,3-Benzothiadiazol                                             |
| BuLi             | Butyllithium                                                      |
| But              | butyl                                                             |
| CBP              | 4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl                                   |
| CCD              | engl. <i>charge-coupled device</i>                                |
| CDI              | 1,1'-Carbonyldiimidazol                                           |
| CIE              | franz. <i>Commission Internationale de l'Éclairage</i>            |
| CMD              | engl. <i>concerted metalation-deprotonation</i>                   |
| COD              | 1,5-Cyclooctadien                                                 |
| CROP             | engl. <i>cationic ring-opening polymerisation</i>                 |
| CT               | " <i>charge-transfer</i> " Zustand                                |
| CTP              | engl. <i>catalyst transfer polycondensation</i>                   |
| Cy               | Cyclohexan                                                        |
| dba              | Dibenzylidenaceton                                                |
| DCBT             | 5,6-Dicyano[2,1,3]benzothiadiazol                                 |
| DCM              | Dichlormethan                                                     |
| DE               | Diethylether                                                      |
| DEL              | engl. <i>double emission layer</i>                                |
| DEM              | Diethoxymethanol                                                  |
| DMAC-DPS         | Bis[4-(9,9-Dimethylacridan)phenyl]sulfon                          |
| DMF              | <i>N,N</i> -Dimethylformamid                                      |
| DMI              | 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon                                     |
| DOS              | Zustandsdichteverteilung (engl. <i>density of states</i> )        |
| DPA              | Diphenylamin                                                      |
| DPE-Phos         | Bis[2-(Diphenylphosphino)phenyl]ether                             |
| DPEPO            | Bis[2-(diphenylphosphinoxid)phenyl]ether                          |
| dppf             | 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen                              |



|                         |                                                                                                 |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>dppp</b>             | 1,3-Bis(dphenylphosphino)propan                                                                 |
| <b>DSC</b>              | dynamische Differenzkalorimetrie                                                                |
| <b>DSF-IF</b>           | Dispirofluoren-dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren                                             |
| <b>E<sub>A</sub></b>    | Elektronenaffinität                                                                             |
| <b>EDTA</b>             | Ethylendiamintetraessigsäure                                                                    |
| <b>EE</b>               | Essigester                                                                                      |
| <b>E<sub>g</sub></b>    | Bandlücke                                                                                       |
| <b>EGME</b>             | Methoxyethanol                                                                                  |
| <b>EHA</b>              | 2-Ethylhexansäure                                                                               |
| <b>EIL</b>              | Elektroneninjektionsschicht (engl. <i>electron injection layer</i> )                            |
| <b>EL<sub>max</sub></b> | Maximum des Elektrolumineszenzspektrums                                                         |
| <b>EML</b>              | engl. <i>emissive layer</i>                                                                     |
| <b>engl.</b>            | englisch                                                                                        |
| <b>EQE</b>              | engl. <i>external quantum efficiency</i>                                                        |
| <b>Et</b>               | Ethyl                                                                                           |
| <b>EtHex</b>            | 2-Ethylhexyl                                                                                    |
| <b>ETL</b>              | Elektronentransportschicht (engl. <i>electron transport layer</i> )                             |
| <b>EtOH</b>             | Ethanol                                                                                         |
| <b>Excimer</b>          | engl. <i>excited dimer</i>                                                                      |
| <b>F8BT</b>             | Poly(9,9-dioctylfluoren- <i>alt</i> -benzothiadiazol)                                           |
| <b>Fc</b>               | Ferrocen                                                                                        |
| <b>franz.</b>           | französisch                                                                                     |
| <b>FWHM</b>             | Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i> )                                      |
| <b>GDM</b>              | engl. <i>gaussian disorder model</i>                                                            |
| <b>GPC</b>              | Gelpermeationschromatographie                                                                   |
| <b>Hex</b>              | hexyl                                                                                           |
| <b>HIL</b>              | Lochinjektionsschicht (engl. <i>hole injection layer</i> )                                      |
| <b>HMBC</b>             | engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>                                            |
| <b>HMDS</b>             | Hexamethyldisilazan                                                                             |
| <b>HOMO</b>             | engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>                                                 |
| <b>HPLC</b>             | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. <i>high performance liquid chromatography</i> ) |
| <b>HSQC</b>             | engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>                                             |
| <b>HTL</b>              | Lochtransportschicht (engl. <i>hole transport layer</i> )                                       |
| <b>ICP-MS</b>           | engl. <i>inductively coupled plasma - mass spectrometry</i>                                     |
| <b>ICT</b>              | engl. <i>intramolecular charge transfer</i>                                                     |
| <b>IF</b>               | symmetrisch substituiertes Dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren                                 |
| <b>IL</b>               | engl. <i>interlayer</i>                                                                         |
| <b>I<sub>p</sub></b>    | Ionisationspotential                                                                            |
| <b><i>i</i>Pr</b>       | isopropyl                                                                                       |
| <b>IQE</b>              | interne Quantenausbeute (engl. <i>internal quantum efficiency</i> )                             |
| <b>ISC</b>              | engl. <i>intersystem crossing</i>                                                               |
| <b>ITO</b>              | Indiumzinnoxid (engl. <i>indium tin oxide</i> )                                                 |
| <b>KGaA</b>             | Kommanditgesellschaft auf Aktien                                                                |
| <b>L</b>                | Leuchtdichte                                                                                    |
| <b>LCD</b>              | engl. <i>liqueid crystal display</i>                                                            |
| <b>LE</b>               | Lichtausbeute (cd/A)                                                                            |
| <b>LIV</b>              | Strom-Spannung-Licht (engl. <i>light-current-voltage</i> )                                      |

|                                  |                                                                                                  |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>L<sub>max</sub></b>           | maximal erzielte Leuchtdichte                                                                    |
| <b>LPPP</b>                      | engl. <i>ladder-type poly(para-phenylene)</i>                                                    |
| <b>LS</b>                        | statistische Lichtstreuung                                                                       |
| <b>LUMO</b>                      | engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>                                                 |
| <b>Me</b>                        | Methyl                                                                                           |
| <b>MeOH</b>                      | Methanol                                                                                         |
| <b>MIF</b>                       | gemischt substituiertes Dihydroinden[1,2- <i>b</i> ]fluoren (engl. <i>mixed indenofluorene</i> ) |
| <b>Mn</b>                        | zahlenmittleres Molekulargewicht                                                                 |
| <b>mpim</b>                      | 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-phenyl-1H-imidazol                                                   |
| <b>MS</b>                        | Massenspektrometrie                                                                              |
| <b>Mw</b>                        | gewichtsmittleres Molekulargewicht                                                               |
| <b>NBS</b>                       | <i>N</i> -Bromsuccinimid                                                                         |
| <b><i>n</i></b>                  | <i>n</i> -Hexan                                                                                  |
| <b>NMR</b>                       | Kernresonanzspektroskopie                                                                        |
| <b>norm.</b>                     | normiert                                                                                         |
| <b>OAc</b>                       | Acetat                                                                                           |
| <b>Oct</b>                       | octyl                                                                                            |
| <b>OFET</b>                      | organischer Feldeffekttransistor                                                                 |
| <b>OLED</b>                      | engl. <i>organic light-emitting diode</i>                                                        |
| <b>MX</b>                        | Organometallhalogenid                                                                            |
| <b>OPPI</b>                      | [4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-hexafluoroantimonat                                           |
| <b>OPV</b>                       | organische Photovoltaik                                                                          |
| <b>OVJP</b>                      | engl. <i>organic vapor jet printing</i>                                                          |
| <b>OVPD</b>                      | engl. <i>organic vapor phase dposition</i>                                                       |
| <b>P(<i>t</i>Bu)<sub>3</sub></b> | Tri( <i>tert</i> -Butylphosphan)                                                                 |
| <b>PAG</b>                       | engl. <i>photo acid generator</i>                                                                |
| <b>PANI</b>                      | Polyanilin                                                                                       |
| <b>PBD</b>                       | 2-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol                                   |
| <b>PCy<sub>3</sub></b>           | Tricyclohexylphosphan                                                                            |
| <b>PDBT</b>                      | Poly(4,4'-dimethoxybithiophen)                                                                   |
| <b>PDI</b>                       | Polydispersitätsindex                                                                            |
| <b>PDP</b>                       | engl. <i>plasma display panel</i>                                                                |
| <b>PE</b>                        | Stromausbeute (lm/W)                                                                             |
| <b>PEDOT</b>                     | Poly(3,4-ethylendioxythiophen)                                                                   |
| <b>PEPPSI™</b>                   | engl. <i>pyridine enhanced precatalyst preparation, stabilization and initiation</i>             |
| <b>PET</b>                       | photoinduzierter Elektronentransfer                                                              |
| <b>PF</b>                        | Polyfluoren                                                                                      |
| <b>Ph</b>                        | Phenyl                                                                                           |
| <b>PhMe</b>                      | Toluol                                                                                           |
| <b>PhOLED</b>                    | phosphoreszierende organische, Licht-emittierende Diode                                          |
| <b>PIF</b>                       | Poly(dihydroindeno[1,2- <i>b</i> ]fluoren)                                                       |
| <b>Pin</b>                       | Pinakol                                                                                          |
| <b>PIX</b>                       | engl. <i>photoacid initiated crosslinking</i>                                                    |
| <b>PL</b>                        | Photolumineszenz                                                                                 |
| <b>PLED</b>                      | Polymer-basierte OLED                                                                            |
| <b>PMIF</b>                      | engl. <i>poly(mixed indenofluorenes)</i>                                                         |
| <b>P<sub>n</sub></b>             | mittlerer Polymerisationsgrad                                                                    |

|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>POESIE</b>                     | Das Potential der Gedruckten Organischen Elektronik: Optimierte Materialien, Fluide und Flüssigphasenprozesse                                                                                                                                                 |
| <b>PPh<sub>3</sub></b>            | Triphenylphosphan                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>ppm</b>                        | engl. <i>parts per million</i>                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>PPP</b>                        | Poly( <i>para</i> -Phenylen)                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>PPT</b>                        | Phenyltrimethylammoniumbromid                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>PPV</b>                        | Poly( <i>para</i> -Phenylvinylen)                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>ppy</b>                        | 2-Phenylpyridin                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>PS</b>                         | Polystyrol                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>PSS</b>                        | Polystyrolsulfonat                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>quant.</b>                     | quantitativ                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>RGB</b>                        | rot, grün und blau                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>RISC</b>                       | engl. <i>reversed intersystem crossing</i>                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>RP-HPLC</b>                    | engl. <i>reversed-phase high performance liquid chromatography</i>                                                                                                                                                                                            |
| <b>rt</b>                         | Raumtemperatur                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>RuPhos</b>                     | 2-Dicyclohexylphosphino-2',-6'-diisopropoxybiphenyl                                                                                                                                                                                                           |
| <b>SAM</b>                        | engl. <i>self-assembled monolayers</i>                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>SBF</b>                        | Spiro-bifluoren                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>SCE</b>                        | Standard-Calomel-Elektrode                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>spiro-TAD</b>                  | <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> , <i>N</i> <sup>2'</sup> , <i>N</i> <sup>7</sup> , <i>N</i> <sup>7</sup> , <i>N</i> <sup>7'</sup> , <i>N</i> <sup>7'</sup> -Octakis(phenyl)-9,9'-spiro(9H-fluoren)-2,2',7,7'-tetraamin |
| <b>TADF</b>                       | thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz (engl. <i>thermally activated delayed fluorescence</i> )                                                                                                                                                         |
| <b>TAPC</b>                       | 1-Bis[4-[Di(4-tolyl)amin]phenyl]-cyclohexan                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>TBAB</b>                       | Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>TBAF</b>                       | Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>TBDMS</b>                      | <i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl                                                                                                                                                                                                                              |
| <b><i>t</i>Bu</b>                 | <i>tert.</i> -butyl                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b><i>t</i>BuO</b>                | <i>tert.</i> -Butanolat                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>TCTA</b>                       | Tris(4-Carbazoyl-9-ylphenyl)amin                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>T<sub>d</sub></b>              | Zersetzungstemperatur                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>T<sub>d</sub><sup>95</sup></b> | Temperatur bei 5% Massenverlust durch thermische Zersetzung                                                                                                                                                                                                   |
| <b><i>tert.</i></b>               | tertiär                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>TFA</b>                        | Trifluoressigsäure                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>TFAA</b>                       | Trifluoressigsäureanhydrid                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>Tg</b>                         | Glasübergangstemperatur                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>therm.</b>                     | thermisch                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>THF</b>                        | Tetrahydrofuran                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>Tol</b>                        | tolyl                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>TPBi</b>                       | 1,3,5-tris( <i>N</i> -Phenylbenzimidazol-2-yl)benzol                                                                                                                                                                                                          |
| <b>TPD</b>                        | <i>N,N'</i> -Bis(3-methylphenyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin                                                                                                                                                                                               |
| <b>TPR</b>                        | "Triplett Polymer Rot"                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>TTA</b>                        | Triplett-Triplett-Auslöschung (engl. <i>triplett-triplett annihilation</i> )                                                                                                                                                                                  |
| <b>U/min</b>                      | Umdrehungen pro Minute                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>U<sub>on</sub></b>             | Einschaltspannung                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>UV</b>                         | Ultraviolett                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>UV(vis)</b>                    | UV-Absorptionsspektroskopie                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>VTE</b>                        | engl. <i>vacuum thermal evaporation</i>                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>xEML</b>                       | engl. <i>crosslinked emissive layer</i>                                                                                                                                                                                                                       |

---

|                  |                                         |
|------------------|-----------------------------------------|
| $\Delta\mu$      | Änderung des Dipolmoments               |
| $\Delta E_{el}$  | cyclovoltammetrisch bestimmte Bandlücke |
| $\Delta E_{opt}$ | optisch bestimmte Bandlücke             |
| $\phi$           | Quantenausbeute                         |

# 1. Einleitung

Eine der größten Herausforderungen im digitalen Informationszeitalter besteht in der Aufnahme und Verarbeitung von Informationen. Hierbei erfordert die rasant zunehmende Anzahl und die Omnipräsenz von Inhalten die Entwicklung von effizienten Anzeigetechnologien mit immer höherer Detaildichte und –scharfe, welche den Menschen zu jeder Zeit begleiten können.

Die Entwicklung der Kathodenstrahlröhre nach F. BRAUN führte zu Beginn des 20. Jahrhunderts zur Herstellung der ersten monochromen Fernseher, welche es erstmals ermöglichten Bildinhalte elektrisch darzustellen. Die Informationstiefe dieser Inhalte konnte durch technische Entwicklungen, wie dem Farbfernseher, in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts zunehmend vergrößert werden. Es wurden effizientere und raumsparendere Technologien zur elektrischen Darstellung von Informationen entwickelt. Hierbei beanspruchten in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts insbesondere Plasmabildschirme (engl. *plasma display panel*, PDP), sowie die hintergrundbeleuchteten „Flüssigkristall“-Bildschirme (engl. *liquid crystal display*, LCD) auf Grund ihres geringen Formfaktors eine besondere Bedeutung. Eine effiziente Technologie des 21. Jahrhunderts stellen organische Licht-emittierende Dioden (engl. *organic light-emitting diodes*, OLEDs) dar (Abbildung 1.1).

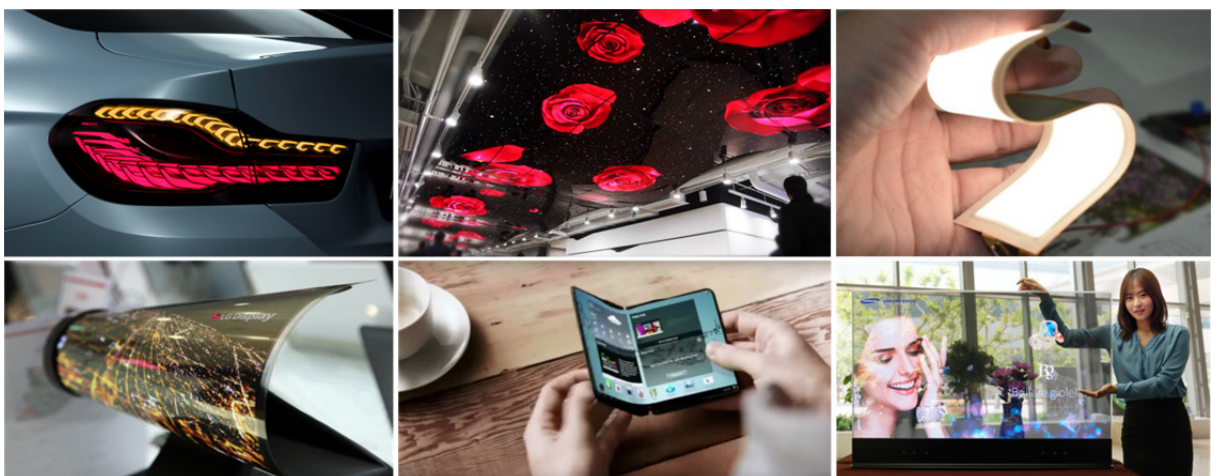


Abbildung 1.1: Anwendungsbeispiele organischer Licht-emittierender Dioden (Quellen: BMWGroup, LG Display, Samsung).

---

OLEDs zeichnen sich durch ihre vielen Vorteile gegenüber den bestehenden Technologien aus. Diese umfassen die brillante Wiedergabe von Farben, ihre Blickwinkelunabhängigkeit, ihre äußerst hohen Kontrastwerte, sowie ihr sehr schnelles Ansprechverhalten im Bereich von Mikrosekunden. Darüber hinaus sind OLEDs selbstleuchtend und somit stromsparender als vergleichbare Flüssigkristallbildschirme und bieten auf Grund ihrer sehr dünnen Bauweise (im Bereich weniger hundert Nanometer) erstmals die Möglichkeit gewölbte und flexible Anzeigeelemente zu konstruieren, welche ihre Verwendung in einer Vielzahl bislang nicht erschlossener Anwendungsszenarien gestattet.

Die meisten der heute hergestellten OLEDs werden durch die Abscheidung von organischen Materialien aus der Gasphase realisiert. Diese Methode eignet sich im Besonderen um kleine und mittel-große Substrate strukturierend durch Schattenmasken zu bedampfen. Dem gegenüber gestaltet sie sich jedoch bei großen Substraten als problematisch. Es handelt sich bei diesem Verfahren allgemein um einen energieaufwändigen und materialunökonomischen Prozess, welcher die Herstellung von OLEDs kostenintensiv und langwierig macht.

Eine äußerst attraktive Möglichkeit die Prozesskosten zu senken stellt jedoch die Verarbeitung der organischen Verbindungen über Flüssigphasenprozesse dar. Diese erlauben die Verarbeitung mit hohen Prozessgeschwindigkeiten und unter hoher Materialausnutzung. Darüber hinaus erscheint es über geeignete Druckverfahren sehr einfach möglich die Prozessgröße zu skalieren und hierbei auch großflächige Substrate zu beschichten. Es handelt sich bei der Flüssigphasenprozessierung somit um eine hoch-attraktive Technologie, welche für organische Funktionsmaterialien in OLEDs jedoch bislang nicht etabliert ist. Ein wesentliches Problem stellt hierbei die Entwicklung geeigneter Materialsysteme dar, welche hohe Effizienzen mit der erforderlichen Prozessierbarkeit verbinden. Wichtige Themen sind hierbei die Löslichkeit der Materialien, ihre filmbildenden Eigenschaften, sowie die Filmmorphologie welche nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhalten wird. Darüber hinaus ergeben sich auf Grund von Vermischungseffekten der Funktionstinten besondere Herausforderungen bei dem Aufbau hocheffizienter Leuchtdioden, welche eine definierte, mehrschichtige Architektur aufweisen sollen. Eine äußerst attraktive Strategie zur Realisierung dieser Aufbauten über Flüssigphasenprozesse bietet jedoch das Konzept der Vernetzung der organischen Materialien.

Diese Verarbeitungsstrategie aufgreifend wurden im Rahmen dieser Dissertation vernetzbare Materialien entwickelt, welche ihre Verarbeitung über Flüssigphasenprozesse gestatten und somit die Anwendung in mehrschichtigen OLEDs erlauben.

---

## 2. Stand der Forschung

Die nachfolgenden Teilkapitel sollen einen Überblick über relevante Aspekte und Hintergründe des Themenfeldes der organischen Licht-emittierenden Dioden im Kontext dieser Dissertation liefern. Hierzu werden im Folgenden zunächst grundlegende physikalische Prozesse beschrieben, welche den Betrieb einer OLED ermöglichen. Dabei wird auf die Auswahl geeigneter, an den organischen Halbleiter angrenzender, anorganischer Materialien eingegangen. Der anschließende Abschnitt 2.2 umfasst die Vorstellung organischer Materialsysteme, welche ihren Einsatz in den Funktionsschichten effizienter, mehrlagiger OLED-Schichtstapel finden und hebt hierbei im Besonderen Materialanforderungen und die entsprechenden Struktur motive hervor, welche im Zusammenhang zu dieser Dissertation stehen. Der dritte Teil dieses Kapitels (2.3) schließt mit der Vorstellung von Strategien, welche über die gezielte Modifikation von Funktionsmaterialien die Herstellung effizienter OLED-Architekturen über kostengünstige, Flüssigphasen-basierte Verfahren ermöglichen.

---

### 2.1. Die Grundlagen einer organischen, Licht-emittierenden Diode

---

#### 2.1.1. Allgemeiner Aufbau und Wahl geeigneter Substrat- und Elektrodenmaterialien

Bei einer organischen Licht-emittierenden Diode handelt es sich um ein Dünnschichtbauelement der Elektrotechnik, welches im einfachsten Fall, dem einschichtigen (engl. *single-layer*) Aufbau, aus einer 10 - 200 nm dünnen Schicht eines elektrolumineszenten, organischen Halbleiters besteht, welcher zwischen zwei Elektroden angeordnet ist (Abbildung 2.1.1).

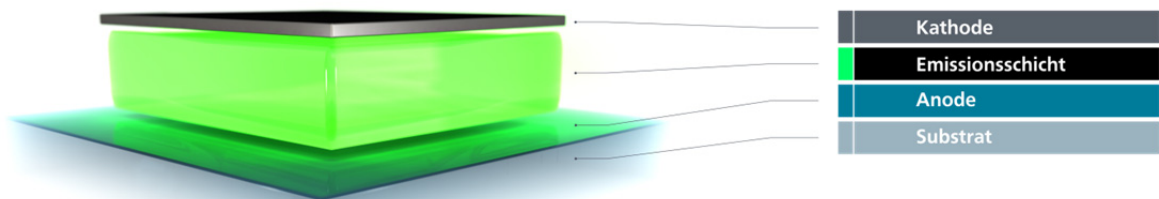


Abbildung 2.1.1: Illustration des einschichtigen Aufbaus einer organischen, Licht-emittierenden Diode.

---

Mit dem Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden kommt es zur Injektion von sowohl positiven, als auch negativen Ladungsträgern in den organischen Halbleiter und der anschließenden entgegengerichteten Wanderung dieser im vorherrschenden elektrischen Feld. Treffen nun formal „positiv-geladene Ladungsträger“ (sog. Defektelektronen oder Löcher) und negativ-geladene Ladungsträger (Elektronen) auf einem Molekül(-segment) aufeinander, so führt dies zur Rekombination selbiger und zur Anregung des entsprechenden Moleküls in einen höheren energetischen Zustand (Exziton). Die erzeugten angeregten Zustände relaxieren anschließend unter der Freisetzung von elektromagnetischer Strahlung, welche außerhalb der Diode als Licht wahrgenommen werden kann. Die resultierende Farbe des emittierenden Lichts wird hierbei durch die Größe des energetischen Abstands der beteiligten Energieniveaus bestimmt.<sup>[1]</sup>

Eines der gebräuchlichsten Anodenmaterialien zur Verwendung in OLEDs ist das im sichtbaren Spektralbereich transparente Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO),<sup>[2]</sup> welches als dünne Schicht auf einem transparenten Substrat aufgebracht werden kann. Es können jedoch auch andere Materialien, wie beispielsweise dünne Schichten aus Gold, Aluminium oder Graphen<sup>[3, 4]</sup>, eingesetzt werden. Geeignete Anodenmaterialien sollten im Allgemeinen neben der erforderlichen Transparenz die folgenden Anforderungen erfüllen: Zur effizienten Injektion von Defektelektronen in das HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) des organischen Halbleiters müssen die Materialien eine hohe Leitfähigkeit, sowie große Austrittsarbeiten ( $> 4,1$  eV) aufweisen. Darüber hinaus sollten sie eine gute Benetzbarkeit in Bezug auf organische Materialien aufweisen und sowohl thermisch, als auch chemisch stabil sein.<sup>[5]</sup>

Dementsprechend sollten sich geeignete Kathodenmaterialien durch hohe elektrische Leitfähigkeit zur Injektion von Elektronen, sowie eine gute Benetzbarkeit in Bezug auf organische Substanzen und eine hohe thermische und chemische Stabilität auszeichnen.<sup>[5]</sup> Je nach Architektur der Diode müssen die verwendeten Materialien entweder reflektierend oder transparent sein. Geeignete Materialien sind hierbei oft unedle Metalle wie beispielsweise Magnesium, Calcium, Barium oder Aluminium, welche sich durch ihre niedrigen Austrittsarbeiten zur effektiven Elektroneninjektion in das LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) des organischen Halbleiters auszeichnen. Die benötigten niedrigen Austrittsarbeiten führen jedoch zugleich zu hohen Reaktivitäten der Materialien gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff und sind somit unter Anderem ursächlich für die Anfälligkeit der OLED gegenüber Umwelteinflüssen. Dieser Sachverhalt macht die Verkapselung des Bauteils, beziehungsweise den Einsatz von sogenannten „Abfang- oder Opferschichten“, essentiell.<sup>[5]</sup>



---

Um eine Lichtauskopplung aus dem Bauteil zu ermöglichen, muss sowohl mindestens eine der Elektroden, als auch (je nach Wahl der eingesetzten Elektrodenmaterialien) das eingesetzte Substrat transparent sein. Auf Grund seiner hohen Transparenz und sehr guten Sauerstoff- und Feuchtigkeitsbarrierewirkung, welche im Rahmen der Verkapselung einer OLED nötig sind, zeichnet sich hierfür insbesondere Glas als geeignetes Trägermaterial aus. Als Alternativen finden jedoch ebenfalls spezielle Polymersubstrate ihren Einsatz in modernen, flexiblen Bauteilen.<sup>[6, 7]</sup>

Im Allgemeinen basiert das Funktionsprinzip einer organischen Licht-emittierenden Diode somit auf den drei physikalischen Prozessen der Ladungsträgerinjektion, des Ladungstransports, sowie der Emission von Licht. Um ein grundlegendes Verständnis über die Funktionsweise einer OLED zu erhalten, sollen die zugrundeliegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten dieser drei Elementarschritte im Folgenden näher beleuchtet werden.

### **2.1.2. Ladungsträgerinjektion**

Um eine effektive Injektion von Ladungsträgern aus den Elektroden in den organischen Halbleiter zu ermöglichen, sollte die Austrittsarbeit (Fermienergie) der Anode möglichst genau der energetischen Lage des HOMO-Energieniveaus und die der Kathode möglichst genau der energetischen Lage des LUMO-Energieniveaus entsprechen. Falls diese Bedingung nicht ausreichend gut erfüllt ist, kommt es zu der Ausbildung von Energiebarrieren an den Grenzflächen und somit zu einer erschwerten Injektion von Ladungsträgern in den organischen Halbleiter.<sup>[1]</sup> Diese Energiebarrieren können entweder durch die Grenzprozesse der thermionischen Emission überwunden oder mittels Tunneleffekten durchquert werden.<sup>[5, 8, 9]</sup> Weitere Limitationen der Ladungsträgerinjektion können durch Unebenheiten der Kontaktflächen zwischen dem organischen Halbleiter und den Elektroden entstehen. Darüber hinaus ist die genaue Austrittsarbeit eines verwendeten Metalls oft auf Grund der Amorphizität der aufgedampften Elektrodenmaterialien nicht bekannt.<sup>[8]</sup> Dies zeigt, dass nicht nur die Auswahl geeigneter Elektrodenmaterialien, sondern auch deren Prozessierung einen entscheidenden Einfluss auf den Vorgang der Ladungsträgerinjektion besitzen.

---

### 2.1.3. Ladungstransport

Wurden die Ladungsträger erfolgreich in das organische Material injiziert, so bewegen sie sich entlang des elektrischen Feldes aufeinander zu.

Allgemein lässt sich der Ladungstransport in Metallen, wie sie etwa als Elektroden einer OLED verwendet werden, durch das Bändermodell nach BLOCH beschreiben.<sup>[10]</sup> Das Grundprinzip ist hierbei die Überlagerung vieler einzelner Atomorbitale aufgrund der periodischen Anordnung der Atome im Festkörper. Diese Überlagerung führt zur Aufspaltung der ehemals definierten Energieniveaus in die breiten Energiebänder des Valenz- und des Leitungsbandes. Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen resultiert hierbei aus der unvollständigen Bandbesetzung oder aus dem geringen bis nicht-vorhandenen energetischen Abstand der beiden Bänder voneinander, der sogenannten Bandlücke. Die Elektronen sind hierbei frei über den Festkörper delokalisiert. Liegt die Größe der Bandlücke eines Materials im Bereich von 0,1 - 4,0 eV, so wird von einem Halbleiter gesprochen, da eine Anregung von Elektronen aus dem besetzten Valenzband in freie Positionen des Leitungsbands durch Energiezufuhr möglich ist. Ist die Bandlücke größer als 4,0 eV, so ist diese Anregung in der Regel nicht mehr möglich, weshalb das Material als elektrischer Isolator wirkt.

Analog zur elektrischen Leitfähigkeit in Metallen, ist auch in anorganischen Halbleitern mit kovalenten Bindungen das Überlappungsintegral und somit die Ladungsdelokalisation groß, weshalb auch sie mit Hilfe der Wellenfunktionen nach BLOCH beschrieben werden können. Im Gegensatz dazu ist ein bandartiges Verhalten in geordneten, organischen Molekülkristallen nur bei hochreinen Verbindungen und bei sehr tiefen Temperaturen möglich, da das Überlappungsintegral und somit die Ladungsdelokalisation zwischen benachbarten Molekülen auf Grund der schwachen intermolekularen Kräfte, den VAN-DER-WAALS-Kräften, im Allgemeinen nur sehr klein ist.<sup>[1]</sup> Energetische Zustände werden bei höheren Temperaturen als lokalisiert angesehen und der Transport einer Überschussladung erfolgt über eine Sequenz von Redoxprozessen zwischen benachbarten Molekülen.

Wird ein Elektron im Zuge des Ladungstransports in einem  $\pi$ -konjugierten, organischen System aus einem  $\pi$ -Orbital entnommen oder in ein  $\pi^*$ -Orbital hinzugefügt, so resultiert dies in einer Änderung der Bindungslängen im Molekül. Die hierfür benötigte Energie ist als geometrische Reorganisationsenergie bekannt. Die Kombination aus der Polarisierung der Umgebung sowie der genannten geometrischen Verzerrung wird als neuentstandenes Quasiteilchen beschrieben, dem Polaron. Der Einfluss von Polaronen spielt insbesondere bei der Beschreibung des Ladungstransports entlang von Polymerketten eine große Rolle und findet seine Anwendung in der Solitontheorie nach HEEGER.<sup>[11]</sup>

---

Der Ladungstransport in vollständig ungeordneten/amorphen Systemen, wie sie die meisten organischen Materialien ausbilden, sowie beim Übergang zwischen Polymerketten findet durch den so genannten „*polaron-hopping*“-Mechanismus statt. Hierbei wird eine Ladung durch eine Serie von nicht-zusammenhängenden Sprüngen von lokalisierten Zuständen eines Moleküls zu einem Anderen transportiert. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist dabei in der Regel um mehrere Größenordnungen kleiner als in kristallinen Systemen und verringert sich mit abnehmender Temperatur.<sup>[1]</sup>

Ein geeignetes Modell um den Ladungstransport in ungeordneten Systemen zu beschreiben ist das „*gaussian disorder model*“ nach BÄSSLER *et al.*<sup>[12]</sup> Das Modell basiert auf der Grundannahme, dass die positionale und energetische Varianz (beispielsweise bedingt durch Torsionen um Bindungsachsen) der Moleküle innerhalb einer Schicht zur Ausbildung einer energetischen Zustandsdichteverteilung (engl. *density of states*, DOS) führt. Die Form dieser Verteilung kann als Gausskurve angenommen werden, deren Breite auf der stochastischen Variation der Polarisationsenergien der Moleküle beruht. Die Größenordnung der Varianz liegt hierbei bei etwa 0,1 eV. Möchte man die Geschwindigkeit  $v$  des Ladungstransports von einem lokalisierten Zustand  $i$  zu einem nächsten lokalisierten Zustand  $j$  bestimmen, so ist diese vom räumlichen Abstand  $\Delta R_{ij}$  der beiden Zustände, sowie von deren energetischer Differenz  $\Delta E_{ij}$  abhängig und kann durch den MILLER-ABRAHAMS-Formalismus<sup>[13]</sup> beschrieben werden:

für Sprünge zu höheren Energiezuständen: 
$$v = v_0 e^{-2\gamma \Delta R_{ij} \frac{-\Delta E_{ij}}{k_B T}}$$

für Sprünge zu niedrigeren Energiezuständen: 
$$v = v_0 e^{-2\gamma \Delta R_{ij}}$$

Hierbei entsprechen  $v_0$  der Phononenfrequenz,  $\gamma$  dem räumlichen Verlauf der überlappenden Wellenfunktionen,  $T$  der Temperatur und  $k_B$  der BOLTZMANN-Konstante. Die Gleichungen zeigen, dass die Geschwindigkeit eines Sprungs bzw. die Wahrscheinlichkeit eines Tunnelvorgangs auf Grund des nötigen Orbitalüberlapps abstandsabhängig ist. Des Weiteren geht aus den Gleichungen hervor, dass für die Hüpfprozesse zu einem energetisch höheren Zustand als Aktivierungsbarriere die energetische Differenz der beiden Transportzustände zu überwinden ist. Da Tunnelprozesse nur zwischen Zuständen gleicher Energie erfolgen können, wird der energetische Unterschied zunächst durch die Absorption von Phononen kompensiert. Der Vorgang kann somit thermisch aktiviert und über die Boltzmannstatistik beschrieben werden. Im Gegensatz hierzu ist der Übergang von einem energetisch höherliegenden Zustand in ein tieferes Energieniveau ohne eine thermische Aktivierung möglich. Dem Modell nach erfolgt dieser Prozess unter Phononenemission.

Neben der durch die Zustandsdichteverteilung bedingten Existenz von energetisch geringfügig tieferliegenden Zuständen können im energetischen Profil einer halbleitenden Schicht weitere Zustände vorhanden sein, welche tiefer als die energetische Lage des HOMO sind oder inmitten der Bandlücke bestehen. Diese Zustände werden als „Defektstellen“ oder als „Ladungsträgerfallen“ bezeichnet und sind durch ihre energetische Tiefe charakterisiert. Während die thermische Aktivierung der eingefangenen Ladungsträger aus sogenannten „flachen Fallen“ möglich ist, können „tiefe Fallen“ zu einer permanenten Retention des Ladungsträgers führen. Fallenzustände können durch Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte der eingesetzten Funktionsmaterialien oder durch deren Morphologie- oder Packungsdefekte entstehen. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass absichtlich erzeugte Fallenzustände im Sinne einer Dotierung ausgenutzt werden können. Dieses Konzept soll insbesondere im Rahmen der Vorstellung unterschiedlicher Emitterkonzepte in Kapitel 2.2.3 eingehender erläutert werden.

#### 2.1.4. Emission

Nachdem die positiv und negativ geladenen Ladungsträger durch den organischen Halbleiter entlang des elektrischen Feldes transportiert wurden, kommt es zum Aufeinandertreffen der Elektronen und Löcher. Die räumliche Nähe der unterschiedlichen Ladungsträger führt dabei zu COULOMB'schen Wechselwirkungen und zur anschließenden Ausbildung von angeregten Zuständen der Moleküle, den sogenannten Exzitonen. Die Moleküle im angeregten Zustand können dabei, je nach ihrem Gesamtspin, entweder im Singulett- ( $S = 0$ ) oder im Triplettzustand ( $S = 1$ ) vorliegen, wobei die Spinstatistik unter elektrischer Anregung eine Ausbildungswahrscheinlichkeit für angeregte Singulettzustände von 25% und für Triplettzustände von 75% vorhersagt (Abbildung 2.1.2).<sup>[14, 15]</sup>

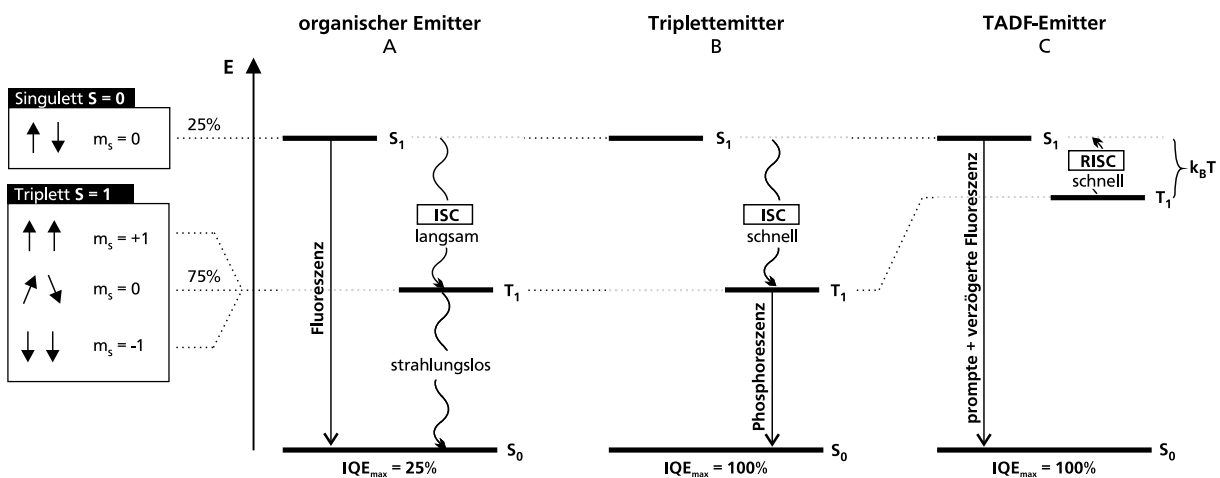


Abbildung 2.1.2: Schematische Darstellung von Elektrolumineszenzprozessen (A: Fluoreszenz in organischen Molekülen, B: Phosphoreszenz in Triplettemittern, C: Thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz, ISC: *intersystem crossing*, RISC: *reversed intersystem crossing*, IQE: *internal quantum efficiency*).

---

Während in organischen Emittermolekülen **(A)** die Relaxation des angeregten Singulettzustands  $S_1$  in den Grundzustand  $S_0$  unter Emission von elektromagnetischer Strahlung möglich ist und als Fluoreszenz bezeichnet wird, können diese Moleküle aus dem angeregten Triplettzustand  $T_1$ , auf Grund des Verbotes nach den LAPORTE-Auswahlregeln, lediglich strahlungslos in den Singulettgrundzustand  $S_0$  relaxieren. Somit steht ein großer Anteil der gebildeten Exzitonen nicht für die Lichterzeugung zur Verfügung.<sup>[16]</sup>

Um jedoch auch angeregte Triplettzustände für die Lichtemission nutzen zu können, wurden Konzepte entwickelt, welche die Spin-Auswahlregeln umgehen. Eines dieser Konzepte ist die Verwendung von sogenannten Triplettemittern **(B)**.<sup>[16, 17]</sup> Das Grundprinzip eines Triplettemitters beruht auf der Tatsache, dass schwere Elemente (große Kernladungszahl) eine starke Spin-Bahn-Kopplung aufweisen.<sup>[18]</sup> Somit können die Moleküle ebenfalls aus ihren angeregten Triplettzuständen strahlend relaxieren, was als Phosphoreszenz bezeichnet wird. Auf Grund der ausgeweiteten Regeln der Spinpaarung in Schweratom-enthaltenden Emittersystemen ist es darüber hinaus möglich angeregte Singulettzustände schneller strahlungslos in angeregte Triplettzustände zu überführen, als sie fluoreszierend relaxieren zu lassen. Der als *intersystem crossing* (ISC) bezeichnete Vorgang erlaubt es somit einem Emittersystem theoretisch 100% der erzeugten Exzitonen in angeregte Triplettzustände zu überführen und diese anschließend phosphoreszent relaxieren zu lassen.<sup>[19]</sup> Dieser Mechanismus kann zur äußerst schmalbandigen Emission von Licht führen, was eine wünschenswerte Eigenschaft farbechter Emittermaterialien in OLED-Bildschirmen ist. Während es sich bei der Fluoreszenz um einen sehr schnellen Prozess handelt (<100 ns), erfolgt die Relaxation der angeregten Triplettzustände hingegen nur relativ langsam (im Bereich von  $\mu s$  bis ms). Die erhöhte Lebenszeit der energetisch angeregten, ungepaarten Zustände erlaubt ihnen dabei die Diffusion durch das Material der Diode und kann zum ungewünschten Abreagieren beziehungsweise strahlungslosen Quenchen der Anregung führen. Bekannte Prozesse sind hierbei das Quenchen an der Elektrodengrenzfläche, die Triplett-Triplett-Auslöschung (engl. *triplett-triplett-annihilation*, TTA), das Triplett-Polaronen-Quenchen, sowie die feldbedingte Dissoziation der Exzitonen.<sup>[16, 20, 21]</sup> Um den Einfluss dieser Vorgänge während des Betriebs einer OLED zu minimieren, wurden materialseitige Konzepte entwickelt, welche im nachfolgenden Kapitel 2.2 vorgestellt werden.

Ein weiteres physikalisches Prinzip zur Erhöhung der internen Quantenausbeute ist die Überführung der Spinstatistik-bedingten, langlebigen, angeregten Triplettzustände in angeregte Singulettzustände über das *reversed intersystem crossing* (RISC) in sogenannten TADF-Emittern **(C)**.<sup>[22-25]</sup> Eine zwingende Voraussetzung für diesen Prozess ist dabei ein geringer energetischer Abstand zwischen den betreffenden Energieniveaus, welcher thermisch

---

überwunden werden kann. Somit ist es möglich über den Prozess der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz (engl. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) alle angeregten Triplettzustände in angeregte Singulettzustände zu überführen und diese fluoreszierend in den Grundzustand  $S_0$  relaxieren zu lassen. Analog zu der Verwendung von Schweratom-enhaltenden Triplett emittieren können somit auch TADF-basierte Systeme theoretische interne Quantenausbeuten von 100% erreichen.<sup>[26, 27]</sup>

Im Rahmen dieses Teilkapitels wurde beschrieben, dass sich die Funktionsweise einer OLED in die drei Schritte der Ladungsträgerinjektion, des Ladungstransports und der Ladungsträgerrekombination unterteilen lässt. Eine wesentliche Aufgabe bei der Auswahl geeigneter Materialien ist hierbei die Abstimmung der physikalischen Eigenschaften der entstehenden Grenzflächen (Energilage, Benetzung, Morphologie, Reaktivität). Darüber hinaus wurden Ladungstransportmechanismen vorgestellt, welche in halbleitenden Materialien vorherrschen können und einen großen Einfluss auf das Bauteilverhalten haben. Zusätzlich wurde ersichtlich, dass nach erfolgreicher Rekombination der Ladungsträger, der jeweilige Mechanismus über welchen angeregte Zustände unter der Emission von sichtbarem Licht in ihren Grundzustand relaxieren können, einen wesentlichen Einfluss auf die theoretisch erzielbare Effizienz einer OLED hat. Es ist möglich durch die rationale Gestaltung der verwendeten organischen Moleküle einen wesentlichen Einfluss auf ihr Verhalten in Bezug auf den jeweiligen Prozess zu nehmen. Einen Einblick in die entsprechenden Materialkonzepte gibt das nachfolgende Kapitel 2.2..

---

## 2.2. Fortgeschrittene OLED-Architekturen – Hocheffiziente Bauteile durch Mehrschichtaufbauten

---

Wie in Kapitel 2.1 geschildert wurde basiert die Funktion einer OLED auf den drei Prozessen der Ladungsträgerinjektion, des Ladungstransports und der Rekombination der Ladungsträger, welche zur anschließenden Emission von Licht führt. In den ersten hergestellten organischen Leuchtdioden, welche dem einschichtigen „*single-layer*“-Aufbau entsprachen, sollten all diese Prozesse von einem einzigen Material erfüllt werden. Hierbei wurde jedoch festgestellt, dass diese Art von Bauteilarchitektur schnell an Effizienzlimitationen stößt. So können beispielsweise bei einem unausgeglichene Ladungsträgerinjektionsvermögen nur ein Teil der Ladungsträger, also ein Teil des angelegten Stroms, zur Erzeugung von Licht genutzt werden.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus kann eine unausgeglichene Mobilität der injizierten Elektronen und Löcher dazu führen, dass die Rekombination der Ladungsträger in der Nähe der Elektrode erfolgt, was zur Erhöhung der Anzahl an strahlungslosen Rekombinationsereignissen führt und somit die Lichtausbeute des Bauteils mindert.<sup>[28-30]</sup> Ineffiziente Emittermaterialien führen dazu, dass ein Teil der erzeugten Exzitonen nicht in Licht überführt wird, sondern in Form von Wärme verloren geht.

Um die Effizienz organischer Leuchtdioden von den intrinsischen Eigenschaften eines einzelnen Materials und dessen Verarbeitung loszulösen, wurde das Konzept der mehrschichtigen Bauteilarchitektur entwickelt (Abbildung 2.2.1).

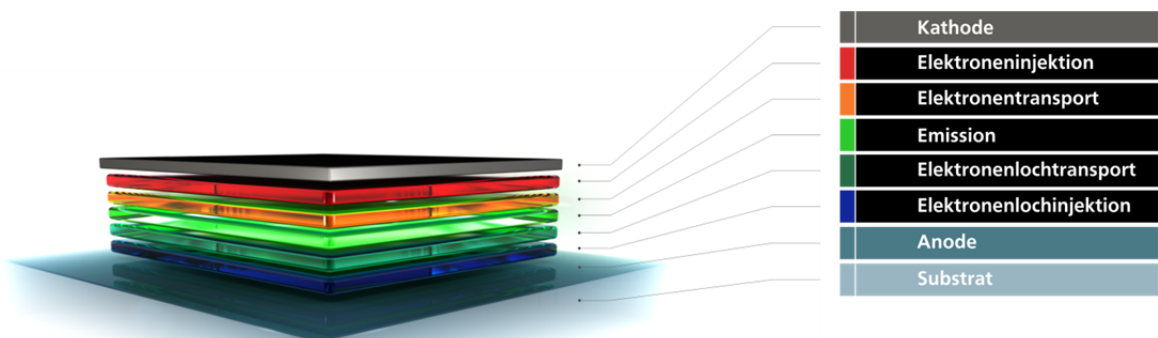


Abbildung 2.2.1: Illustration des mehrschichtigen Aufbaus einer OLED.

---

Diese Art der Bauweise erlaubt es die ablaufenden, physikalischen Prozesse unabhängig voneinander zu optimieren und Material-unspezifische, grundlegende Gesetzmäßigkeiten für den Betrieb moderner OLEDs ausfindig zu machen. Der schichtweise Einsatz diversifizierter Funktionsmaterialien gestattet hierbei beispielsweise eine Einflussnahme auf die Balance zwischen den Strömen der Elektronen und Löcher über die Optimierung der Ladungsträgerinjektion (engl. *hole-/electron injection layer*, HIL/EIL), die Festlegung des Rekombinationsbereiches durch die Verwendung von Transportschichten (engl. *hole-/electron transport layer*, HTL/ETL) mit definierter Ladungsträgermobilität und Schichtdicke, als auch der Nutzung von angeregten Singulett- und/oder Triplettzuständen für die Lichterzeugung in der Emitterschicht (engl. *emitting layer*, EML). Es wurde gezeigt, dass sich durch die Verwendung von mehrschichtigen Bauteilarchitekturen OLEDs herstellen lassen, welche ihr vorhergesagtes theoretisches Effizienzlimit der Elektrolumineszenz vollständig ausschöpfen können.<sup>[19]</sup> Weitere materialeitige Herausforderungen bestehen jedoch unter anderem noch immer in der Lebenszeit der hergestellten Bauteile, der gleichbleibenden Farbechtheit der eingesetzten Emittiermaterialien, der Effizienzminderung bei hohen Betriebsspannungen (dem sogenannten „efficiency roll-off“), sowie der (kostengünstigen) Herstellung großflächiger Diodenfelder, wie sie etwa in der Beleuchtungsindustrie oder in der Anzeigentechnik benötigt werden.

Während einige der genannten Limitationen ihren Ursprung in der Bauteilverarbeitung haben oder durch externe Einflüsse hervorgerufen werden, konnten in anderen Fällen direkte Gründe der Effizienzminderung in der chemischen Struktur der verwendeten Funktionsmaterialien und deren Morphologie in den eingesetzten Schichten gefunden werden. Der Fokus der nachfolgenden Abschnitte soll somit auf der Vorstellung verschiedener Molekülbeispiele relevanter Funktionsmaterialien der unterschiedlichen Schichten liegen, in denen die jeweiligen Anforderungen der Materialien in Bezug auf ihre dezidierte Aufgabe aufgeführt werden. Darüber hinaus soll auf bekannte, relevante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Defektbildungsmechanismen im Betrieb einer OLED eingegangen werden, welche wiederum die Entwicklung neuer Materialien zur Folge hatte.

Um einen vollständigen Überblick über extrinsische und intrinsische Zersetzungsmechanismen in organischen Licht-emittierenden Dioden zu erhalten, wird auf die entsprechenden Übersichtsartikel in der Literatur verwiesen.<sup>[31, 32]</sup> Das an dieses Kapitel anschließende Unterkapitel 2.3 beschäftigt sich mit Methoden der praktischen Realisierung von Molekülschichtstapeln für die Anwendung in organischen Licht-emittierenden Dioden. Hierbei werden bestehende Herausforderungen benannt und Konzepte vorgestellt, welche es ermöglichen kostengünstig effiziente, großflächige OLEDs herzustellen.



## 2.2.1. Materialien der Ladungsträgerinjektionsschicht

Um den effizienten Betrieb einer OLED zu gewährleisten, muss sichergestellt werden, dass aus den Elektroden pro Zeiteinheit eine gleiche Anzahl an Elektronen und Löchern in die halbleitenden Schichten der Diode injiziert werden. Ist dies nicht der Fall, kann der überschüssige Teil der Ladungsträger nicht zur Erzeugung von Licht verwendet werden. Es ist somit wichtig die in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Energiebarrieren so gering wie möglich zu gestalten und die relevanten, energetischen Niveaus der nachfolgenden Schichten aufeinander abzustimmen.<sup>[1]</sup>

Da es sich bei der Austrittsarbeit um eine Eigenschaft der Materialoberfläche handelt, entsprechen die Werte der Austrittsarbeiten der verwendeten Elektrodenmaterialien auf Grund der Oberflächenmorphologie und der Ausbildung einer kontaktspezifischen Dipolschicht nicht immer den exakten Tabellenwerten der reinen Materialien.<sup>[1]</sup> Diese Effekte können ausgenutzt werden, indem zwischen die Kathode und den organischen Halbleiter eine nur wenige Ångström dicke Schicht aus beispielsweise LiF oder CsF aufgebracht wird, welche die vorherrschende Energiebarriere verringert und somit zur erleichterten Injektion von Elektronen führen kann.<sup>[33]</sup>

Analog hierzu lässt sich eine erleichterte Injektion von Defektelektronen durch den Einsatz einer geeigneten Lochinjektionsschicht erreichen. Das populärste System ist hierbei eine Mischung aus Poly-3,4-ethylendioxythiophen und Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS 1) (Abbildung 2.2.2).<sup>[34]</sup>

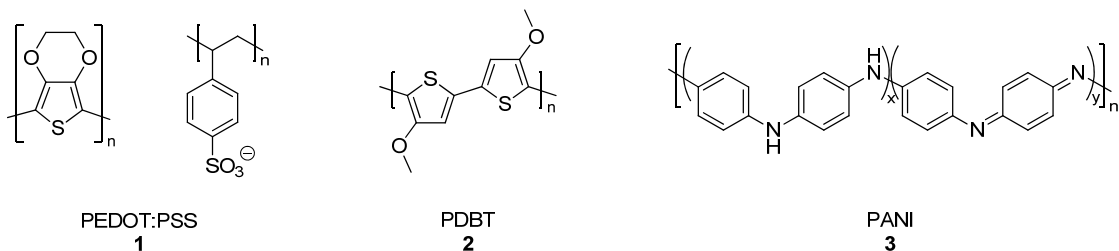


Abbildung 2.2.2: Beispiele verschiedener Injektionsmaterialien (Poly(3,4-ethylendioxythiophen-Polystyrolsulfonat 1, Poly(4,4'-dimethoxybithiophen) 2, Polyanilin 3).

PEDOT:PSS 1 lässt sich gut in Wasser dispergieren und bildet in der Regel stabile, homogene Filme aus, welche mögliche Unebenheiten der Elektrode ausgleichen. Darüber hinaus lässt sich die Morphologie der aufgetragenen Schicht durch eine Reihe von Verarbeitungsparametern beeinflussen, welche sich wiederum auf das Verhalten des Bauteils auswirken.<sup>[35, 36]</sup>

Neben PEDOT:PSS haben sich für Anoden aus ITO weitere Systeme wie Poly-4,4'-dimethoxybithiophen **2** (PDBT)<sup>[37]</sup> oder Polyanilin **3** (PANI),<sup>[38]</sup> sowie bei Elektroden aus Gold oder Silber der Einsatz von sogenannten „self-assembled monolayers“ (SAMs)<sup>[39]</sup> bewährt, welche zusätzlich die Benetzbarkeit der Metalloberflächen durch die organischen Funktionsmaterialien erhöhen.

Der Einsatz von geeigneten Injektionsschichten erlaubt es somit, die Austrittsarbeiten der Elektroden in gewissen Bereichen gezielt einzustellen und auf diese Weise Energiebarrieren zur Ladungsträgerinjektion in den organischen Halbleiter zu minimieren.

### 2.2.2. Materialien der Ladungstransportschicht

Wurden die Ladungsträger erfolgreich aus den Elektroden in das organische Material injiziert, so müssen diese bis zur Rekombinationszone transportiert werden. Geeignete Elektronentransportmaterialien zeichnen sich hierbei durch ihre hohen Elektronenaffinitäten aus und sollten es im Allgemeinen ermöglichen ihren reduzierten Zustand (Radikalanion) leicht und reversibel auszubilden. Darüber hinaus sollten sie eine niedrige Lage des HOMO-Energieniveaus aufweisen um effektiv den Transport positiv geladener Löcher zu unterbinden und diese somit am rekombinationsfreien, vollständigen Durchqueren aller Halbleiterschichten zu hindern. Einige Beispiele geeigneter Struktur motive sind dabei Oxadiazol-Verbindungen **5**<sup>[40]</sup>, Triazole **6**<sup>[41]</sup>, Elektron-defizitäre Aromaten wie etwa Chinoxaline **7**<sup>[42]</sup> oder Benzimidazole **8**<sup>[43]</sup> oder Metall-Chelatkomplexe, wie das oft verwendete Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) **4** (Alq<sub>3</sub>).<sup>[44]</sup>

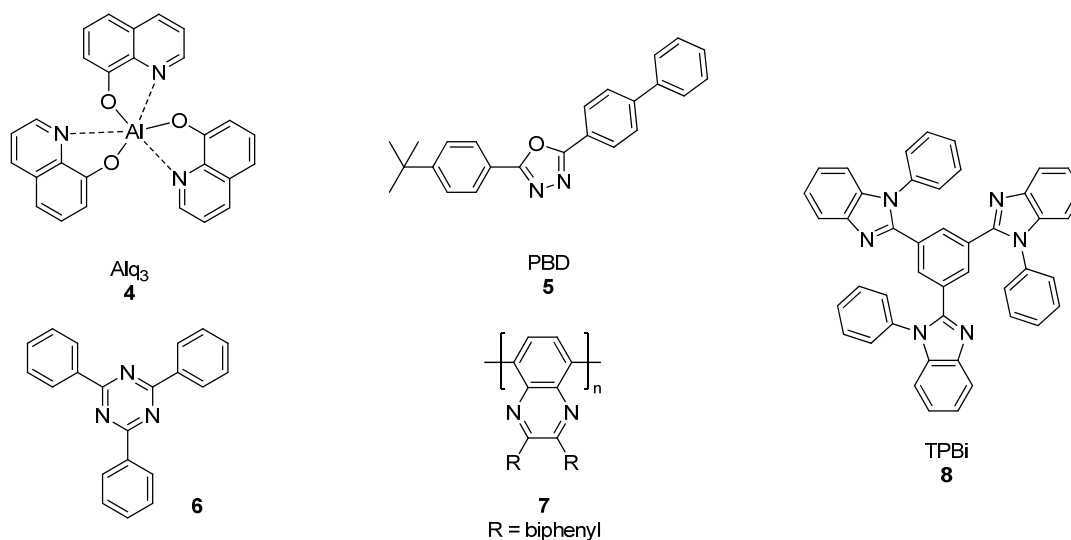


Abbildung 2.2.3: Übersicht über einige exemplarisch ausgewählte Elektronentransportmaterialien.

Um einen vollständigeren Überblick über literaturbekannte Materialsysteme als Elektronentransportmaterialien zu erhalten, wird auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[45-48]</sup>

Komplementär zu den beschriebenen Elektronentransportmaterialien sollten geeignete Lochtransportmaterialien eine hohe Elektronendichte und ein hohes Ionisationspotential aufweisen und sich leicht und reversibel in ihren radikalkationischen Zustand oxidieren lassen. Darüber hinaus benötigen sie eine hohe relative Lage des LUMO-Energieniveaus um effektiv den Elektronentransport zur Anode zu unterbinden. Bevorzugt finden deshalb Triarylaminverbindungen wie zum Beispiel das TPD **9**<sup>[49]</sup>,  $\alpha$ -NPD **10**<sup>[50]</sup> oder das TCTA **11**<sup>[51]</sup> Anwendung als Lochtransportmaterialien in OLEDs.

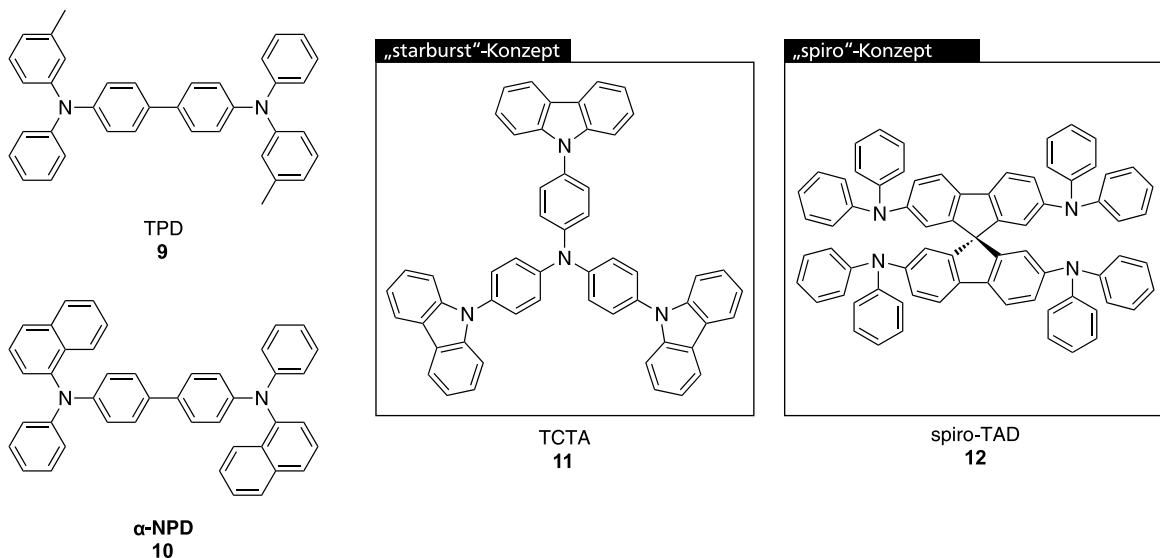
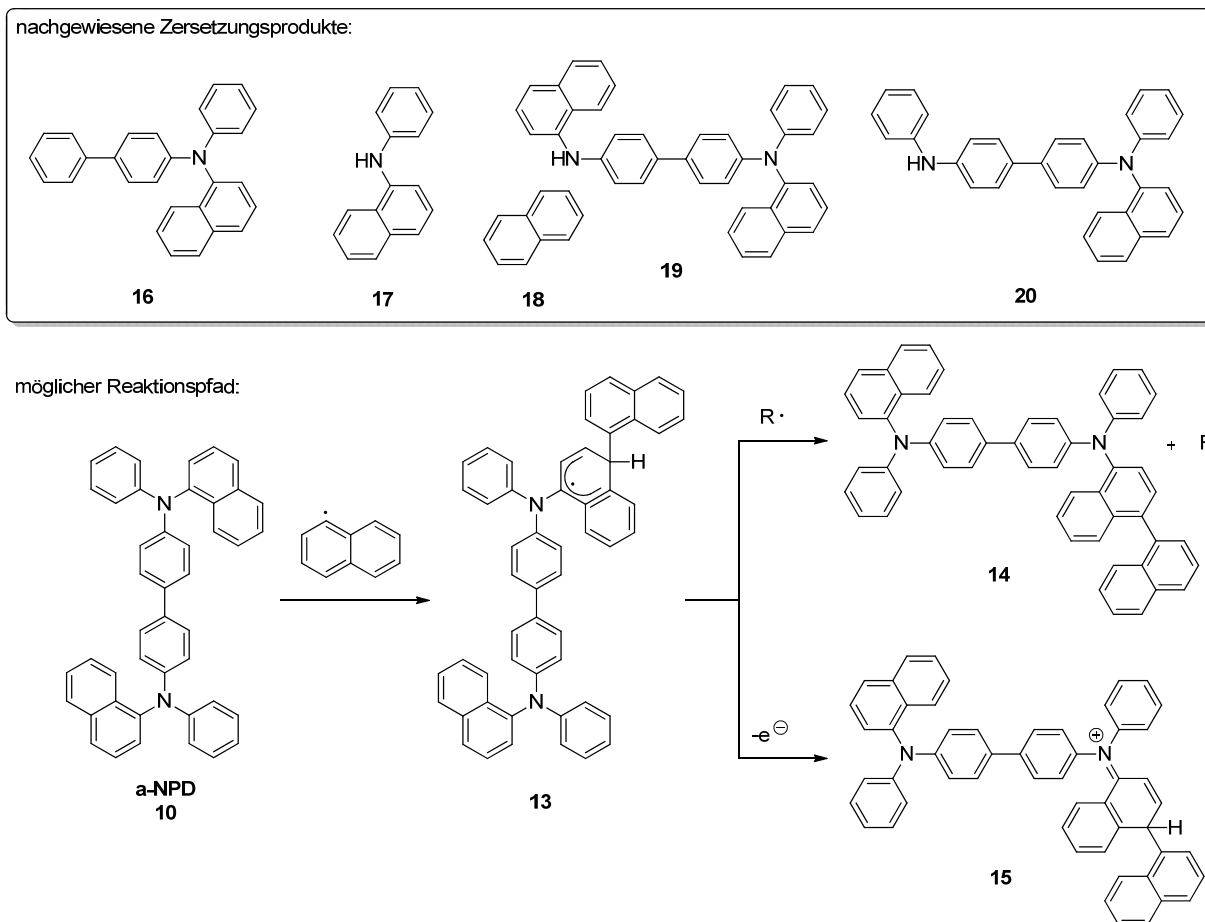


Abbildung 2.2.4: Übersicht über einige exemplarisch ausgewählte Lochtransportmaterialien.

In einer Untersuchung zum temperaturbedingten Bauteilversagen konnte ein Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur der verwendeten Lochtransportmaterialien und der thermischen Belastbarkeit des Bauteils ermittelt werden.<sup>[52]</sup> Hierbei zeigten Verbindungen wie das TPD **9** eine geringe Glasübergangstemperatur ( $T_g = 63^\circ\text{C}$ ), welche sich auf Grund der in OLEDs vorherrschenden Betriebstemperaturen von bis zu  $100^\circ\text{C}$  negativ auf die Stabilität der aufgetragenen Schichten auswirkt. Um die morphologische Stabilität der Schichten sicherzustellen, wurden Materialgestaltungsstrategien wie das dendritische „starburst“<sup>[51]</sup> oder „spiro“-Konzept<sup>[53, 54]</sup> entwickelt, welche die drastische Erhöhung der Glasübergangstemperatur und der thermischen Belastbarkeit der Materialien zur Folge hatten. Entsprechende Vertreter dieser Konzepte sind Verbindungen wie TCTA **11** ( $T_g = 151^\circ\text{C}$ ,  $T_d > 450^\circ\text{C}$ )<sup>[51]</sup> oder das Spirofluoren-Derivat spiro-TAD **12** ( $T_g = 133^\circ\text{C}$ ).<sup>[54]</sup>

Die generelle Anforderung eines großen HOMO-LUMO-Abstandes an Ladungsträger-transportsschichten führt im Falle der Arylamin-basierten Lochleitungsmaterialien zu dem Umstand, dass die Energie ihres angeregten Singulettzustandes im Bereich ihrer Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungsenthalpie liegt.<sup>[32, 55]</sup> Dieser Tatsache folgt, dass homolytische Bindungsspaltungen durch elektrische oder photochemische Anregung immer wahrscheinlicher werden und zur Bildung von zahlreichen Zersetzungsprodukten innerhalb der Funktionsschicht führen können.<sup>[55]</sup> Hierbei konnte anhand von GPC- und HPLC/MS-basierten Untersuchungen am Beispiel des Lochtransportmaterials  $\alpha$ -NPD **10** gezeigt werden (Schema 2.2.1), dass die im Betrieb einer OLED gebildeten, angeregten Singulettzustände eines Emittermaterials per Energietransfer auf die  $\alpha$ -NPD-Moleküle an der HTL/EML-Grenzfläche übertragen werden können. Dies führt zur homolytischen Bindungsdissoziation der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen, wobei die gebildeten radikalischen Spezies zu Additions- oder Disproportionierungsreaktionen mit benachbarten Molekülen befähigt sind. Hierbei kommt es zur unselektiven Bildung von sowohl polymeren als auch niedermolekularen Addukten, welche sich negativ auf die Emissionseigenschaften der OLED auswirken und somit die Lebenszeit der hergestellten Bauteile beeinflussen.



Schema 2.2.1: Möglicher Defektbildungsweg in Materialien auf Arylaminbasis. Nachgewiesene Nebenprodukte des Lochtransportmaterials  $\alpha$ -NPD **10**, sowie ein von KONDAKOV *et al.* postulierter Reaktionspfad zur Bildung von Defekten, welche die Bauteileffizienz mindern.<sup>[55]</sup>

---

Auf Grund der ausgedehnten  $\pi$ -konjugierten Natur der entstehenden Verbindungen ist es darüber hinaus möglich, dass sich stabilisierte, langlebige radikalische Zustände (**13**) ausbilden, welche als tiefe Fallenzustände, strahlungslose Rekombinationszentren oder Fluoreszenz-Quencher dienen und somit zur verminderten Effektivität des Bauteils beitragen.<sup>[55]</sup>

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass Ladungstransportmaterialien allgemein in der Lage sein müssen ihren reduzierten/oxidierten Zustand schnell und einfach einzunehmen und diesen zu stabilisieren. Die Materialien sollten sich hierbei durch ihre morphologische und strukturelle Stabilität unter den Betriebsbedingungen einer OLED auszeichnen, was durch geeignete Materialgestaltungs-konzepte wie der Dendronisierung oder der „Spiro“-Verknüpfung erreicht werden kann. Wie im nachfolgenden Kapitel 2.2.3 gezeigt wird, finden diese Konzepte ebenfalls ihre Anwendung in der Gestaltung effizienter Emittermaterialien und stellen somit ein wiederkehrendes Motiv der OLED-Funktionsmaterialien dar.

### **2.2.3. Materialien der Emitterschicht**

Die wesentliche Aufgabe einer OLED ist die effektive Konversion von elektrischem Strom in Licht, welche durch die Materialien der Emitterschicht realisiert wird. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben wurde, erfolgt dieser Elementarschritt durch die Rekombination von Ladungsträgern, was die Bildung von angeregten Zuständen der organischen Moleküle zur Folge hat, die wiederum unter Emission von Licht in ihren energetischen Grundzustand relaxieren können. Dieses Grundprinzip wurde in den letzten 30 Jahren der Forschung und Entwicklung durch verschiedene Konzepte realisiert und ist bei der Entwicklung neuer Emittermaterialien von höchster Bedeutung.

Während die erste Generation von Emittermaterialien lediglich maximal 25% der angeregten Zustände durch Fluoreszenz in sichtbares Licht überführen konnte, konnte die zweite Generation, die Schweratom-basierten Triplettemitter, bereits um die Jahrtausendwende eine interne Quantenausbeute von 100% erreichen.<sup>[19]</sup> Auch wenn das Erreichen des theoretischen Maximalwerts durch die Verwendung von Triplettemittern ermöglicht wurde, so zeigt der Einsatz dieser Materialklasse in OLEDs einige Nachteile: Neben der allgemeinen Verfügbarkeitsproblematik der hierzu verwendeten Seltenerd- und Übergangsmetalle weisen die zur Lichtemission mittels Phosphoreszenz benötigten, angeregten Tripletzzustände eine höhere mittlere Lebensdauer als ihre spingepaarten Analoga auf. Diese erhöhte Lebensdauer der angeregten radikalischen Zustände kann, insbesondere im Betrieb einer OLED bei höheren Betriebsspannungen, zu einer Vielzahl von unerwünschten

---

Reaktionen und Übergängen führen, welche die Effizienz der Lichterzeugung im Bauteil mindern. Des Weiteren stellt die Emission von Licht im blauen Spektralbereich eine besondere Herausforderung für Triplettemittersysteme dar, da diese Molekülsysteme in der Regel in geeigneten Matrizen eingebettet sind, welche den besonders hohen Anregungsenergien für die Emission blauen Lichtes standhalten müssen und darüber hinaus den Energie-Rücktransfer des Emitters auf die Matrix unterbinden sollten.

Im Jahr 2012 erreichte die dritte Generation von Emittmaterialien ihren Durchbruch, welche auf dem Prinzip der thermisch-aktivierten, verzögerten Fluoreszenz basiert.<sup>[25-27]</sup> Da das hierbei erzeugte Licht, auf Grund der System-bedingten Molekülgestaltung, eine breite spektrale Emissionscharakteristik aufweist, welche insbesondere für den Einsatz in modernen Anzeigegeräten ungeeignet ist, beschäftigen sich aktuelle Arbeiten auf dem Gebiet der Emittersysteme mit der Weiterentwicklung der TADF-Technik. Hierbei zeigte sich, dass unter Anderem die Kombination eines TADF-Emitters mit einem fluoreszenten Co-Emittersystem die bislang bestehenden Nachteile beider Systeme ausgleicht.<sup>[56]</sup> So genannte „*hyperfluorescence*“ Systeme, welche als Emitter der 3,5 Generation bezeichnet werden,<sup>[57]</sup> erlauben somit die Herstellung von OLEDs, welche lange Betriebszeiten, hohe Farbreichheiten und hohe Effizienzen aufweisen.

Diese aktuellen Arbeiten führten darüber hinaus dazu, dass die Entwicklung neuartiger fluoreszenter Emittmaterialien erneut an erhöhter Bedeutung gewonnen hat. Das nachfolgende Kapitel bietet eine Übersicht über Materialien der verschiedenen Emittgenerationen und soll anhand von ausgewählten Beispielen allgemeine Materialanforderungen, Molekülgestaltungsmöglichkeiten, als auch synthetische Zugangswege beleuchten. Einen besonderen Schwerpunkt stellen hierbei die für diese Arbeit relevanten Fluorophore auf Basis von Dihydro[1,2-*b*]fluorenen dar.

### **2.2.3.1. Fluoreszente Emittmaterialien**

Fluorophore müssen einer Vielzahl von Anforderungen entsprechen, um den effizienten Betrieb einer OLED zu gewährleisten. Allen voran sollten die verwendeten Verbindungen eine hohe interne Quantenausbeute aufweisen. Dies bedeutet, dass lediglich wenige strahlungslose Übergänge von angeregten Zuständen möglich sind, so dass strahlende Übergänge mit hoher Wahrscheinlichkeit und somit hoher Intensität erfolgen. Die Intensität des Übergangs ist dabei von dem Übergangsdipolmoment (der Größe der Umverteilung der Elektronendichte) des jeweiligen Übergangs abhängig. Dieses ist quadratisch proportional zur dimensionslosen Kennzahl der Oszillatorstärke  $f$ . Die Oszillatorstärke ist hingegen invers proportional zur

Zeitkonstanten des jeweiligen Übergangs, was sich in der sehr kurzen Fluoreszenzlebensdauer beim Übergang von  $S_0 \leftarrow S_1$  effizienter Fluorophore (mit  $f = 1$ ) zeigt.

Zu den effizientesten und meistuntersuchten Fluorophoren gehören reine Kohlenwasserstoffe auf Basis von Anthracen, Pyren oder Fluoren, welche sich durch ihre große Bandlücke auszeichnen und deren starre, anellierte Ringsysteme meist geringe Zeitkonstanten für nicht-strahlende Übergänge aufweisen.<sup>[58]</sup> Für Kohlenwasserstoffe ohne Heteroatom gilt ein strenges Interkombinationsverbot, welches nicht-strahlende Übergänge des angeregten Singulettzustandes in angeregte Triplettzustände verbietet und somit den Relaxationsprozess mittels Fluoreszenz begünstigt. Neben der geforderten hohen internen Quantenausbeute der Emittermaterialien, sollten geeignete Verbindungen über eine hohe thermische Stabilität verfügen und gewissen Film-morphologischen Anforderungen entsprechen. Hierbei sollte im besonderen Maß eine kofaziale Anordnung der  $\pi$ -konjugierten Systeme im Festkörper unterdrückt werden, da diese zum Quenchen der Fluoreszenz (engl. *aggregation-caused quenching*, ACQ) oder zur Aggregatsbildung mit niederenergetischer Emission, auf Grund der Ausbildung von sogenannten Excimeren (engl. *excited dimer*), führen kann.<sup>[59]</sup> Wie am Beispiel der Anthracen-basierten Verbindung **21** zu sehen ist (Abbildung 2.2.5), zeigt das Polymorph der kofazialen Fläche-zu-Fläche-Anordnung der Anthracenmotive eine niederenergetische Excimerenemission (**A**, links), während das Polymorph unter Kante-zu-Fläche-Kontakten der Chromophore zu einer stabilen Emission im blauen Wellenlängenbereich führt (**B**, rechts).<sup>[60]</sup>

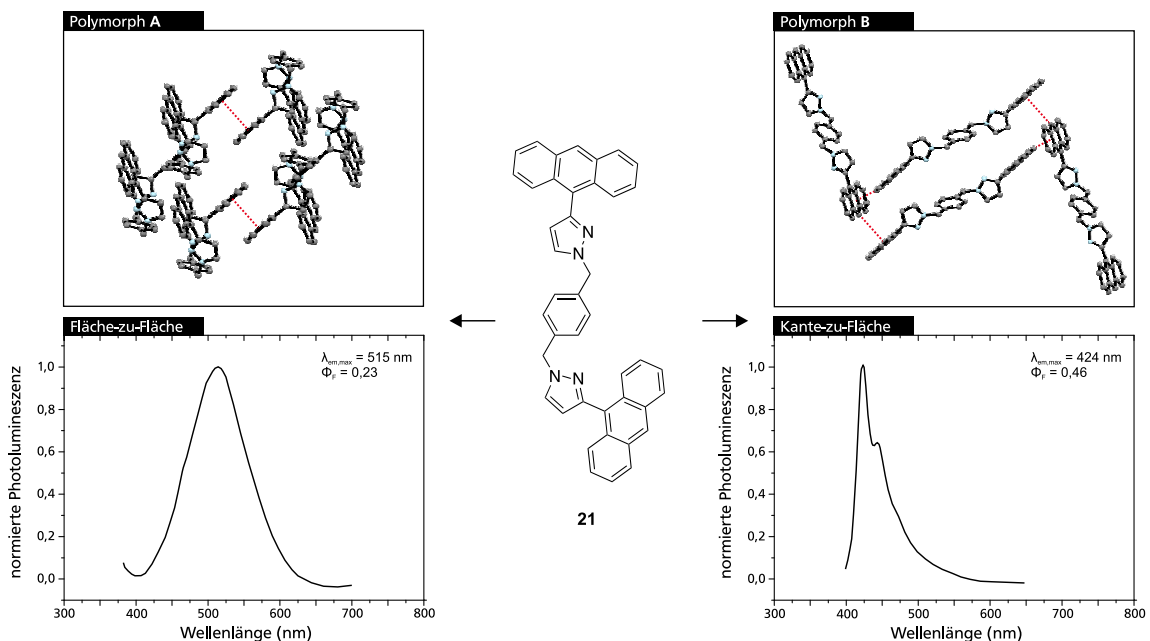


Abbildung 2.2.5: Polymorphismen einer Anthracen-basierten Verbindung **21**. Flächen-zu-Flächen-Kontakte führen zur Excimerenemission bei 515 nm (**A**, links). Flächen-zu-Kante-Kontakte führen zur stabilen Anthracen-Emission bei 424 nm (**B**, rechts) (reproduziert nach ZHANG *et al.*<sup>[60]</sup>).

Des Weiteren sollten die in OLEDs verwendeten Materialien eine geringe Kristallisationsneigung aufweisen, da dieser Prozess zu einer Verschlechterung des elektrischen Kontakts führen kann und Korngrenzen als Ladungsträgerfallen dienen, welche die Bauteilleistung herabsetzen.<sup>[61, 62]</sup> Darüber hinaus mindern polykristalline Materialien auf Grund von Lichtstreuungs- und -brechungseffekten die optische Qualität und Homogenität des emittierten Lichts einer OLED.<sup>[63]</sup> Die verwendeten Materialien sollten aus diesen Gründen homogene, amorphe Schichten ausbilden, deren Stabilität durch hohe Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) charakterisiert werden.

Neben der Möglichkeit die Aggregation und Kristallisation durch die Einbettung der Emittermoleküle in eine geeignete Matrix zu unterbinden, besteht eine syntheseseitige Strategie diesen Anforderungen für niedermolekulare Emittermaterialien zu begegnen, in der Verwendung von raumerfüllenden Substituenten an den Chromophoren.<sup>[64]</sup> Diese Gruppen sind in der Lage die Aggregationsneigung der Moleküle zu vermindern und können darüber hinaus als Ladungstransporteinheiten dienen. Auf diese Weise lässt sich die energetische Lage der Grenzorbitale auf die angrenzenden Materialien in Mehrschichtaufbauten moderner OLEDs einstellen und eine ausgeglichene Ladungsträgerbalance innerhalb der Emitterschicht sicher stellen.<sup>[58]</sup> Dieser Idee folgend, verwendeten WU *et al.*<sup>[65]</sup> das Konzept der spiroverknüpften Fluorene, um das Anthracen-basierte Emittermaterial **22** zu gestalten, welches sich durch seine hohe Quantenausbeute der Photolumineszenz  $\phi_F$  in Lösung und im Film auszeichnet ( $\phi_{F,Lösung} = 0,93$ ,  $\phi_{F,Film} = 0,84$ ) und darüber hinaus keine Excimerbildung zeigte. Analog hierzu wurde das Fluoren-basierte Emittermaterial **23** entwickelt, welches ebenfalls eine sehr hohe Quantenausbeute der Photolumineszenz ( $\phi_{F,Lösung} = 0,97$ ) aufweist und dessen Grenzorbitale an die energetischen Niveaus der benachbarten Schichten eines OLED-Schichtstapels angepasst wurden.<sup>[66]</sup>

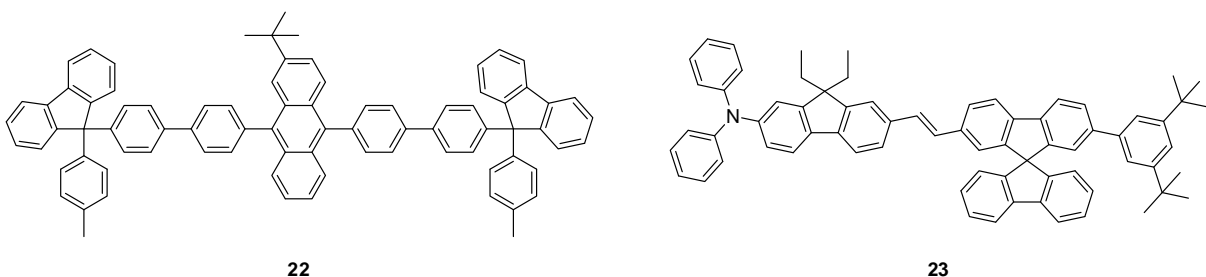


Abbildung 2.2.6: Beispiele thermisch und morphologisch stabiler Emittermaterialien auf Anthracen- **22** und Fluoren-Basis **23**.



Eine konzeptionell sehr unterschiedliche Strategie zur Ausbildung von homogenen Schichten ist die Verwendung polymerer Materialien. Während niedermolekulare Systeme (Molekulargewichte < 3000 g/mol) meist sublimationsfähig sind und somit bevorzugt aus der Gasphase abgeschieden werden, erlauben organische Halbleiter auf Polymerbasis, auf Grund ihrer hohen Molekulargewichte und allgemein sehr guten Filmbildungseigenschaften, die gleichmäßige Auftragung der Materialien über Lösungs-basierte Verfahren. Während die Prozessierung und insbesondere der Aufbau von Mehrschichtarchitekturen Gegenstand des nachfolgenden Kapitels 2.3 sind, wird im Folgenden auf die materialeitige Entwicklung polymerer Emittermaterialien eingegangen. Eine besondere Rolle nehmen in diesem Kontext Polymersysteme auf der Basis von Poly(*para*-Phenylene) (PPP) ein. Wegen ihres großen Potentials als blau-emittierende Halbleitermaterialien, handelt es sich bei Phenylene-basierten Polymeren um eine der wichtigsten und bislang meistuntersuchtsten Verbindungsklassen polymerer Licht-emittierender Dioden und polymerer Laser.<sup>[67-69]</sup>

### 2.2.3.1. Poly(*para*-Phenylene)

Das einfachste Phenylene-basierte Polymer ist das Poly(*para*-Phenylene) **24** (PPP). Zwar konnte für PPP die Emission von blauem Licht nachgewiesen werden,<sup>[70]</sup> jedoch kann die Herstellung von dünnen Polymerfilmen auf Grund der geringen Löslichkeit der Polymere lediglich über Precursor-Routen erzielt werden. Die Substitution der Repetiereinheiten mit Alkyl- oder Alkoxygruppen führt zu einer besseren Löslichkeit der Makromoleküle,<sup>[71]</sup> jedoch erhöhen die Substituenten ebenfalls die sterische Repulsion zwischen den arylischen Kettensegmenten (Abbildung 2.2.7). Somit kommt es zur Vergrößerung des Torsionswinkels der einzelnen Wiederholungseinheiten,<sup>[72, 73]</sup> was auf Grund der hierdurch reduzierten effektiven Konjugationslänge des polymeren Rückgrats zur hypsochromen Verschiebung der Emissionswellenlänge in den ultravioletten Bereich führt.<sup>[74]</sup>

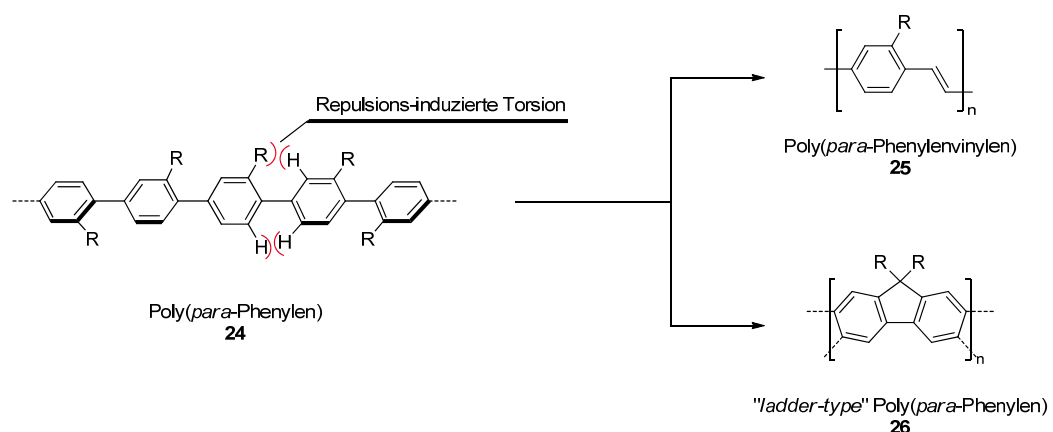


Abbildung 2.2.7: Schematische Darstellung der Repulsions-induzierten Torsion in substituierten Poly(*para*-Phenylene) **24** und der heraus entwickelten Polymerklassen der Poly(*para*-Phenylenvinylene) **25** (PPV) und „ladder-type“ Poly(*para*-Phenylene) **26** (LPPP).



Absorptionskante und das Emissionsspektrum eine geringe STOKES-Verschiebung. Photolumineszenzmessungen ergaben für eine Lösung des LPPP **26a** eine interne Quantenausbeute von 70%, welche auf die effektive Unterbindung nicht-strahlender Übergangsmöglichkeiten angeregter Zustände zurückgeführt wurde und die Vorteile des rigiden Polymerrückgrates unterstreicht. Das polymere LPPP **26a** zeigte jedoch im Film eine drastische Verringerung der Photolumineszenzquantenausbeute auf lediglich 6% und das Auftreten niederenergetischer Emissionsbanden. Diese Tatsache wurde zunächst durch die Bildung von Excimeren und durch Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten erklärt,<sup>[80]</sup> konnte jedoch später, analog zu den Beobachtungen bei der Verbindungsklasse der Polyfluorene, auf die Ausbildung chemischer Defektstellen zurückgeführt werden.<sup>[80, 81]</sup>

### 2.2.3.2.2. Polyfluorene

Eine Möglichkeit intermolekulare Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymerketten zu verringern, wurde in der Aufweichung des vollständigen Verbrückungskonzepts von PPP-Derivaten gesehen. Hierbei wirkt eine Teilverbrückung von einzelnen Wiederholungseinheiten der Repulsions- bzw. Torsions-bedingten Verringerung der effektiven Konjugationslänge der Polymere entgegen. Darüber hinaus können Seitenkettensubstituenten am polymeren Rückgrat installiert werden. Aus der Methylen-Verbrückung von jeweils zwei Phyleneinheiten resultiert die Polymerklasse der Polyfluorene **27** (PF), welche sich allgemein durch ihre hervorragenden optoelektrischen Eigenschaften, sowie durch ihre hohe thermische und chemische Stabilität auszeichnen (Abbildung 2.2.8). Die vielseitigen Variationsmöglichkeiten im Sinne von Seitenkettensubstitutionen, Copolymerisationen, der Endgruppenfunktionalisierung und der Quervernetzung erlauben unter Verwendung von PF-Derivaten die Herstellung von hoch effizienten, Licht-emittierenden Halbleitermaterialien des gesamten sichtbaren Spektralbereichs.<sup>[82]</sup> Im Allgemeinen erzielen PF dabei hohe Quantenausbeuten, wobei diese maßgeblich von der Morphologie der hergestellten Polymere beeinflusst werden.<sup>[83]</sup> Aus diesen Gründen sind PF eine der meistuntersuchtesten Strukturklassen für den Einsatz in OLEDs. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich Ausschnitte des hoch aktiven Forschungsfeldes der PF wiedergegeben werden können, sei für einen umfassenderen Überblick auf die entsprechende Literatur verwiesen.<sup>[5, 84-93]</sup>

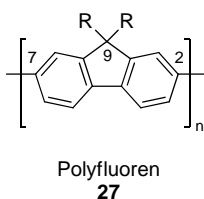
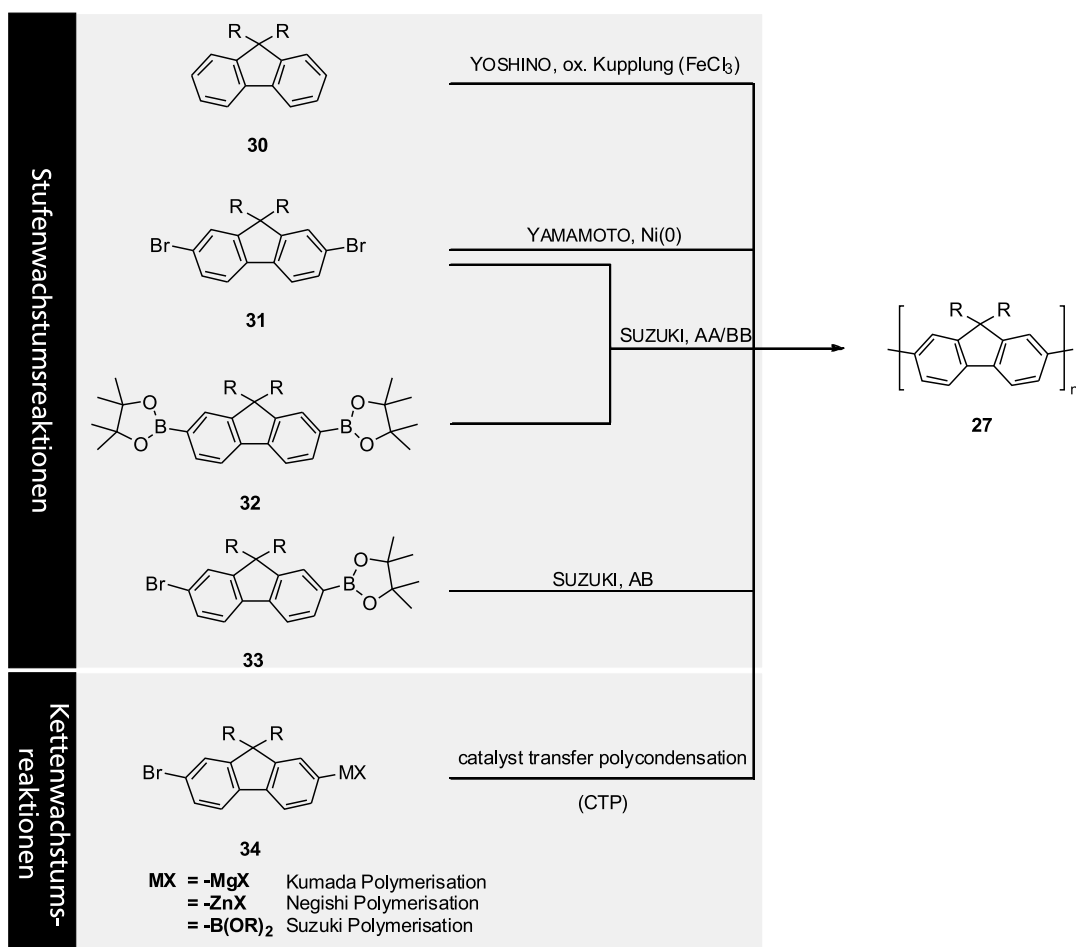


Abbildung 2.2.8: Abbildung eines Polyfluorens **27**.

Auf Grund der elektronenreichen Natur der 2- und 7-Position ihres Grundkörpers erlauben Fluorene die (regioselektive) Darstellung von Polymerketten über Polymerisationsmethoden, welche repräsentativ für eine Vielzahl von PPP-basierten Polymeren sind (Schema 2.2.3). Die erstmalige Synthese von Poly(9,9-dialkylfluorenen) **27** mit löslichkeitsvermittelnden Seitenketten erfolgte im Jahr 1991 durch die oxidative Kupplung von 9,9-Dialkylfluoren **30** unter Verwendung von Eisen(III)chlorid nach YOSHINO *et al.*<sup>[94]</sup> Das resultierende Polymer wies dabei jedoch lediglich niedrige Polymerisationsgrade, sowie Quervernetzungen und schlechte Regioselektivitäten der Verknüpfung auf. Des Weiteren führte der hohe Restgehalt an metallischen Verunreinigungen im Polymer zu schlechten Leistungen beim Einsatz in OLEDs.



Schema 2.2.3: Darstellungsmethoden von Polyfluorenen **27** (MX = Organometallhalogenid).

Eine regioselektive Möglichkeit der Polymerisation von Fluorenen **27** erlaubt die, erstmals 1977 publizierte, Polykondensationsreaktion nach YAMAMOTO *et al.*<sup>[95, 96]</sup> Die Nickel(II)-vermittelte Reaktion gestattete die Polymerisation von 2,7-dibromierten Fluorenen **31** unter milden Reaktionsbedingungen.<sup>[97, 98]</sup> Es konnten unter Verwendung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), Cyclooctadien, sowie 2,2'-Bipyridin, Polyfluorene **27** mit sehr hohen zahlenmittleren Molekulargewichten ( $\bar{M}_n$  bis 200000 g/mol, entspricht einem  $\bar{P}_n$  von etwa

---

500) dargestellt werden.<sup>[99]</sup> Aufgrund der ausgezeichneten konstitutionellen Breite, den milden Reaktionsbedingungen und der einfachen Zugänglichkeit der erforderlichen Monomerstrukturen (AA-Typ), findet die Polykondensationsreaktion nach YAMAMOTO *et al.* auch heute noch Anwendung in der Synthese polymerer aromatischer Strukturen. Hierbei ist nachteilig zu erwähnen, dass die Reaktion den stöchiometrischen Einsatz der Nickel-Verbindung erfordert, was sich allgemein in einem hohen Metallrestgehalt im resultierenden Polymer bemerkbar macht. Dieser vermindert die Leistungsfähigkeit des Polymers in OLEDs und erzwingt zusätzliche Aufreinigungsverfahren.

Zwei Möglichkeiten der Darstellung von Polyfluorenen mit äußerst geringem Metallrestgehalt stellen hingegen die beiden Typen der Palladium-katalysierten SUZUKI-Polykondensationsreaktion (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>- und AB-Typ) dar. Hierbei gelang es LECLERC *et al.*<sup>[100]</sup> anhand der SUZUKI-Polykondensationsreaktion des A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Typs hochmolekulare Polyfluorene **27** ( $\bar{M}_n$  50000 g/mol,  $\bar{P}_n \approx 100$ ) herzustellen. Da diese Art der Reaktion dem allgemeinen Verhalten von Stufenwachstumsreaktionen nach CAROTHERS<sup>[101]</sup> entspricht, erfordert die Darstellung langer Polymerketten über Polykondensationen des A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Typs eine strenge Einhaltung der äquimolaren Stöchiometrie der beiden benötigten Monomertypen **31** und **32**, welche experimentell nur schwer zu erreichen ist. Alternativ ist es möglich Polyfluorene über SUZUKI-Polykondensationsreaktionen nach dem AB-Typ zu erhalten. Da es sich hierbei jedoch, genauso wie bei den Polymerisationsmethoden nach YOSHINO, YAMAMOTO und der Poly-SUZUKI-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Variaten, um Stufenwachstumsreaktionen handelt, erfordert das Erreichen höherer Polymerisationsgrade allgemein sehr hohe Monomerumsätze während der Reaktion.

Eine äußerst attraktive Darstellungsmethode hochmolekularer Polyfluorene, welche darüber hinaus sehr eng-disperse Kettenlängenverteilungen aufweisen, stellen hingegen moderne Polymerisationsmethoden nach dem Prinzip des intramolekularen Katalysatortransfers (engl. *catalyst transfer polycondensation*, CTP) dar.<sup>[102]</sup> Bei dieser Übergangsmetall-katalysierten Polymerisationsmethode ist es möglich, auf Grund der Ausbildung eines assoziativen  $\pi$ -Komplexes der Übergangsmetallverbindung mit dem aromatischen Polymerrückgrat, nach dem Elementarschritt der reduktiven Eliminierung eine bevorzugte, erneute oxidative Addition des Übergangsmetalls in den Halogen-Terminus der jeweiligen Polymerkette zu erreichen. Somit ist es möglich ein formal „lebendes“ Kettenende zu erzeugen, welches in der Lage ist weitere AB-funktionalisierte Monomere zu transmetallieren und somit die Polymerisation über einen Kettenwachstumsmechanismus fortzusetzen. Varianten dieser Methode umfassen die Nickel- oder Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen nach KUMADA (MX = MgX)<sup>[103, 104]</sup> oder NEGISHI (MX = ZnX),<sup>[105]</sup>

sowie die Palladium-katalysierte Reaktion nach SUZUKI ( $MX = B(OR)_2$ ).<sup>[106-108]</sup> Der Reaktionsverlauf der Polymerisationen wird bei diesen Varianten von der typischen linearen Abhängigkeit des erzielten Polymermolekulargewichts vom Monomerumsatz begleitet und erlaubt es, auf Grund der quasi-lebenden Natur des aktiven Kettenendes, Blockcopolymere darzustellen.

Analog zu den vollständig verbrückten LPPP-Derivaten, ist eines der Hauptprobleme der Verwendung von PF **27** als blaues Emittermaterial in PLEDs (engl. *polymer light emitting diode*) ihre ungenügende Farbstabilität.<sup>[5]</sup> Hierbei kann im Zuge der thermischen Nachbehandlung der dargestellten Polymerfilme oder im Betrieb einer PLED das Auftreten einer niederenergetischen Emissionsbande ( $\lambda \approx 530$  nm) beobachtet werden. Die ursprüngliche Hypothese, dass es sich hierbei um die Bildung von Aggregaten<sup>[109]</sup> oder Excimeren<sup>[110-115]</sup> handelt, löste enorme Bemühungen aus, sterisch anspruchsvolle Substituenten in den Seitenketten oder entlang der Hauptkette von Polyfluorenen zu installieren.<sup>[5]</sup> Hierbei untersuchten LEE *et al.*<sup>[116]</sup> im Jahr 1999 den Einfluss der Länge und des Verzweigungsgrades aliphatischer Seitenketten auf das Phänomen der langwelligen Emissionsbande von Polyfluorenen. Aus ihren Studien schlossen sie, dass der Grad der Kristallinität der dargestellten Polymerfilme keinen Einfluss auf das erzielte Emissionsverhalten hat. Es stellte sich jedoch heraus, dass Polymere mit zunehmend größeren Seitenketten zunehmend schwächere, langwellige Emissionsbanden aufweisen.

Im Jahr 2001 beschrieben SETAYESH *et al.* die Einführung dendritischer Seitengruppen zur sterischen Hinderung der Bildung von Excimeren in Polyfluoren-basierten PLEDs (Abbildung 2.2.9).<sup>[117]</sup>

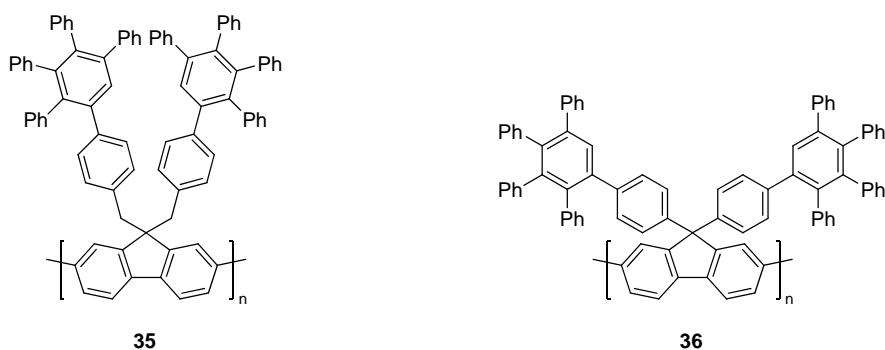


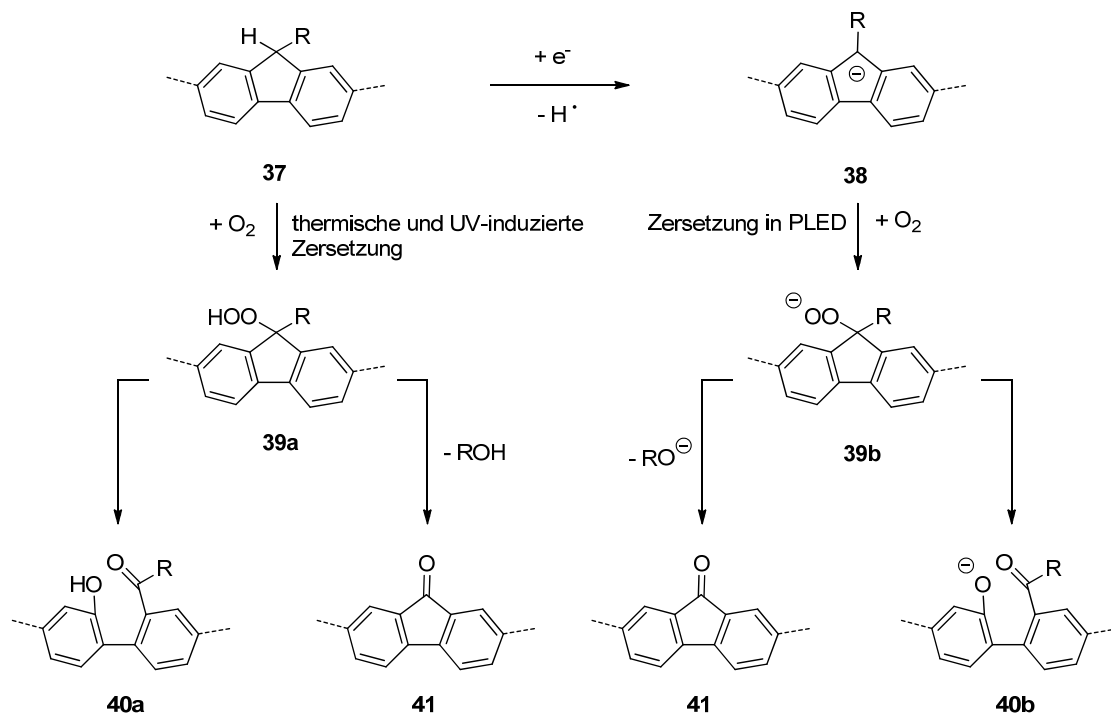
Abbildung 2.2.9: Beispiele dendritischer Seitenkettenfunktionalisierungen von Polyfluorenen **35** und **36** nach SETAYESH *et al.*<sup>[117]</sup>

Die hergestellten Polyfluorene **35** verfügten über einen mittleren Polymerisationsgrad von 40 Wiederholungseinheiten und zeigten gute Löslichkeiten in aromatischen, sowie in chlorierten Lösungsmitteln. Darüber hinaus zeichneten sie sich durch ihre sehr guten

---

filmbildenden Eigenschaften und hohen Glasübergangstemperaturen aus. Hergestellte Polymerfilme zeigten die gleichen Emissionseigenschaften wie dialkylierte PF, jedoch mit dem Unterschied, dass selbst nach eintägiger thermischer Behandlung der Polymerfilme bei 100°C in Gegenwart von Luftsauerstoff keine Bildung von niederenergetischen Emissionsbanden beobachtet werden konnten. Diese Effekte werden auf eine bessere Abschirmung des polymeren Rückgrates, sowie auf die Verhinderung der Bildung von Aggregaten zurückgeführt. Es stellte sich jedoch heraus, dass Polyfluorene des Typs **35**, auf Grund der benzylichen Positionen der Seitenketten, eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Photooxidationsreaktionen aufweisen. Sie zeigten bei der Anwendung in PLEDs somit eine schlechte Farbstabilität. Dieser Sachverhalt wurde durch die Synthese des Polyfluorens **36** mit phenylisch angebundenen, dendritischen Seitenketten belegt, welches seinen Einsatz in blau-emittierenden PLEDs fand.<sup>[118]</sup>

Während die vorgestellten Strukturkonzepte somit in einigen Fällen zur Stabilisierung der blauen Emission führten und die Hypothese der Aggregations-induzierten Excimer-Bildung somit zunächst zu bestätigen schienen, zeigten die von LIST und MOSES *et al.*<sup>[119-122]</sup> durchgeführten Arbeiten, dass sich die genannte niederenergetische Emissionsbande auf oxidative Defekte nicht-vollständig benzylic substituerter Fluorene zurückführen lässt. Enthält eine Polymerkette bereits Spuren von nicht-vollständig benzylic substituierten Fluorenyl-Grundeinheiten, so können sich Ketodefekte während der Elektrolumineszenz oder durch thermische und UV-Licht-induzierte Zersetzungsreaktionen mit Sauerstoff bilden (Schema 2.2.4). BRÉDAS, ZOJER und LIST *et al.* unterscheiden hierbei die Bildung von Fluorenon- **41** und Phenol- **40a** bzw. Phenolatdefekten **40b**.<sup>[123]</sup> Kommt es zur Bildung solcher Defekte innerhalb einer OLED, so wirken die Defektstellen auf Grund ihrer energetisch niedrigeren Lage als Fallen für sowohl angeregte Zustände, als auch für Ladungsträger. Dies hat zur Folge, dass der Licht-emittierende Zerfall von Exzitonen eine hohe Lokalisierung in Bezug auf die Defektstellen aufzeigt und sich die Emissionswellenlänge des Polymers fast vollständig bathochrom verschiebt.



Schema 2.2.4: Ketodefekt-Bildung in fluorenyl-haltigen Polymeren nach BRÉDAS, ZOJER und LIST *et al.*<sup>[123]</sup>

In einer Einzelmolekül-spektroskopischen Untersuchung zum intramolekularen Energietransfer von Polyfluorenen zu Fluorenondefekten konnten BECKER *et al.* im Jahr 2006 anhand einer Polymerreihe mit definiertem Fluorenongehalt zeigen, dass bereits 1% im Polymer enthaltener Defektstellen zu einer deutlichen Reduktion der Emissionsintensität der Polyfluorene im blauen Spektralbereich führen.<sup>[124]</sup> Dieser Effekt gestaltet sich in geschlossenen Filmen noch deutlich intensiver.<sup>[125]</sup> CHI *et al.* zeigten hierbei, dass die Intensität der grünen Emissionsbande (relativ zur blauen Emissionskomponente der Polyfluorene) überproportional mit der Konzentration der Polymere in verschiedenen Lösungen skaliert, wobei die Abklingkinetik der grünen Emission, im Gegensatz zur blauen Emission, unverändert und strikt monoexponentiell bleibt. Hieraus wurde abgeleitet, dass Aggregate bei der Entstehung der Emissionsbande keine Rolle spielen.<sup>[126]</sup> Vielmehr findet ein effizienter, intermolekularer Anregungstransfer der Fluorenssegmente auf die Fluorenondefekte statt. Hierbei zeigten GRISORIO *et al.*, dass es möglich ist die grüne Emission von photodegradierten Polyfluorenen durch die Einbindung der Makromoleküle in eine inerte Matrix zu unterbinden.<sup>[127]</sup> DAVIS *et al.* nutzten vernetzbare Polyfluorene, welche mit unterschiedlichen Bindermolekülen umgesetzt wurden, um den intermolekularen Kettenabstand der entstehenden Netzwerke zu modulieren. Dies gestattete ihnen eine Einflussnahme auf die Effizienz des intermolekularen Anregungstransfers, welcher sich letztlich in unterschiedlichen Verhältnissen der blauen und grünen Emissionsbanden auswirkte.<sup>[128]</sup>



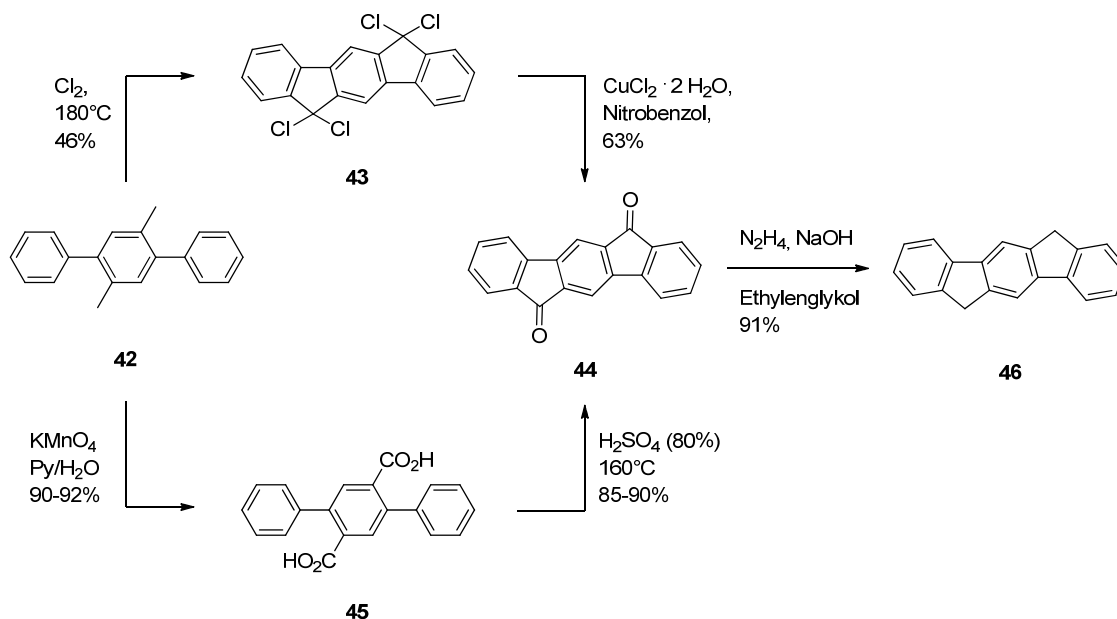
---

Aus den Resultaten kann geschlossen werden, dass eine Abschirmung des polymeren Rückgrates durch Dendronisierung die teilweise verbesserte Farbstabilität entsprechender Polyfluoren-Derivate erklärt. Die Isolation der einzelnen Polymerketten führt neben der verringerten Aggregationsneigung zu einer geringeren Effizienz des intermolekularen Anregungstransfers zu den Defektstellen und mindert somit die Intensität der niederenergetischen Emissionsbande. Darüber hinaus führen arylische Substituenten zu einer allgemein verbesserten Oxidationsbeständigkeit des Funktionsmaterials und erhöhen somit die allgemeine Farbstabilität des Emitters.

### 2.2.3.2.3. Poly(dihydroindeno[1,2-*b*]fluorene)

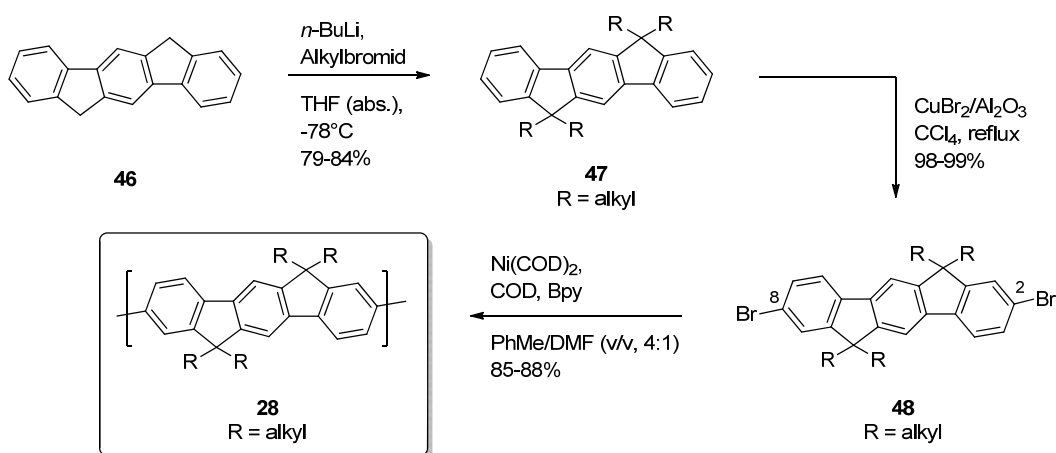
Eine vielversprechende Substanzklasse blau-emittierender Polymere für OLEDs sind Poly(dihydroindeno[1,2-*b*]fluorene) **28** (Schema 2.2.6). Strukturell bilden sie mit ihren drei methylenverbrückten Phenylringen einen Kompromiss zwischen den erläuterten „*ladder-type poly(para-phenylenes)*“ **26** (Kapitel 2.2.3.2.1) und den Polyfluorenen **27** (Kapitel 2.2.3.2.2). Ihr intrinsisches Emissionswellenlängenmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 438 nm<sup>[129]</sup> und stellt somit, auf Grund der, im Vergleich zu Polyfluorenen **27** mehr als zwanzigfach größeren, Empfindlichkeit des menschlichen Auges in diesem Spektralbereich<sup>[130]</sup>, einen guten Ausgangspunkt für die Herstellung blau-emittierender PLEDs dar.

Die Synthese von Dihydroindeno[1,2-*b*]fluorenen **46** erfolgte erstmals in den 1950er Jahren nach DEUSCHEL<sup>[131]</sup> über die Zwischenstufe des Diketons **44** (Schema 2.2.5). Ausgehend vom Terphenyl **42** erfolgte im Auftaktschritt der Synthesesequenz eine Polychlorierung unter gleichzeitigem Ringschluss zum tetrachlorierten Indeno[1,2-*b*]fluoren **43**. Die anschließende Hydrolyse von **43** führte zum Diketon **44**. In einer alternativen Syntheseroute wurden zunächst die Methylgruppen des Terphenyl-Derivats **42** mit Kaliumpermanganat in Pyridin zu Carbonsäurefunktionen oxidiert, welche daraufhin durch den Einsatz von 80%iger Schwefelsäure in das Diketon **44** überführt wurden.<sup>[132]</sup> Die Reduktion des Diketons **44** zum Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **46** erfolgte nach DEUSCHEL ursprünglich unter Verwendung von elementarem Zink.<sup>[131]</sup> Eine effektivere Reduktion konnte jedoch über eine WOLFF-KISHNER-Reaktion unter Verwendung von Hydrazin und Natriumhydroxid erreicht werden.<sup>[133]</sup>



Schema 2.2.5: Synthese des Dihydroindeno[1,2-b]fluorens **46** nach DEUSCHEL und CHARDONNENS.<sup>[131, 133]</sup>

Im Jahr 2000 stellten SETAYESH *et al.*, ausgehend von dem nach DEUSCHEL<sup>[131]</sup> synthetisierten Grundkörper **46**, tetraalkylierte und 2,8-dibromierte Dihydroindeno[1,2-b]fluorene **48** her, welche anschließend unter YAMAMOTO-Bedingungen polymerisiert wurden (Schema 2.2.6).<sup>[129]</sup> Der Synthesepfad sah dabei zunächst die Deprotonierung der Methylenbrücken der Verbindung **46** unter Verwendung von *n*-Butyllithium, gefolgt von einer Alkylierung mit entsprechenden Alkylhalogeniden, vor. Das tetraalkylierte Dihydroindeno[1,2-b]fluorene **47** wurde unter Einsatz von, auf neutralem Aluminiumoxid aufgebrachtem, Kupfer(II)bromid regioselektiv in der 2- und 8-Position bromiert und das hierbei erhaltene Monomer **48** anschließend zu **28** polymerisiert.

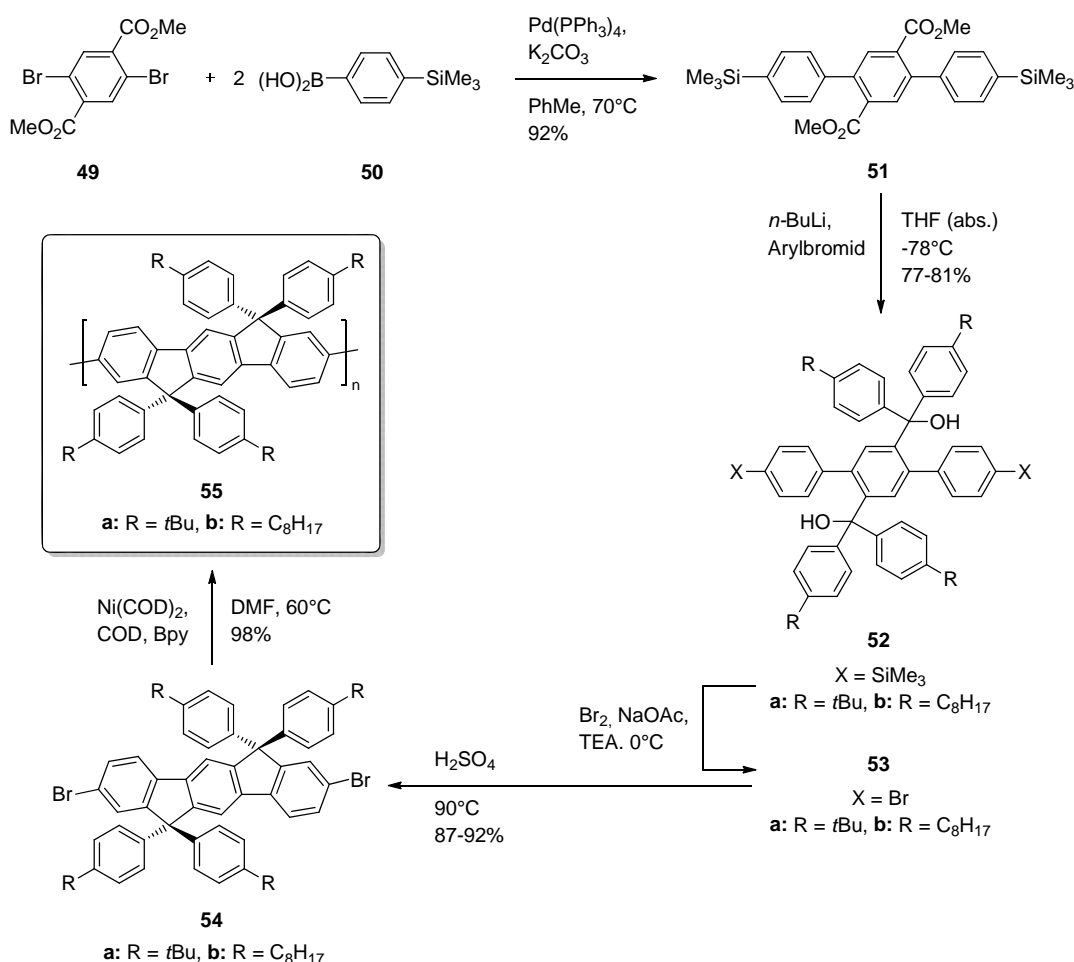


Schema 2.2.6: Synthese der tetraalkylierten Poly(dihydroindeno[1,2-b]fluorene) **28** nach SETAYESH *et al.*.<sup>[129]</sup>

Analog zu den Polymeren auf Basis von dialkylierten Fluorenen **27** zeigten auch die tetraalkylierten Poly(dihydroindeno[1,2-b]fluorene) **28** eine Tendenz zur Ausbildung einer

langwelligen Emissionsbande, welche auf Fluorenon-analoge Defekte der Polymerketten zurückgeführt wurde.<sup>[134]</sup>

Aus diesem Grund synthetisierten JACOB *et al.* im Jahr 2003 vollständig aryl-substituierte Poly(dihydroindenofluorene) **55** (Schema 2.2.7).<sup>[134]</sup> Hierzu wurde zunächst der Terphenyl-Grundkörper **51** durch eine doppelte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion hergestellt. Anschließend erfolgte die Umsetzung des Diesters **51** mit einer *in situ* erzeugten Aryllithiumspezies zu den Dicarbinolen **52**, welche durch eine bromierende Desilylierungssequenz in die 2,8-dibromierten Produkte **53** überführt wurden. Der abschließende Schritt des intramolekularen Ringschlusses erfolgte unter Verwendung von Schwefelsäure und führte zu den Monomeren **54**, welche durch die Polymerisation unter YAMAMOTO-Bedingungen die Polymere **55** lieferten.



Schema 2.2.7: Synthese von Poly(6,6',12,12'-Tetraaryl)-6,12-dihydroindenofluorenen **55** nach JACOB *et al.*<sup>[134]</sup>

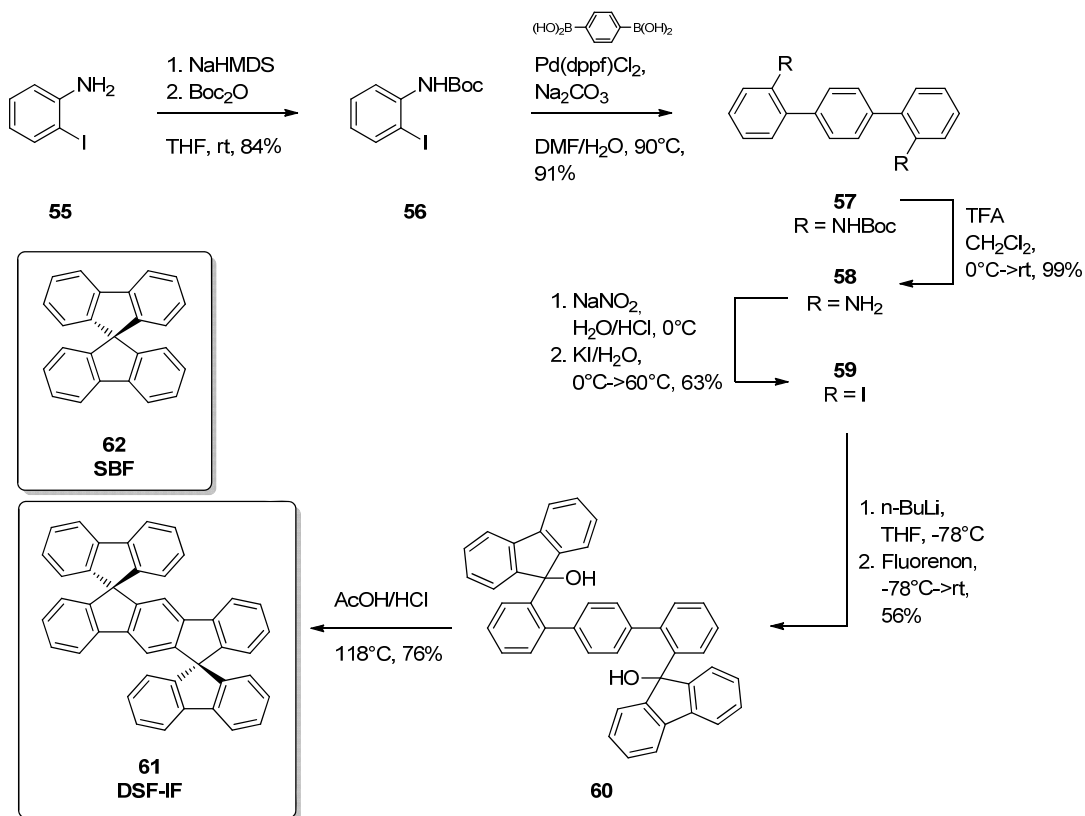
Die tetraarylierten Poly(dihydroindenofluorene) **55** konnten somit mit guten Ausbeuten synthetisiert werden und zeigten eine stabile Emission im blauen Wellenlängenbereich (435 nm und 455 nm). Darüber hinaus konnte im Betrieb der hergestellten PLEDs keine

---

Ausbildung von niederenergetischen Emissionsbanden beobachtet werden. Analog zu den Beobachtungen bei den Polyfluorenen wurde dies durch die allgemein höhere Oxidationsbeständigkeit der Polymere **55** auf Grund ihres arylischen Substitutionsmusters, sowie durch die erhöhte Amorphizität der Polymerketten im Film und der daraus resultierenden, verschlechterten Migration von Exzitonen zu Defektstellen erklärt.<sup>[134][135]</sup>

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Dihydroindeno[1,2-*b*]fluorenen nicht nur auf das Gebiet der fluoreszenten Polymere für OLEDs beschränkt ist, sondern dass Indenofluorene ebenfalls ihre Anwendung als Copolymere in organischen Dünnschichttransistoren (OFETs)<sup>[136]</sup>, in der organischen Photovoltaik (OPV)<sup>[137, 138]</sup> oder in organischen Lasern<sup>[139]</sup> haben können. Darüber hinaus können arylisch-substituierte Indenofluorene auf Grund ihrer sowohl strukturellen, als auch Film-morphologischen Stabilität, ebenfalls als „*small molecule*“-basierte Materialien eingesetzt werden. Unter Anwendung des „*spiro*“-Konzepts konnte gezeigt werden, dass Moleküle wie das Spirobifluoren **62** (SBF) eine, verglichen zu ihren nicht-spiroverknüpften Verwandten, verbesserte Film-morphologische Stabilität bei gleichbleibenden optischen Eigenschaften aufweisen.<sup>[63]</sup> Dem entsprechend zeigen auch Verbindungen wie das Dispirofluoren-indenofluoren **61** (DSF-IF) eine hohe Stabilität, welche sich im Ausbleiben von Phasenübergängen im Temperaturbereich von 0°C bis 300°C, sowie in der Unterdrückung von Defektemissionsbanden im Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm äußert.<sup>[140]</sup>

Die Darstellung von Spiro-Fluoren-substituierten Indenofluorenen ist dem synthetischen Zugangsweg zu SBF **62** angelehnt (Schema 2.2.8). Ausgehend von 2-Iodanilin **55** erfolgt zunächst die Boc-Schützung des freien Amins. Das dargestellte Carbamat **56** wird anschließend in einer doppelten SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion mit 1,4-Benzoldiboronsäure zum Terphenyl **57** umgesetzt, welches nach erfolgreicher Entschützung mit Trifluoressigsäure einer doppelten SANDMEYER-Reaktion unterworfen wird. Das hierbei erhaltene Diiodid **59** wird unter Verwendung von *n*-Butyllithium in die korrespondierende bis-metallierte Spezies überführt, welche wiederum mit Fluorenon als Elektrophil umgesetzt wird. Die Darstellung der Zielstruktur DSF-IF **61** erfolgt durch die abschließende dehydratisierende Zyklisierungsreaktion des Bis-Carbinols **60** unter Verwendung von salzsaurer Essigsäure.<sup>[140]</sup>

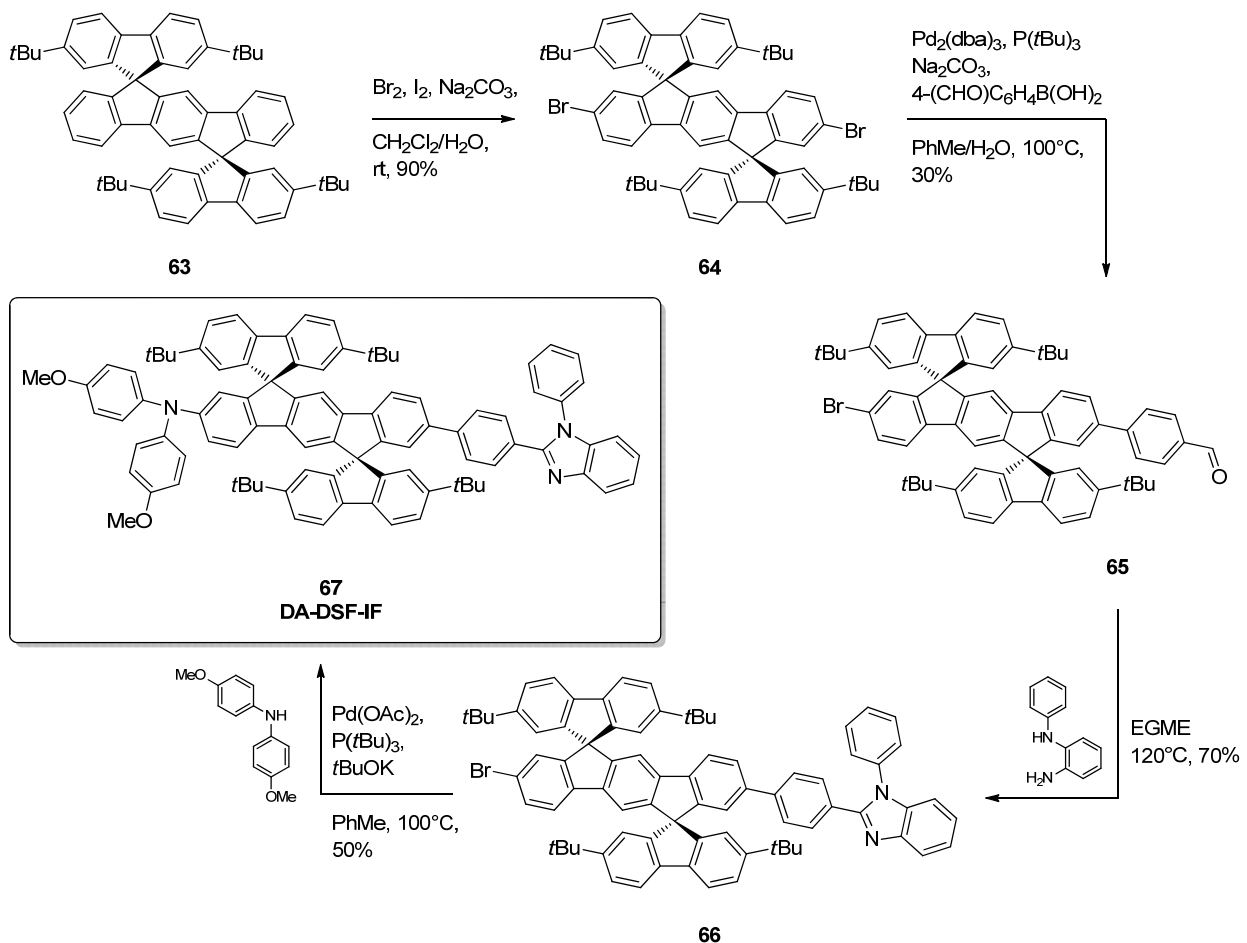


Schema 2.2.8: Syntheseroute zur Darstellung Dispirofluoren-substituierter Dihydroindeno[1,2-*b*]fluorene **61** nach PORIEL *et al.*<sup>[140]</sup>

Neben dem genannten Ausbleiben von Phasenübergängen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 300°C, zeichnet sich das dargestellte DSF-IF **61** durch seine hohe Temperaturbeständigkeit ( $T_d^{95\%} = 355^\circ\text{C}$ ) aus. Darüber hinaus wurden für angeregte Singulettzustände der Verbindung **61** kurze Fluoreszenzabklingzeiten von lediglich 1,95 ns, bei einer Photolumineszenzquantenausbeute von 62% bestimmt.<sup>[141]</sup> Die energetische Lage der Grenzorbitale wurde bei -5,76 eV für das HOMO und -2,17 eV für das LUMO ( $E_g = 3,59$  eV) ermittelt. Darüber hinaus wurde eine hohe Energie des ersten angeregten Triplettzustandes von 2,52 eV bestimmt, wobei sehr lange Abklingzeiten der Phosphoreszenz mit 2,6 s gemessen wurden. Quantenmechanische Rechnungen ergaben darüber hinaus, dass es sich bei dem Hauptübergang um den Übergang zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Energieniveau handelt und dass dieser mit einer hohen Oszillatorstärke ( $f = 0,4617$ ) erfolgt.<sup>[142]</sup>

Der Einsatz des DSF-IF **61** in sowohl ein-, als auch mehrschichtigen OLEDs (Bauteil A: ITO|PEDOT:PSS|DSF-IF|Ca, Bauteil B: ITO|PEDOT:PSS|TPD|DSF-IF|Ca) führte jedoch zu Dioden mit lediglich moderaten Effizienzen.<sup>[140]</sup> Dies wurde auf die unvorteilhafte energetische Lage der Grenzorbitale von DSF-IF **61** und insbesondere auf die mangelhafte Anreicherung von Elektronen in der Emitterschicht zurückgeführt.

Aus diesem Grund synthetisierten PORIEL *et al.* im Jahr 2011 ein Dihydroindenofluoren-Derivat, welches sowohl mit Elektronentransport-, als auch mit Lochtransport-geeigneten Einheiten versehen wurde (Schema 2.2.9).<sup>[143]</sup> Ausgehend von einem modifizierten DSF-IF Grundkörper **63** erfolgte hierbei zunächst die Dibromierung des Indenofluorens mit elementarem Brom in den Positionen 2 und 8, wobei das erhaltene Dibromid **64** anschließend einseitig mit 4-Formylbenzylboronsäure im Rahmen einer SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion zum Aldehyd **65** umgesetzt wurde. Die Darstellung der elektronendefizitären Benzimidazol-Komponente erfolgte durch die Kondensationsreaktion des Aldehyds **65** mit *N*-Phenyl-*o*-phenylendiamin. Abschließend wurde die elektronenreiche Diarylamin-Einheit durch die Palladium-katalysierte BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion des Bromids **66** mit Dimethoxydiphenylamin eingeführt.



Schema 2.2.9: Reaktionssequenz zur Darstellung des Donor-Akzeptor-substituierten DA-DSF-IF **67** NACH PORIEL *et al.*<sup>[143]</sup>

Die Grenzorbitale des Donor-Akzeptor-substituierten DA-DSF-IFs **67** wurden cyclovoltammetrisch auf -4,90 eV für das HOMO- und -2,3 eV für das LUMO-Energieniveau bestimmt ( $E_g = 2,60 \text{ eV}$ ), wobei die Verbindung eine Absorptionskante bei etwa 470 nm im UV-Spektrum des Molekülfilms zeigte. Während die Lage des Absorptionsmaximums

---

unabhängig vom jeweiligen Lösungsmittel der Messung war, zeigte sich ein ausgeprägtes solvatochromes Verhalten der Emissionswellenlänge. Dies wurde auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem angeregten Zustand des DA-DSF-IFs **67** zurückgeführt, welche indikativ für einen photoinduzierten, intramolekularen „charge-transfer“-Übergang sind.<sup>[143]</sup> Die Verbindung **67** zeigte hohe interne Quantenausbeuten von 85% als Lösung in Cyclohexan, sowie von 83% in Dichlormethan. Auf Grund der ausgeglichenen Ladungstransporteigenschaften des DA-DSF-IF **67** konnten einschichtige OLEDs hergestellt werden (ITO|PEDOT|DA-DSF-IF **67**|LiF|Al), welche eine 25-fach verbesserte Effizienz im Vergleich zu ihren nicht-funktionalisierten Derivaten (Verbindung **63**, zweischichtig: ITO|PEDOT|NPB|**63**|Ca) aufwiesen. Das Elektrolumineszenzspektrum des DA-DSF-IFs **67** zeigte darüber hinaus kein Anzeichen von niederenergetischer Defektemission.

Es zeigt sich somit, dass Dihydroindenofluorene ein äußerst attraktives Strukturmotiv für die Entwicklung neuer Funktionsmaterialien der organischen Elektronik darstellen. Die vorgestellten literaturbekannten Derivate sind die konsequente Weiterentwicklung Poly(*para*-Phenylen)-basierter Materialien und zeichnen sich in diesem Zusammenhang durch ihre hohe strukturelle, Film-morphologische und photochemische Stabilität aus. Darüber hinaus zeigen sie ein großes Potential zur strukturellen Variation. Sie bieten somit eine hervorragende Grundlage zur Erschließung der sowohl polymeren, als auch niedermolekularen Materialien, welche im Rahmen dieser Dissertation entwickelt wurden.

### 2.2.3.2. Phosphoreszente Emittermaterialien

Im Gegensatz zur Emission von Licht aus angeregten Singulettzuständen mittels Fluoreszenz, handelt es sich bei der strahlenden Relaxation von angeregten Triplettzuständen durch Phosphoreszenz um einen formal verbotenen Übergang, da dieser unter Spinumkehr erfolgt. Aus diesem Grund sind die Übergangszeiten angeregter Triplettzustände in den Grundzustand wesentlich länger als solche, welche bei fluoreszenten Übergängen beobachtet werden können. Während die Übergangsgeschwindigkeit zwischen den Zuständen  $S_0 \leftarrow T_1$  für Kohlenwasserstoffe im Bereich von Millisekunden bis Sekunden liegt, erlauben Schweratom-basierte Emittersysteme auf Grund ihrer starken Spin-Bahnkopplung eine Verkürzung der Lebenszeit der angeregten Triplettzustände auf zum Teil weniger als eine Mikrosekunde. Hierbei haben sich insbesondere Triplettemitter auf Basis von Kupfer(I)<sup>[144]</sup>-, Ruthenium(II)<sup>[145]</sup>-, Osmium(II)<sup>[146]</sup>-, Iridium(III)<sup>[147]</sup>-, Platin(II)<sup>[148]</sup>- und Gold(III)<sup>[149]</sup>-Komplexen bewährt.

---

Auf Grund der dennoch verhältnismäßig langen Lebenszeit der radikalischen Zustände der Moleküle, zeigen viele phosphoreszente Emitter verringerte Quantenausbeuten, sobald sie im Bulk eines Molekülfilms eingesetzt werden.<sup>[150]</sup> Aus diesem Grund werden phosphoreszente Emitter in der Regel in geeignete Matrizen eingebettet, welche erst das Erzielen von hohen Quantenausbeuten ermöglichen. Die Emittermoleküle innerhalb dieser sogenannten „*host-guest*“-Systeme können im Betrieb einer phosphoreszenten OLED (PhOLED) auf zwei Arten angeregt werden: Dem Energietransfer der „*host*“-Matrix auf das „*guest*“-Molekül über den FÖRSTER-Mechanismus<sup>[151]</sup> für Singulettzustände, beziehungsweise dem DEXTER-Mechanismus<sup>[152]</sup> für Triplettzustände, sowie über das direkte Einfangen von Ladungsträgern auf dem Emittermolekül in Form einer Ladungsträgerfallenstelle.

Aus den genannten Anregungswegen ergeben sich für das verwendete Material der Matrix gewisse Anforderungen<sup>[153]</sup>: Das Material sollte eine hohe Energie seines ersten angeregten Triplettzustandes aufweisen um einen möglichen Energie-Rücktransfer vom Emittermolekül auf die Matrix zu unterbinden.<sup>[154-156]</sup> Darüber hinaus sollte es über eine große Bandlücke verfügen, welche den Einsatz des Emittermaterials als Dotand ermöglicht. Hierbei ist es nötig, dass die verwendeten Matrixmaterialien ausgeglichene Ladungsträgerinjektions- und -transporteigenschaften aufweisen, womit sich eine breite Rekombinationszone der Ladungsträger innerhalb der Emitterschicht erzielen lässt und somit ungewünschte Prozesse wie beispielsweise die Triplett-Triplett-Auslöschung vermindert werden.<sup>[153]</sup> Die verwendeten Matrixmaterialien sollten darüber hinaus hohe Glasübergangstemperaturen besitzen und keine Neigung zur Aggregation aufweisen. Sie sollten in der Lage sein, die eingebetteten Emittermoleküle stabil und homogen innerhalb der Funktionsschicht zu dispergieren und dabei thermisch belastbar sein.<sup>[157]</sup>

Die Anforderung der großen Bandlücke, sowie der ausgeglichenen Ladungsträgertransporteigenschaften stellt insbesondere für die Herstellung blauer Triplettmitter-Systeme eine große Herausforderung dar. Die Substitution eines Moleküls mit den hierfür benötigten Funktionseinheiten führt in der Regel zu einer vergrößerten Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems, welche die Verkleinerung der Bandlücke des Materials zur Folge hat. Darüber hinaus führt diese Art der Substitution allgemein zu einem Absenken der energetische Lage angeregter Triplettzustände, was sie wiederum für die Verwendung als Matrixmaterialien unbrauchbar macht. Molekülgestalterische Ansätze effizienter Matrixmaterialien sehen aus diesen Gründen für gewöhnlich die Verringerung der effektiven Konjugationslänge der aromatischen Systeme vor. Dies kann durch Konzepte wie der *meta*-Verknüpfung der Aromaten, die Seitenkettenanbringung der Funktionseinheiten an einem inerten Polymer oder durch die gezielte, repulsionsbedingte Torsion zwischen



Molekülsegmenten erzeugt werden. Auch der Einsatz von elektronenreichen, bzw. -armen Heteroatomen in der Ligandensphäre der eingesetzten Übergangsmetalle, sowie in den verwendeten Matrixmaterialien, kann als Instrument zur rationalen Gestaltung relevanter Eigenschaften wie der energetischen Lage der Grenzorbitale, der angeregten Triplettzustände, sowie der Ladungsträgerinjektions- und -transporteigenschaften genutzt werden. Einen tiefergehenden Überblick über diese Konzepte liefern entsprechende Übersichtsartikel in der Literatur.<sup>[158-160]</sup>

Eines der ersten Beispiele eines „host-guest“-Emittersystems ist der von BALDO *et al.* im Jahr 1999 beschriebene Iridium-Komplex  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  **68**, welcher mit einem Gehalt von 6% in eine Matrix aus CBP **69** eingebettet wurde (Abbildung 2.2.10).<sup>[18]</sup> Auf Grund der hohen Kernladungszahl seines Zentralatoms ( $Z=77$ ) und der daraus resultierenden Spin-Bahnkopplung, weist der Komplex **68** eine sehr kurze Lebenszeit des ersten angeregten Triplettzustandes von weniger als  $1 \mu\text{s}$  auf. Durch den effizienten Energietransfer von sowohl angeregten Singulett- als auch Triplettzuständen auf das Emittermolekül konnten effiziente, grün-phosphoreszierende OLEDs hergestellt werden, welche sich durch ihre hohe externe Quantenausbeute von 7,5% ( $100 \text{ cd/m}^2$ ), sowie ihre hohe maximale Leuchtdichte von  $100000 \text{ cd/m}^2$  auszeichnen.

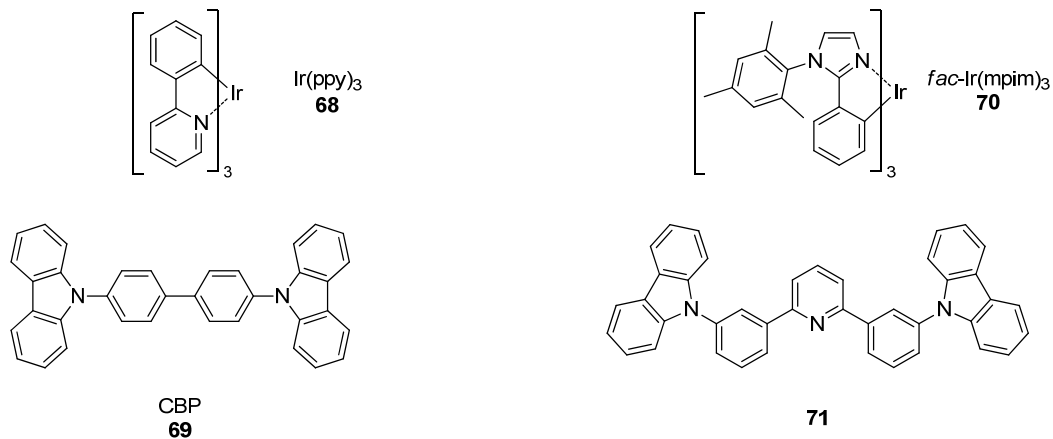


Abbildung 2.2.10: Beispiele zweier homoleptischer Triplettmitter-Systeme auf Iridium-Basis (links:  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  **68** nach BALDO *et al.*<sup>[18]</sup>, rechts:  $\text{fac-Ir}(\text{mpim})_3$  **70** nach UDAGAWA *et al.*<sup>[161]</sup>; Matrixmaterialien CBP: 4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl **69** und **71**).

Zu den besten bislang bekannten Triplettmittern gehört der tris-cyclometallierte Iridium-Komplex  $\text{fac-Ir}(\text{mpim})_3$  **70**, welcher mit Phenylimidazol-basierten Liganden versehen ist.<sup>[161]</sup> Der Komplex wurde in eine Matrix des Carbazol-basierten Materials **71** eingebettet und erlaubte die Konstruktion einer PhOLED, welche eine externe Quantenausbeute von 33,2% ( $100 \text{ cd/m}^2$ ) bei einer Lichtausbeute von  $71,9 \text{ lm/W}$  und einer Betriebsspannung von  $3,22 \text{ V}$  erzielte. Die herausragenden Ergebnisse wurden dabei auf die kurze Lebenszeit der

---

angeregten Triplettzustände von lediglich  $1,5 \mu\text{s}$ , sowie auf die optimale Abstimmung der relativen energetischen Lagen der eingesetzten Materialien und deren optimierte Schichtdicken im Bauteil zurückgeführt.

Anhand der ausgewählten Beispiele wird ersichtlich, dass es sich bei Übergangsmetallbasierten Triplettemittern um hocheffiziente Systeme für den Einsatz in OLEDs handelt. Im Rahmen der Entwicklung der „*host-guest*“-Systeme konnten grundlegende Erkenntnisse über die ablaufenden photophysikalischen Prozesse gewonnen werden und diese wiederum in die Materialentwicklung rückgekoppelt werden. Die Gestaltung der Emittersysteme stellt sich jedoch als sehr komplex dar und erfordert ein genaues Abstimmen der Ligandensphäre auf das Zentralatom und auf die umgebende „*host*“-Matrix. Darüber hinaus sind diese Emitter auf Grund der allgemein geringen Verfügbarkeit der benötigten Übergangs- und Seltenerdmetalle teuer. Um organische Licht-emittierende Dioden kostengünstig herstellen zu können, ist es somit von hohem Interesse effiziente Emitter auf der Grundlage von rein organischen Materialien zu entwickeln. Ein in dieser Hinsicht besonders interessantes Konzept stellen die im folgenden vorgestellten Emitter auf Basis der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz (TADF) dar, welche auch für die Entwicklung von Emittersystemen im Rahmen dieser Dissertation von großer Bedeutung sind.

### 2.2.3.3. TADF-Emitter

Erstmalig wurde das Phänomen der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz (TADF, auch „*E-type delayed fluorescence*“ genannt) im Jahr 1961 von PARKER und HATCHARD am Farbstoffmolekül Eosin festgestellt.<sup>[22]</sup> Es wurde beobachtet, dass die zeitversetzt aufgezeichneten Emissionsspektren der Farbstofflösungen neben der niederenergetischeren Phosphoreszenzbande ebenfalls ein Signal aufwiesen, welches isoenergetisch zum Signal des unmittelbaren Fluoreszenzspektrums war und dessen Intensitätsverhältnis in Bezug zur Phosphoreszenz einer Temperaturabhängigkeit nach ARRHENIUS folgte. Die Ursache des Auftretens der zeitversetzten Fluoreszenz wurde dabei auf die Überführung von angeregten Triplettzuständen in angeregte Singulettzustände zurückgeführt, welche wiederum strahlend in den Grundzustand relaxieren.

Seit dieser Beobachtung wurde ein ähnliches Verhalten bei einer Reihe von metallorganischen Komplexen auf Basis von Kupfer(I)<sup>[24]</sup>, Silber(I), sowie Gold(I) gefunden und führte zur ersten Anwendung in einer OLED anhand von Zinn(IV)fluorid-Porphyrin-Komplexen im Jahr 2009.<sup>[162]</sup> Die hergestellten Dioden benötigten hierbei jedoch hohe

Betriebsspannungen um ausreichend hohe Stromdichten zu erzeugen und zeigten in ihrer Elektrolumineszenz sowohl Eigenschaften der Fluoreszenz, als auch der Phosphoreszenz.

Der Durchbruch der Technologie erfolgte im Jahr 2012, als die Gruppe um ADACHI *et al.* erstmals rein organische TADF-Moleküle herstellte, welche in OLEDs externe Quantenausbeuten von über 11% erreichten.<sup>[27]</sup> Die Carbazol-basierten Verbindungen wurden hierbei, analog zu den bis dahin bekannten Schweratom-enthaltenden Triplettemittern in „host-guest“-Systemen, in eine Matrix aus CBP **69** eingebettet um Effizienz-mindernden Effekten wie dem Konzentrationsquenching und/oder der Triplet-Triplet-Auslöschung zu entgehen. Anhand der hergestellten Derivate **72a-f** konnten Emissionswellenlängen des gesamten sichtbaren Spektrums abgebildet werden (Abbildung 2.2.11).

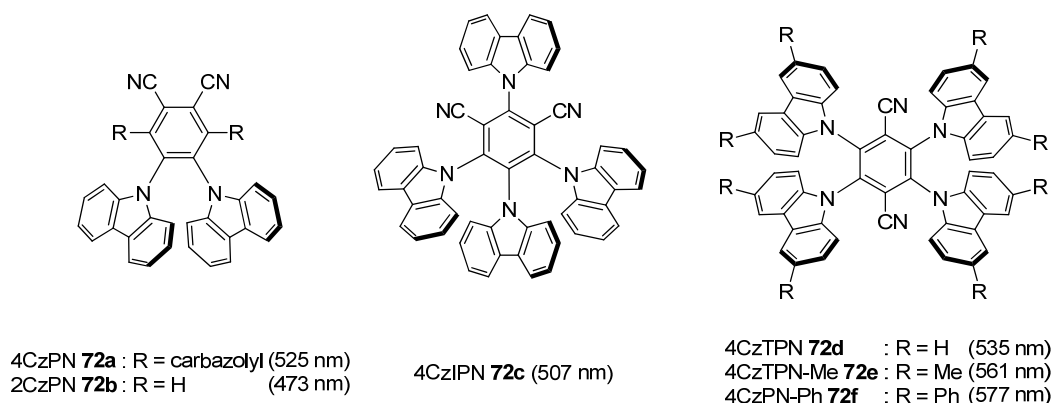


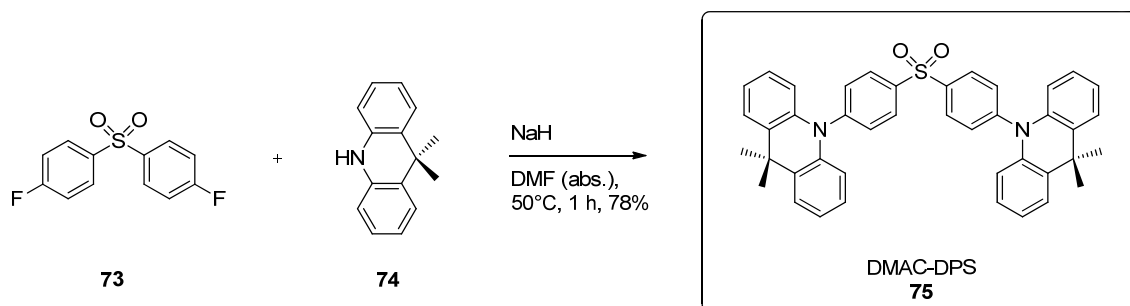
Abbildung 2.2.11: Carbazol-basierte TADF-Emittermoleküle **72** nach ADACHI *et al.* unter Abgabe der jeweiligen Emissionswellenlänge.<sup>[27]</sup>

Wie bereits einleitend beschrieben, ist eine Grundvoraussetzung des effektiven Übergangs von angeregten Tripletzuständen in angeregte Singulettzustände mittels RISC (engl. *reversed intersystem crossing*) der geringe energetische Abstand  $\Delta E_{ST}$  zwischen den betreffenden Energieniveaus. Die Größe dieses Abstands entspricht dabei der doppelten Austauschenergie zwischen den beiden ungepaarten Elektronen des jeweiligen angeregten Zustands, wobei diese proportional zum Überlapp der Wellenfunktionen des HOMO- und des LUMO-Energieniveaus ist. Es ergibt sich somit, dass durch die räumliche Trennung der Grenzorbitale die Größe von  $\Delta E_{ST}$  minimiert werden kann.<sup>[25]</sup>

Strukturell wurden die organischen TADF-Verbindungen **72** nach dem Donor-Akzeptor-Prinzip aufgebaut, welches zur räumlichen Trennung des HOMO- und LUMO-Energieniveaus auf unterschiedlichen Molekülsegmenten führt und das Erzielen von kleinen energetischen Abständen  $\Delta E_{ST}$  zwischen den angeregten Singulett- und Triplet-Zuständen ermöglicht. Besonders kleine Abstände  $\Delta E_{ST}$  lassen sich außerdem erzielen, in dem die Donor- und Akzeptorbereiche durch sterische Hinderungen wie der erzwungenen Torsion, der

Verwendung von sterisch-anspruchsvollen Gruppen oder durch die Spiroverknüpfung voneinander getrennt sind. Ein kritischer Punkt der Molekülgestaltung ist hierbei, dass ein vollständig unterbundener Grenzorberitalüberlapp in der Regel zu Übergängen mit geringer Oszillatorstärke führt, was die Effizienz des Emittermaterials verringern kann.<sup>[25]</sup>

In diesem Zusammenhang gelang es ZHANG *et al.* die energetische Lage von intramolekularen „charge transfer“-Zuständen <sup>1</sup>CT, <sup>3</sup>CT und von lokalisierten, angeregten Triplettzuständen <sup>3</sup>LE in einer Reihe von Donor-Akzeptor-Verbindungen theoretisch vorherzusagen und daraus den hoch-effizienten blauen TADF-Emitter DMAC-DPS **75** (EQE = 19,5% bei 100 cd/m<sup>2</sup>) zu entwickeln.<sup>[163]</sup> DIAS *et al.* beschrieben die außerordentliche Rolle dieser Zustände bei der effizienten Überführung von Triplett- in Singulettzustände in Donor-Akzeptor-Materialien.<sup>[26]</sup> Die Synthese von DMAC-DPS **75** erfolgte aus dem Difluorid **73** und dem Acridan **74** über eine nukleophile Substitutionsreaktion (Schema 2.2.10).



Schema 2.2.10: Darstellung des TADF-Emittermoleküls DMAC-DPS **75** nach ZHANG *et al.*<sup>[163]</sup>

Mit der Verbindung DMAC-DPS **75** konnte erstmals ein TADF-Material erhalten werden, welches selbst beim Einsatz in OLEDs ohne zusätzliche Host-Matrix hohe externe Quantenausbeuten von 19% erzielte.<sup>[164]</sup> Dieser Sachverhalt wurde durch die relative große STOKES-Verschiebung der Emission und durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen erklärt, welche zu der geringen Konzentrationsempfindlichkeit des Emitters führt.

Während die Gestaltung von TADF-Emittern über das Donor-Akzeptor-Prinzip die nötige Minimierung des energetischen Abstands  $\Delta E_{ST}$  gewährleisten kann, führt die Emission über „charge-transfer“-Zustände allgemein zu sehr breiten und unstrukturierten Emissionsbanden, welche den Einsatz dieser Materialien in Vollfarbbildschirmen unattraktiv machen. Eine Möglichkeit diesem Makel nachzukommen ist der 2014 beschriebene Ansatz, konventionelle Fluorophore mit TADF-Emittern zu kombinieren.<sup>[56]</sup> Hierbei konnte gezeigt werden, dass es möglich ist annähernd alle elektrisch erzeugten, angeregten Zustände über die Verwendung von TADF-Emittern und dem anschließenden Energietransfer auf die verschiedenen Fluorophore auszunutzen. Die schmalbandigen Emissionscharakteristika der hergestellten Bauteile entsprachen hierbei denen der jeweiligen Fluorophore, wobei sich die Dioden durch

---

ihre Langlebigkeit auszeichneten und gleichzeitig hohe externe Quantenausbeuten erzielt wurden.

Die Entwicklung der rein organischen TADF-Emitter stellt somit eine äußerst attraktive Möglichkeit zur Herstellung effizienter OLEDs dar. Hierbei zeigte sich, dass Donor-Akzeptor-Verbindungen mit abgestimmten Energieniveaus äußerst potente Struktur motive zur Gestaltung dieser Materialien darstellen und dass sogar Derivate hergestellt werden können, welche den Einsatz einer zusätzlichen Matrix überflüssig machen. Die Verarbeitung dieser Materialien erfolgte bislang in mehrschichtigen Architekturen, welche über die Abscheidung der Moleküle aus der Gasphase realisiert wurden. Um jedoch zukünftig kostengünstige und großflächige OLEDs über Flüssigphasenprozesse herstellen zu können, wurden in dieser Dissertation Materialien entwickelt, welche die hervorragenden Eigenschaften der Emittermaterialien mit der Möglichkeit der Herstellung von Schichtstapeln über Lösungsbasierte Verfahren kombinieren. Die Vorstellung allgemeiner Strategien zum Aufbau dieser Mehrschichtsysteme erfolgt im anschließenden Kapitel 2.3..

---

## 2.3. Prozessierung geeigneter Materialien

---

Im vorherigen Kapitel wurden Beispiele verschiedener Funktionsmaterialien vorgestellt, welche ihre Anwendung in den Molekülschichtstapeln moderner organischer Lichtemittierender Dioden finden. Während die molekulare Gestaltung dieser Materialien im Sinne der „Struktur-Eigenschafts-Beziehung“ im direkten Zusammenhang zu ihrer dedizierten Aufgabe innerhalb der Funktionsschicht steht und rational an den jeweiligen physikalischen Elementarschritt angepasst werden kann, ist ein weiterer, wesentlicher Aspekt der Herstellung effizienter OLEDs die praktische Verarbeitung der jeweiligen Moleküle zur Konstruktion des Gesamtbauteils. Hierbei erfordert insbesondere das Mehrschichtkonzept eine zusätzliche Beachtung und Optimierung von Grenzflächenphänomenen, welche einen erheblichen Einfluss auf die Funktion und die Stabilität der Diode haben können.

Prinzipiell lassen sich dünne Filme organischer Moleküle entweder über die Abscheidung aus der Gasphase oder durch Flüssigkeits-basierte Methoden realisieren (Abbildung 2.3.1). Aus einer klassischen Perspektive heraus werden organische Halbleitermaterialien hierbei in die beiden Materialklassen der „*small molecules*“ und der Polymere unterteilt, wobei erstere auf Grund ihres definierten und verhältnismäßig geringen Molekulargewichts (<3000 g/mol) sublimationsfähig sind. Die Verarbeitung erfolgt in diesem Fall über Verfahren wie dem Aufdampfen aus dem Ultrahochvakuum (engl. *vacuum thermal evaporation*, VTE), der „*organic vapor phase deposition*“ (OVPD) oder über moderne Druckmethoden wie dem „*organic vapor jet printing*“ (OVJP).<sup>[165]</sup>

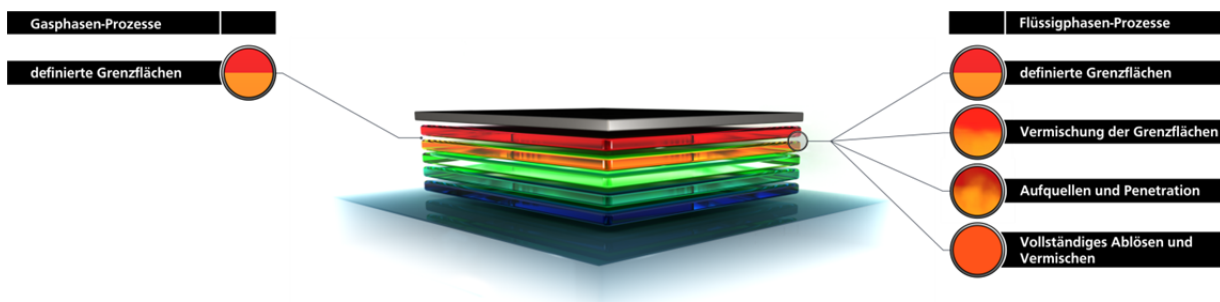


Abbildung 2.3.1: Methoden zur Herstellung von Molekülschichtstapeln und mögliche Grenzschichtphänomene.

---

Durch die sukzessive Abscheidung verschiedener Materialien erlauben diese Verfahren die Herstellung von Mehrschichtstapeln mit definierten Schichtdicken und gestatten darüber hinaus, unter Verwendung von Schattenmasken, die Mikrostrukturierung der Substratoberfläche. Sublimationsverfahren zeichnen sich dadurch aus, dass die Abscheidung aus der Gasphase einem weiteren Aufreinigungsschritt des jeweiligen Materials entspricht und dies zur Herstellung besonders leistungsfähiger Bauteile führen kann. Hierbei ist es jedoch eine zwingende Voraussetzung, dass die verwendeten Substanzen den harschen Bedingungen der Verarbeitungsmethode, insbesondere in Bezug auf ihre Thermostabilität und Filmmorphologie, standhalten. Auch wenn die halbleitenden Materialien der meisten der derzeit kommerziell hergestellten OLEDs aus der Gasphase verarbeitet wurden, handelt es sich bei dieser Methode allgemein jedoch um einen langsamen, materialineffizienten und kostenintensiven Prozess.

Dem gegenüber versprechen Flüssigphasen-basierte Verfahren durch ihre effiziente Materialausnutzung und den hohen Prozessgeschwindigkeiten in leicht zu skalierenden Rolle-zu-Rolle-Prozessen ein erhebliches Kosteneinsparpotential. Auf Grund ihres hohen Molekulargewichts und ihrer allgemein sehr guten Filmbildungseigenschaften, eignen sich polymere organische Halbleiter sehr gut für die Verarbeitung aus Lösung. Es ist jedoch zu erwähnen, dass moderne Materialien die strenge, historisch-begründete Kategorisierung zwischen „*small molecules*“ und Polymeren aufweichen. Es konnte gezeigt werden, dass sich ebenfalls entsprechend modifizierte „*small molecules*“, sowie molekular-definierte Dendrimere oder Oligomere zur Verarbeitung über Lösungs-basierte Verfahren eignen und ihren Einsatz in effizienten OLEDs finden.<sup>[166, 167]</sup> Besondere Herausforderungen bei der Herstellung von optoelektrischen Bauteilen über Flüssigphasenprozesse ergeben sich jedoch bei der Mikrostrukturierung der Substrate und der Ausbildung homogener Schichten. Hierbei gestaltet sich im Besonderen die Darstellung von Mehrschichtstapeln äußerst schwierig, da die Abscheidung einer Materiallösung auf eine bereits getrocknete Funktionsschicht die Integrität letzterer beeinflussen kann und sich negativ auf die Bauteilfunktion auswirkt.

Ungewünschte Phänomene können dabei das partielle Lösen der ersten Schicht und die anschließende Vermischung der abgelösten Moleküle mit denen der nachfolgend aufgetragenen Funktionsschicht sein, was zur Ausbildung einer Mischzone an den Grenzflächen der beiden Schichten führt. Ebenfalls möglich ist das Aufquellen der ersten Schicht mit anschließender Penetration der bestehenden Funktionsschicht durch Diffusion der gelösten Moleküle der nachfolgenden Schicht. Darüber hinaus ist es möglich, dass die erste Schicht beim Drucken der zweiten Schicht vollständig abgelöst wird und eine vollständige Vermischung der Funktionsmaterialien erfolgt.

---

Um den genannten Problemen bei der Darstellung von Mehrschichtstapeln über Flüssigphasenprozesse zu begegnen, wurden verschiedene Konzepte entwickelt, welche die Anfälligkeit der bereits prozessierten Funktionsschicht auf die Verarbeitungsbedingungen der nachfolgenden Schicht reduzieren. Diese Konzepte umfassen die Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln, die Einführung von Zwischenschichten oder Post-Prozessierungsschritte wie die Verringerung der Löslichkeit durch das nachträgliche Abspalten löslichkeitsvermittelnder Gruppen, sowie das Konzept der kovalenten Vernetzung der aufgetragenen Halbleiterschichten.

Die nachfolgenden Abschnitte sollen einen Überblick über die genannten Methoden zum Aufbau von Mehrschichtarchitekturen über Flüssigphasenprozesse liefern.

### 2.3.1. Orthogonale Lösungsmittel

Das prominenteste Beispiel der Herstellung von Mehrschichtarchitekturen in OLEDs über die Verwendung von orthogonalen Lösungsmittelsystemen ist die Verarbeitung des Lochinjektionsmaterials PEDOT:PSS **1** (Abbildung 2.3.2). Auf Grund seiner mizellaren Struktur in wässriger Lösung, in der sich die hydrophobe Leitungseinheit PEDOT im Kern und die hydrophile Matrix des PSS an der Oberfläche befinden, eignet sich das Funktionsmaterial für die Verarbeitung aus wässriger Lösung, welche durch den Einsatz von polaren Cosolventien unterstützt werden kann (Ethylenglykol oder Alkohole).<sup>[35, 168]</sup> Die Verarbeitung von PEDOT:PSS **1** aus diesen polaren Lösungsmittelsystemen erlaubt prinzipiell die Prozessierung einer Folgeschicht aus unpolaren Lösungsmitteln ohne dabei die PEDOT:PSS-Schicht zu affektieren.

Ein weiteres Beispiel ist die Synthese des Wasser- (bzw. Methanol-)löslichen Copolymers **76** nach MA *et al.*, welches als Elektronentransportschicht in mehrschichtigen OLEDs verwendet wurde.<sup>[169]</sup> Die Löslichkeit des Polymers in polaren Lösungsmitteln wurde hierbei durch die Einführung von Tetraalkylammoniumhalogenid-Gruppen in den Seitenketten des Fluoren-basierten Copolymers erzielt. Analog hierzu verwendeten HUANG *et al.* Fluoren-gebundene Tetraalkylammoniumhalogenid-Funktionen in der Synthese der effizienten Emitterpolymere **77** und **78**.<sup>[170, 171]</sup>



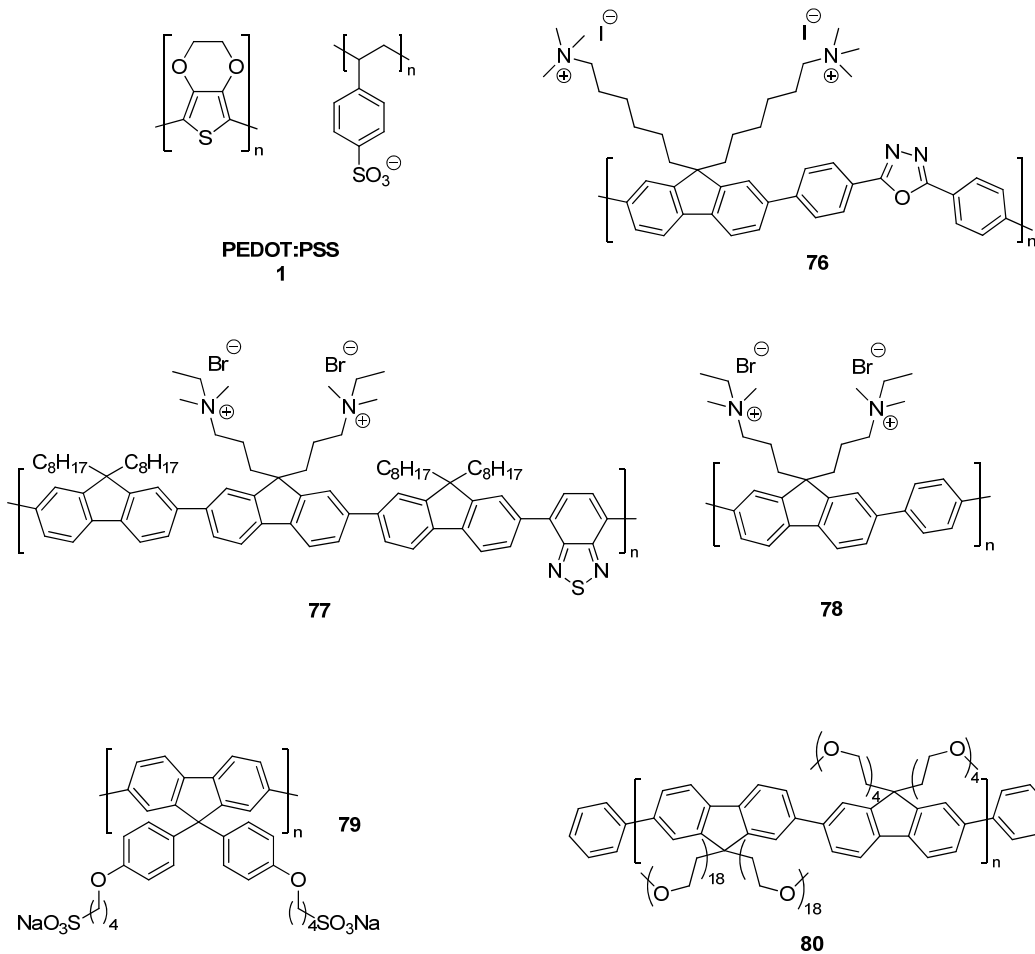


Abbildung 2.3.2: Beispiele verschiedener Materialien für die Darstellung von Molekülschichtstapeln unter Verwendung orthogonaler Lösungsmittel.

Darüber hinaus konnten wasserlösliche, Sulfonat-funktionalisierte Polymere **79** ihren Einsatz in blau-emittierenden PLEDs finden.<sup>[172]</sup> Hierbei wurde festgestellt, dass die Einführung ionischer Funktionen in den Seitenketten der verwendeten Polymere eine dotierende Wirkung im Bauteil mit sich führte.

Um keine weiteren, möglichen elektronischen Defektstellen in das Material einzuführen und die intrinsischen Halbleitereigenschaften der verwendeten Polymere zu wahren, verwendeten MÜLLEN *et al.* nicht-ionische, Oligoethylenglykol-funktionalisierte Polyfluorene **80** als Materialien einer Loch-Sperrschicht in mehrschichtigen OLEDs.<sup>[173]</sup> Das Copolymer **80** zeigte eine gute Löslichkeit in Methanol und Ethanol und konnte auf eine Emitterschicht eines Poly(tetraaryllindenofluorens) aufgetragen werden. Für einen weiterführenden Überblick über Wasser/Alkohol-lösliche Polymere und deren Anwendung in optoelektrischen Bauteilen ist auf die entsprechende Literatur zu verweisen.<sup>[174]</sup>

Auch wenn die genannten Modifikationen zu einer erhöhten Löslichkeit der Materialien in polaren Lösungsmitteln geführt haben, so ist auf Grund der aromatischen Strukturen dennoch

---

von einer verbleibenden Löslichkeit der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Toluol auszugehen, welche meist zur Prozessierung einer Folgeschicht verwendet werden. Dies kann, im Sinne der einleitend vorgestellten Grenzflächenphänomene, bei der Auftragung einer zweiten Schicht zum partiellen Lösen oder zum Aufquellen der bereits getrockneten Schichten der Materialien führen, was letztlich zu einer ungewünschten Vermischung der Funktionsmaterialien führt.

### **2.3.2. Verwendung von Zwischenschichten**

Eine konzeptionell sehr einfache Methode zur Darstellung von Molekülschichtstapeln ist die Verwendung von Zwischenschichten. Hierbei konnte gezeigt werden, dass es möglich ist eine bereits prozessierte Emitterschicht einer OLED durch die Auftragung einer nicht-lösenden, viskosen Schutzschicht aus 1,2-Propylenglykol vor dem Lösungsmittel der nachfolgend aufgetragenen Lochsperrschicht zu schützen.<sup>[175]</sup> Nach dem Auftragen der zweiten Funktionsschicht und einer abschließenden Temperaturbehandlung wurden sowohl die flüssige Zwischenschicht, als auch das Toluol, welches als Lösungsmittel zur Auftragung der zweiten Schicht verwendet wurde, verdampft und somit erfolgreich ein Molekülschichtstapel hergestellt. Das mehrschichtige Bauteil zeigte in Bezug auf das einschichtige Vergleichsbauteil eine deutlich verbesserte Leistungsfähigkeit.

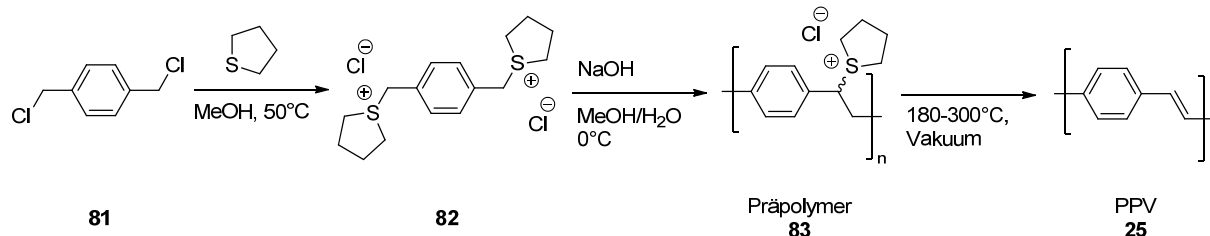
Auch wenn es sich bei der beschriebenen Strategie um eine besonders einfache Methode zur Herstellung von Molekülschichtstapeln handelt, bleibt kritisch zu betrachten, dass es im Rahmen der Prozessierung einer zweiten Schicht zur Vermischung der Lösungsmittel an der Grenzfläche kommen kann. Es ist denkbar, dass es hierbei zum Aufquellen der bereits prozessierten Schicht kommt und somit Funktionsmoleküle der nachfolgenden Schicht in die bestehende Schicht eindiffundieren können.

### **2.3.3. Post-Prozessierungsmethoden**

#### **2.3.3.1. Verringerte Löslichkeit durch nachträgliches Abspalten von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen**

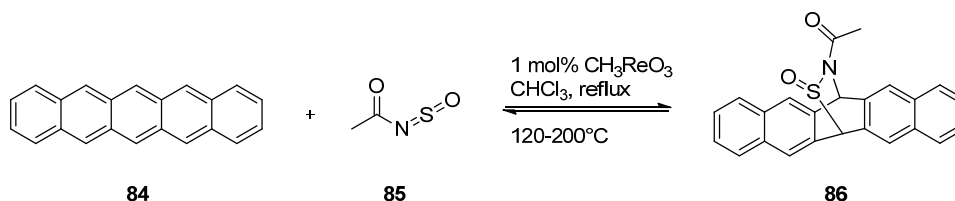
Das Prinzip der Darstellung von schwerlöslichen organischen Halbleiterfilmen über die Abspaltung von löslichkeitsvermittelnden Gruppen in einem Post-Prozessierungsschritt fand seine Anwendung bereits bei der Darstellung von schwerlöslichen, unsubstituierten PPV-Polymeren. Synthetische Zugangsmöglichkeiten zu PPVs **25** über die Präpolymerenrouten wie

beispielsweise der Sulfonium-Route sahen zunächst die Darstellung eines löslichen Präpolymers **83** vor, welches nach der Prozessierung durch thermische Eliminierung der angebrachten Sulfonium-Gruppen in das unlösliche, konjugierte PPV **25** überführt werden konnte (Schema 2.3.1).<sup>[176]</sup>



Schema 2.3.1: Beispiel einer Präpolymer-basierten Synthesestrategie zur Darstellung unlöslicher PPV-Filme.<sup>[176]</sup>

Analog hierzu war es möglich das intrinsisch schlecht-lösliche Halbleitermolekül Pentacen **84** durch die Lewisäure-katalysierte Umsetzung mit *N*-Sulfinylacetamid **85** in das gut lösliche Addukt **86** zu überführen.<sup>[177]</sup> Nach der Darstellung eines dünnen Molekülfilms durch ein Schleuderbeschichtungsverfahren konnte die Verbindung **86** durch die thermische Behandlung in einer *retro*-DIELS-ALDER-Reaktion in das ursprüngliche und unlösliche Pentacen **84** rücktransformiert werden.

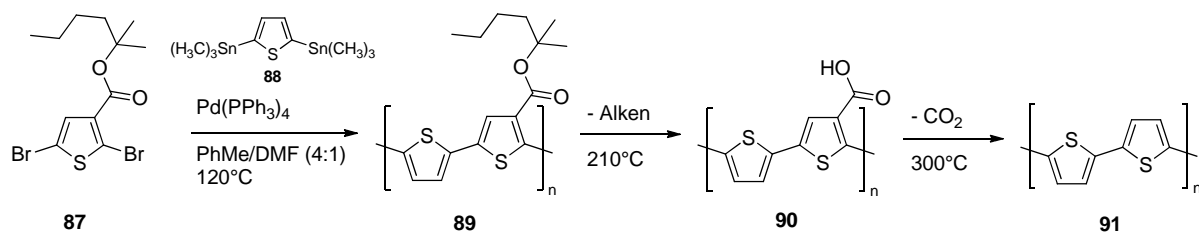


Schema 2.3.2: Beispiel der Bildung eines gut löslichen Pentacen-Addukts **86**, welches nach der Flüssigphasen-Prozessierung thermisch in das ursprüngliche und unlösliche Pentacen-Molekül **84** überführt werden kann.<sup>[177]</sup>

Bei den beiden beschriebenen Beispielen handelt es sich um Substrat-spezifische Methoden, welche die Stabilität der Materialien gegenüber hohen Temperaturen erfordern und mit der Freisetzung reaktiver Koppelprodukte verbunden sind. Darüber hinaus beeinträchtigt ein nicht-vollständiger Umsatz der Post-Prozessierungsreaktionen nicht nur die Löslichkeit der aufgetragenen Materialien, sondern hat einen direkten Einfluss auf die Konjugation der Halbleitermoleküle und deren elektrische Eigenschaften.

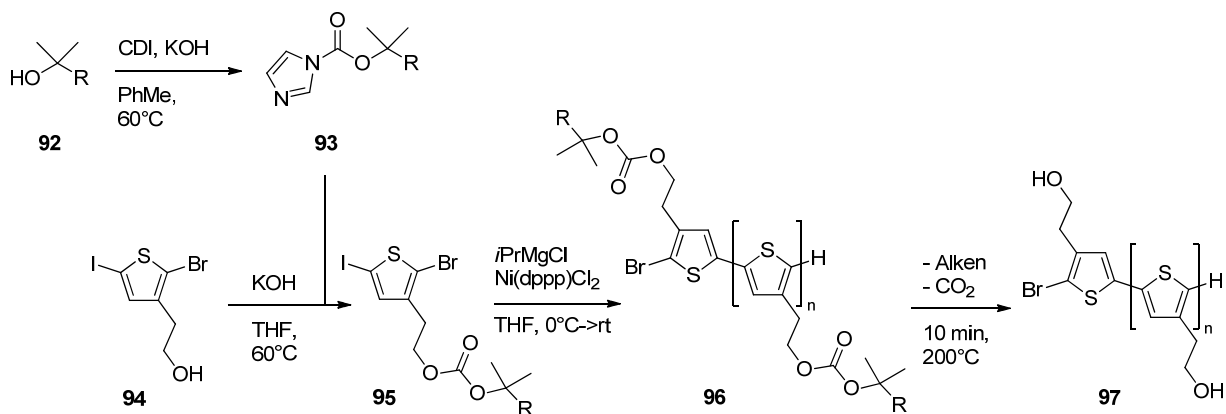
Fortgeschrittene Verfahren sehen aus diesem Grund die Freisetzung unschädlicher und einfach zu entfernender Molekülfragmente vor, welche in den Seitenketten der halbleitenden Moleküle angebracht sind. Eine besonders geeignete Funktionseinheit sind hierbei Carbonsäureester, welche in den Seitenketten von Thiophen-Copolymeren **89** angebracht wurden und sich thermisch in ihre korrespondierenden freien Carbonsäuren **90** umsetzen und

anschließend decarboxylativ vollständig aus dem Molekül **91** entfernen lassen (Schema 2.3.3).<sup>[178, 179]</sup>



Schema 2.3.3: Beispiel der Bildung eines schlechtlöslichen Polythiophen-Films durch Abspaltung einer Löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines Carbonsäureesters.<sup>[178, 179]</sup>

Eine Weiterentwicklung dieser Arbeiten sind die Polythiophene **96** nach KUHN *et al.*, welche mit tertiären Carbonaten in ihren Seitenketten funktionalisiert wurden (Schema 2.3.4).<sup>[180]</sup> Die dargestellten Polythiophene **96** erlaubten hierbei die thermisch-induzierte Abspaltung von Kohlenstoffdioxid und eines entsprechenden Alkens in einem Post-Prozessierungsschritt, welcher die Schicht der halbleitenden Makromoleküle **97** unlöslich machte und einen stabilisierenden Einfluss auf die Filmmorphologie des Polymers beim Einsatz in einer organischen Photovoltaikzelle hatte. Darüber hinaus gestattete die Wahl unterschiedlicher Alkylsubstituenten an den Carbonaten die Einstellung der jeweiligen Abspaltungstemperatur.

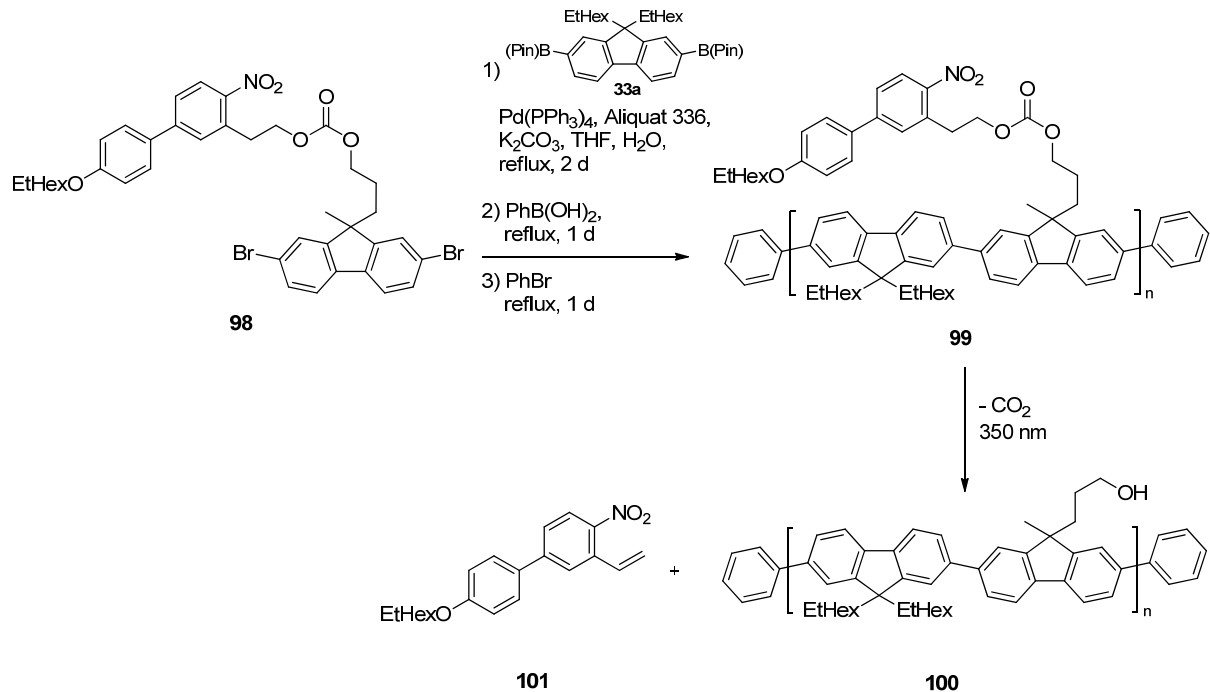


Schema 2.3.4: Beispiel der Bildung eines schlechtlöslichen Polythiophen-Films durch die Abspaltung einer Löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines Carbonats (CDI = Carbonyldiimidazol).<sup>[180]</sup>

Ein erheblicher Nachteil der thermisch-induzierten Löslichkeitserniedrigung über thermolabile, löslichkeitsvermittelnde Gruppen ist die Tatsache, dass die Seitenketten den thermischen Bedingungen ihrer Synthesesequenz standhalten müssen. Aus diesem Grund erscheint die Licht-induzierte Abspaltung entsprechender löslichkeitsvermittelnder Funktionen besonders interessant.

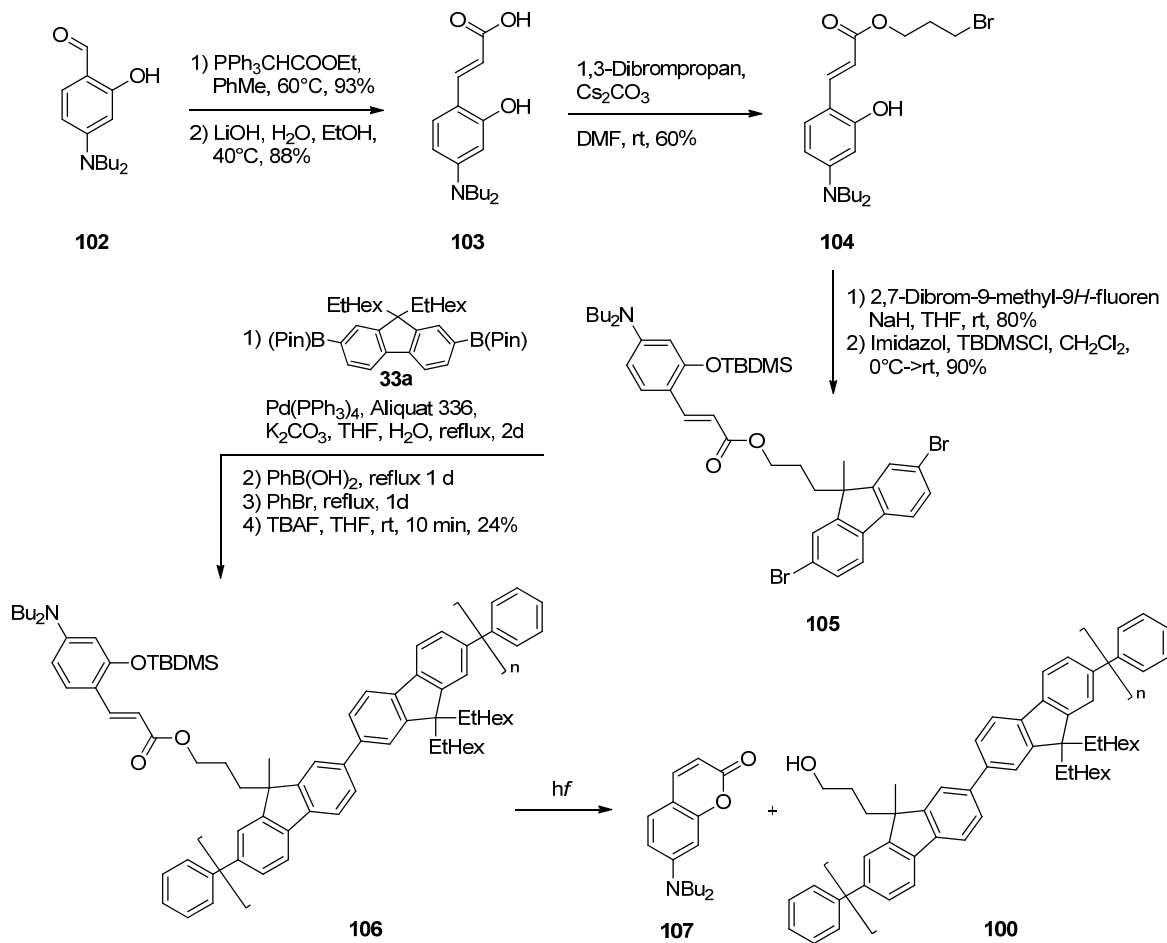
In diesem Zusammenhang synthetisierten SCHEKLE *et al.* das Fluoren-basierte Copolymer **99**, welches in seiner Seitenkette über eine Carbonatgruppe mit einem *o*-Nitrophenethyl-

Chromophor funktionalisiert wurde (Schema 2.3.5).<sup>[181]</sup> Die Bestrahlung des Polymers **99** mit UV-Licht führte dabei zur Abspaltung des entsprechenden Nitro-Styrols **101** und führte decarboxylativ zur Freisetzung des polymeren Alkohols **100**, welcher eine verringerte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufwies.



Schema 2.3.5: Beispiel der Löslichkeitsmodulation eines Polyfluorens **99** durch die photolytische Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines *o*-Nitrophenethyls.<sup>[181]</sup>

Dem gleichen Prinzip folgend, synthetisierten SCHELKLE *et al.* das in seiner Seitenkette *o*-Hydroxycinnamat-funktionalisierte Polyfluoren **106**.<sup>[182]</sup> Die funktionale Gruppe erlaubt hierbei die lichtinduzierte Abspaltung des Cinnamat-Rests unter Bildung eines Coumarins **107** und gestattet somit über die Bildung des Polyfluoren-Alkohols **100** eine Modulation der Löslichkeit. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass dieser Prozess die photolithographische, strukturierende Beschichtung von Substratoberflächen zulässt, welche eine Voraussetzung für die Herstellung Pixel-basierter OLED-Displays ist (Schema 2.3.6).



Schema 2.3.6: Beispiel der Löslichkeitsmodulation eines Polyfluorens **106**, durch die photolytische Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Seitenkette auf Basis eines *o*-Hydroxycinnamats.<sup>[182]</sup>

Anhand der aufgeführten Beispiele wird jedoch ersichtlich, dass die Modulation der Löslichkeit organischer Halbleiternmoleküle über die Abspaltung löslichkeitsvermittelnder Gruppen im Rahmen eines Post-Prozessierungsschrittes gewissen Limitationen unterliegt. Zum Einen gestaltet sich die Synthese der benötigten Moleküle in einigen Aspekten komplex, da die Reaktionsbedingungen der Reaktionssequenz so gewählt werden müssen, dass ein vorzeitiges Abspalten der labilen Funktion vermieden wird. Darüber hinaus können sich die zum Teil recht harschen Abspaltungsbedingungen negativ auf die Filmmorphologie, sowie auf die Stabilität der betreffenden Materialien auswirken. Um einen ausreichend großen Effekt der Löslichkeiterniedrigung zu erzielen, müssen die abgespaltenen Gruppen eine gewisse Größe aufweisen und sollten darüber hinaus restlos aus dem organischen Film entfernbar sein, ohne dabei die Schicht des zurückbleibenden Materials zu affektieren. Es handelt sich somit um ein komplexes, intrinsisch unökonomisches Verfahren.

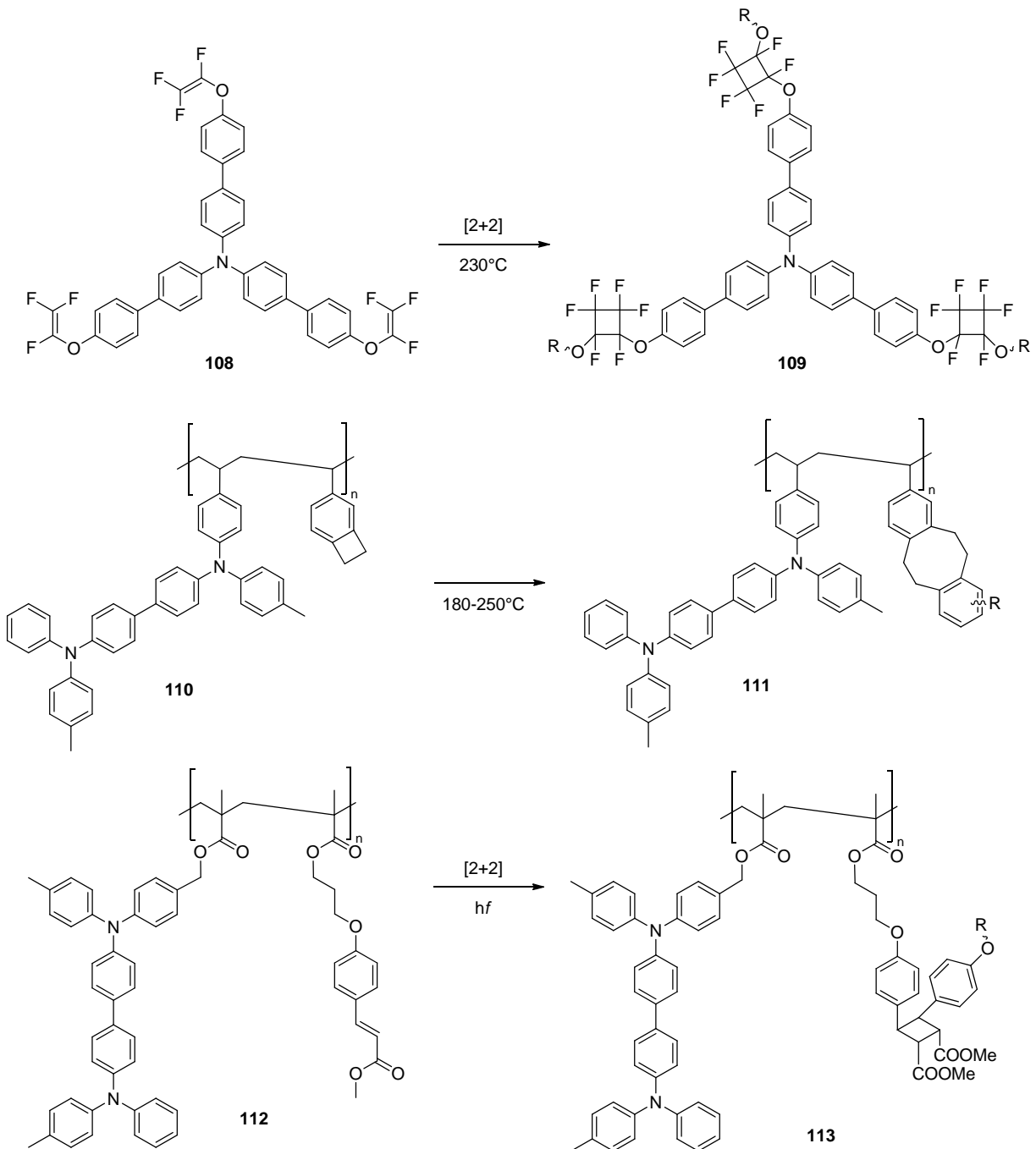
---

### 2.3.3.2. Verringerte Löslichkeit durch nachträgliches, kovalentes Vernetzen der Funktionsschicht

Ein weitaus vielseitiger anwendbares Konzept stellt die Verringerung der Löslichkeit einer aufgetragenen Halbleiterschicht durch das nachträgliche, kovalente Vernetzen der Moleküle über reaktive Gruppen dar. Im Rahmen dieser Reaktionen werden die reaktiven Gruppen selbst ein Bestandteil des resultierenden Netzwerkes und müssen nicht aus der vernetzten Schicht entfernt werden. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass sich anhand der Vernetzungsdichte ein direkter Einfluss auf das Interpenetrationsvermögen nachfolgend aufgetragener, gelöster Funktionsmoleküle ausüben lässt. Ideale Vernetzungsreaktionen sollten unter milden Reaktionsbedingungen quantitativ und schnell verlaufen, die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters nicht beeinflussen und nicht mit der Freisetzung schwerflüchtiger/-abtrennbarer Koppelprodukte verbunden sein. Darüber hinaus sollten die Vernetzungsgruppen eine hohe Stabilität aufweisen und sich der Beginn der Vernetzungsreaktion erst über einen externen Stimulus auslösen lassen.

Bestehende Vernetzungskonzepte lassen sich, analog der Polymerisationsreaktionen, in die Kategorien der Stufenreaktionen (Dimerisierungs- bzw. Kondensationsreaktionen) und der Kettenwachstumsreaktionen unterteilen. Die Vernetzungsfunktionen können sich hierbei in den Seitenketten bestehender Polymerketten befinden oder direkt an niedermolekularen Verbindungen angebracht sein.

Um ein schwerlösliches, dreidimensionales Netzwerk über Stufenwachstumsreaktionen ausbilden zu können, benötigen die eingesetzten Materialien prinzipiell mindestens drei vernetzbare Gruppen pro Molekül und erfordern allgemein sehr hohe Reaktionsumsätze der Vernetzungsgruppen. Beispiele von geeigneten Vernetzungsfunktionen im Umfeld organischer Halbleiter sind hierbei die thermisch über [2+2]-Cycloadditionsreaktionen dimerisierbaren Trifluorvinylether **108**<sup>[183]</sup>, das thermisch dimerisierbare Benzocyclobutan **110**<sup>[184]</sup>, sowie die lichtinduziert dimerisierbaren Cinnamate **112** (Schema 2.3.7).<sup>[185]</sup> Die vollständige Vernetzung von Halbleiterfilmen benötigte in den genannten Beispielen Reaktionszeiten von mehreren Stunden und führte im Fall der andauernden Bestrahlung der Cinnamate **112** mit UV-Licht zur Gefahr der photoinduzierten Zersetzung des Halbleitermaterials.



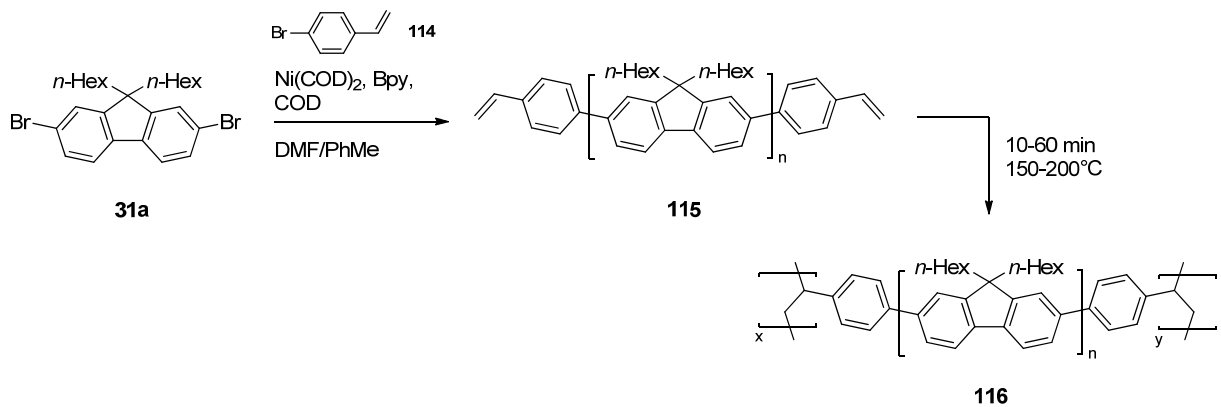
Schema 2.3.7: Beispiele dimerisierbarer Vernetzungsfunktionen in organischen Halbleitern. Trifluorvinylether **108** (oben), Benzocyclobutane **110** (mitte) und Cinnamate **112** (unten).

Dem gegenüber erscheinen Vernetzungsreaktionen über den Mechanismus der Kettenwachstumsreaktion als eine vielversprechende Alternative. Im Gegensatz zu dimerisierbaren Gruppen führt die Anbindung bereits einer einzelnen, über einen Kettenwachstumsmechanismus polymerisierbaren Funktion an einem Molekül zu der Möglichkeit der Ausbildung von Polymerketten. Die doppelte Funktionalisierung von Molekülen mit reaktiven Gruppen dieser Art führt dementsprechend unmittelbar zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes, dessen Molekulargewicht im Rahmen der



Polymerisationsreaktion exponentiell zunimmt. Zu den bekanntesten Gruppen im Rahmen der Herstellung von vernetzten Schichten organischer Halbleiter gehören Acrylate,<sup>[186]</sup> Styrole und zyklische Ether wie Epoxide oder Oxetane.

Im Jahr 1999 stellten KLÄRNER *et al.* alkylierte Polyfluorene **115** her, welche an ihren Endgruppen Styrol-Funktionen trugen (Schema 2.3.8).<sup>[187]</sup> Die unter YAMAMOTO-Bedingungen polymerisierten Makromoleküle wurden nach dem Herstellen dünner Filme unter thermischer Aktivierung vernetzt und ihre Photolumineszenz-Charakteristik mit denen nicht-funktionalisierter Derivate verglichen. Hierbei stellte sich heraus, dass die Vernetzung einen positiven Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Polymere hat und dass das Auftreten rot-verschobener Emissionsbanden unterdrückt wird.



Schema 2.3.8: Darstellung und Vernetzung Endgruppen-funktionalisierter Polyfluorene **115** nach KLÄRNER *et al.*<sup>[187]</sup>

In einer weiteren Arbeit beschäftigten sich BOZANO *et al.* mit dem Einfluss der Vernetzung auf Gemische des dialkylierten Polyfluorens **115** mit einem Arylamin-basierten Lochleitungspolymer **117** (Abbildung 2.3.3).<sup>[188]</sup>

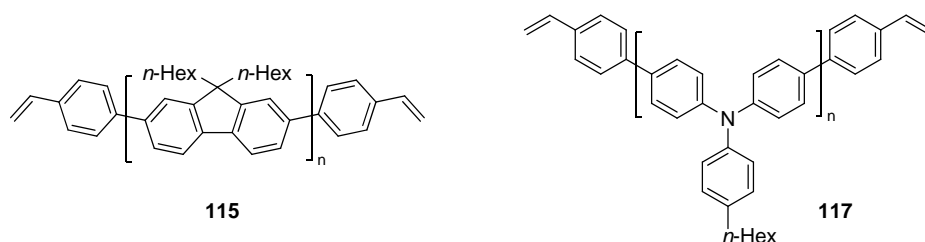
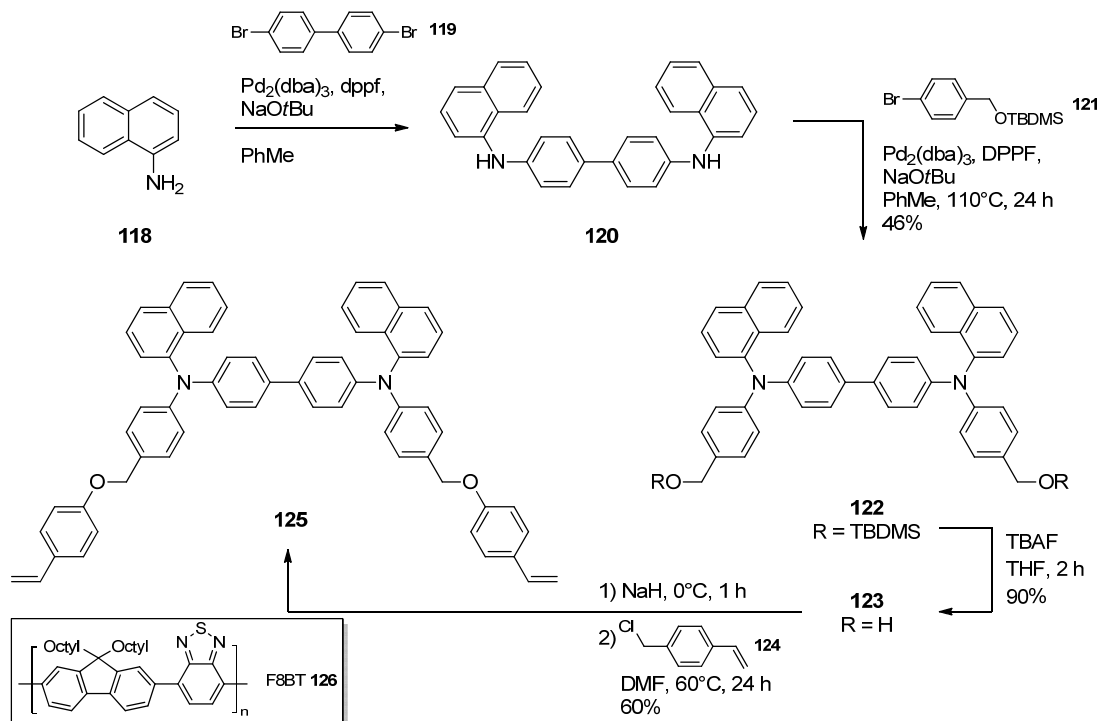


Abbildung 2.3.3: Verwendete Makromoleküle zur Darstellung von Filmen vernetzter Polymermischungen nach BOZANO *et al.*<sup>[188]</sup>

Die Polymerketten wurden hierzu im Rahmen der Polymerisationsreaktion unter YAMAMOTO-Bedingungen jeweils mit Styrol-Endgruppen versehen und ihre Gemische mit denen ihrer nicht-vernetzbaaren Analoga verglichen. Während die Filme der nicht-vernetzten Polymermischungen zu der Ausbildung von Mikrophasenseparationen neigten, stellte sich

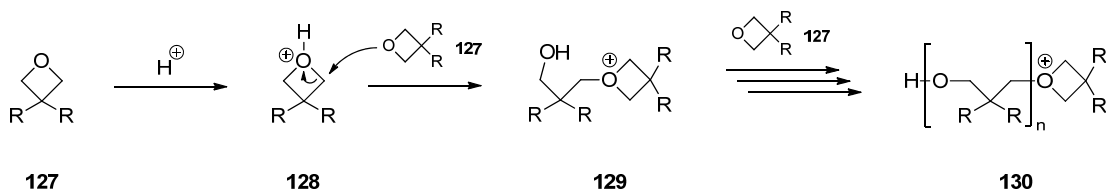
heraus, dass die Vernetzung einen positiven Effekt auf die Stabilisierung der Polymermischungen und ein intensiveres Vermischen der unterschiedlichen Polymerketten im Film zur Folge hat. Dieser Effekt wirkte sich positiv auf das Ladungsträgerinjektionsverhalten in hergestellten Bauteilen aus. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass ein schichtweises Verarbeiten der einzelnen Polymere zu Bauteilen mit verbesserter Effizienz führte.

In diesem Zusammenhang demonstrierten CHENG *et al.* die Synthese niedermolekularer, Styrol-funktionalisierter Lochtransportmaterialien und deren Einsatz in mehrschichtigen OLEDs (Schema 2.3.9).<sup>[189]</sup> Die Synthese der Arylamine, wie dem exemplarisch ausgewählten, vernetzbaren  $\alpha$ -NPD-Derivat **125**, erfolgte hierbei ausgehend von 4,4'-Dibrombiphenyl **119** über eine zweistufige BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung mit dem entsprechenden Naphthylamin **118**, sowie dem geschützten Benzylalkoholhalogenid **121**. Das hierbei erhaltene Kupplungsprodukt **122** wurde anschließend entschützt und mit 4-Vinylbenzylchlorid **124** verethert. Die Arylamine bildeten nach ihrer thermisch-induzierten Vernetzung (30 min bei 170°C) sehr glatte und defektfreie Schichten aus und führten in Kombination mit dem Emitterpolymer F8BT **126** zu mehrschichtigen OLEDs (ITO|PEDOT:PSS|crosslinked **125**|F8BT **126**|CsF|Al; EQE = 2,92%, LE = 9,45 cd/A) mit verbesserten Leitungsdaten (ohne HTL: EQE = 0,72%, LE = 2,42 cd/A).



Schema 2.3.9: Beispiel eines vinylicsch vernetzbaren Lochtransportmaterials **125** nach CHENG *et al.*<sup>[189]</sup>

Eine Alternative stellt die kationische, Ring-öffnende Polymerisation (engl. *cationic ring-opening polymerisation*, CROP) von zyklischen Ethern wie Oxiranen oder Oxetanen dar (Schema 2.3.10).<sup>[190]</sup> Hierbei findet nach der Aktivierung des Ringsauerstoffatoms durch BRØNSTEDT- oder LEWIS-Säuren ein nukleophiler Angriff eines weiteren Ethers am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom des aktivierten Rings statt. Die anschließende Ringöffnung führt zur erneuten Ausbildung eines Oxoniumions, so dass durch nachfolgende nukleophile Angriffe lineare Polyetherketten erhalten werden können.



Schema 2.3.10: Mechanismus einer kationischen, ringöffnenden Polymerisation am Beispiel eines Brønstedtsäure-aktivierten Oxetans **127**.

Die Reaktivität der zyklischen Ether ist von der sterischen Hinderung der Strukturen im Übergangszustand, sowie von der Ringspannung und ihrer Basizität abhängig. Hierbei unterscheiden sich Oxirane und Oxetane weder sonderlich in ihrem sterischen Anspruch, noch in ihrer Ringspannung (Oxirane 113 kJ/mol<sup>[191]</sup>, Oxetan 105 kJ/mol<sup>[192]</sup>). Es wurde jedoch festgestellt, dass Oxetangruppen eine deutlich höhere Basizität als Oxirane aufweisen (Oxiran  $pK_B = 7.4$ , Oxetan  $pK_B = 3.1$ )<sup>[193]</sup> und dass diese Eigenschaft zu höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten von Oxetanen im Rahmen der CROP führt. Die Reaktion ist hierbei empfindlich gegenüber Nucleophilen wie Wasser, erfolgt jedoch unter geringer Volumenkontraktion.<sup>[192, 194]</sup> In ihrem nicht-aktivierten Zustand weisen Oxetane, verglichen zu Oxiranen, eine hohe Stabilität gegenüber Nucleophilen und Basen auf und sind hierdurch mit einer Vielzahl reaktiver Gruppen und synthetischen Transformationen kompatibel.

Eine etablierte Methode zur Aktivierung von zyklischen Ethern ist der Einsatz von Photosäuren (engl. *photo acid generators*, PAG), welche unter UV-Bestrahlung eine elektrophile Komponente freisetzen, die wiederum unter Weiterreaktion die Polymerisationsreaktion initiieren kann. Darüber hinaus lässt sich die Löslichkeit der Photosäuren in organischen Lösungsmitteln durch Alkylkettensubstituenten verbessern. Beispiele dieser Verbindungen sind das Diaryliodonium- **131**, sowie das Triarylsulfoniumsalz **132** nach CRIVELLO *et al.* (Abbildung 2.3.4).<sup>[195, 196]</sup> Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich die Polymerisation von Oxetanen ebenfalls durch den Einsatz von Nitrosylkationen initiieren lässt.

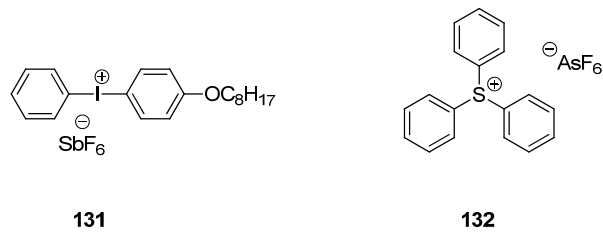
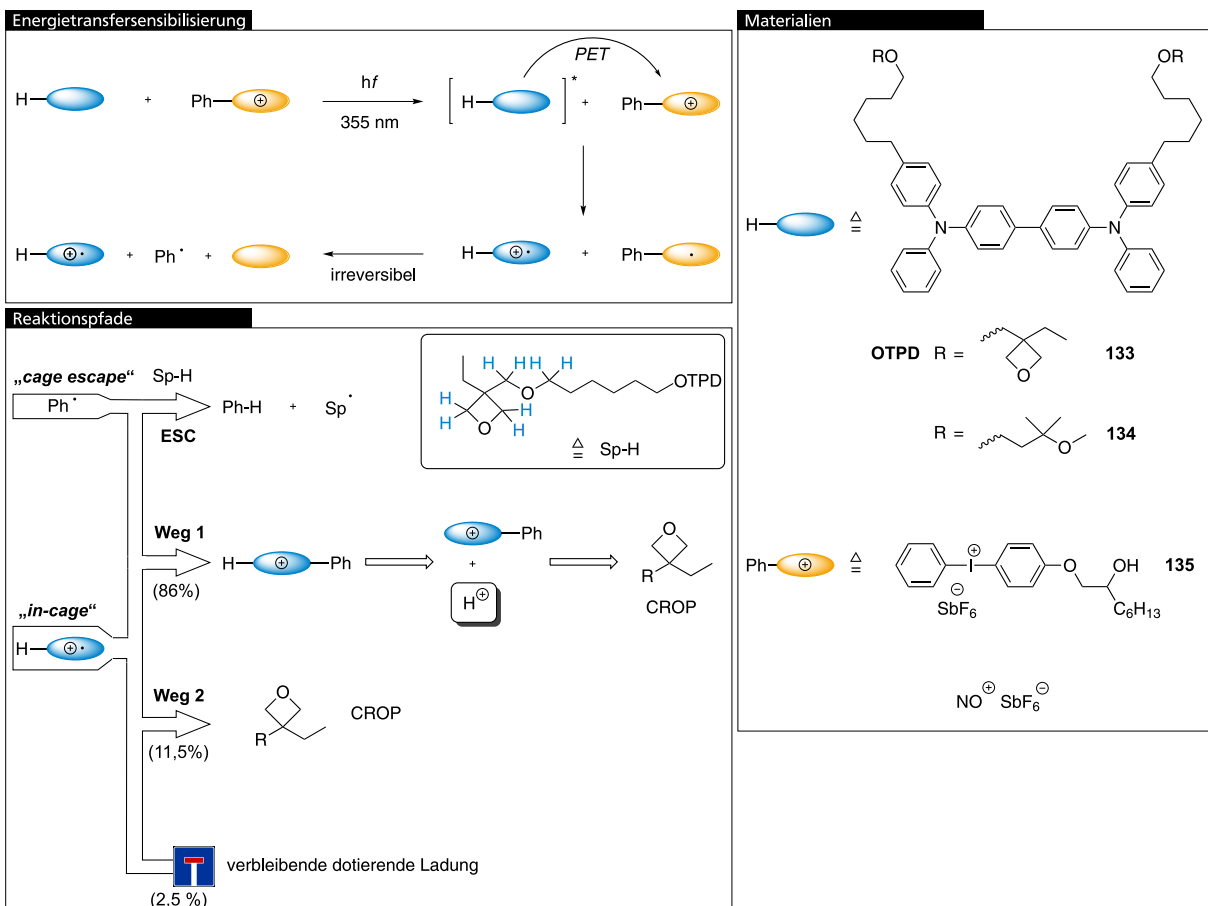


Abbildung 2.3.4: Beispiele von PAGs nach CRIVELLO *et al.* (links: Diaryliodoniumsalz **131**, rechts: Triarylsulfoniumsalz **132**).<sup>[195, 197]</sup>

Auf Grund der Möglichkeit zur photolithographischen Strukturierung und den ausgezeichneten Polymerisationseigenschaften, fanden Photosäure-aktivierte Oxetane bereits vielfach ihre Anwendung bei der Vernetzung von organischen Halbleiterschichten und dem Aufbau Flüssigphasen-prozessierter Mehrschichtbauteile. In diesem Kontext untersuchten MEERHOLZ und FRESER den mechanistischen Verlauf der Vernetzungsreaktion des Lochtransportmaterials OTPD **133** in Gegenwart der Photosäure **135** (Schema 2.3.11).<sup>[198]</sup>



Schema 2.3.11: Mechanistische Untersuchung der Photosäure-aktivierten Oxetan-Vernetzung (reproduziert nach MEERHOLZ *et al.*<sup>[198]</sup>).

Hierbei wurde angenommen, dass eine Belichtung des Halbleiter/Photosäure-Films (Zusammensetzung 99/1) bei einer Wellenlänge von 355 nm auf Grund des guten, spektralen Überlapps zunächst zur Anregung der Halbleitermoleküle führt, was einen anschließenden

---

quantitativen photoinduzierten Elektronentransfer (PET) auf die Photosäure zur Folge hat. Dies führt zur Bildung eines Radikalkations des organischen Halbleiters, sowie eines instabilen Radikals der Photosäure, welches daraufhin rasch und irreversibel zerfällt. Hierbei bilden sich eine neutrale, iodierte Spezies und ein Phenylradikal. Anschließend sind theoretisch mehrere Reaktionspfade möglich: Die Rekombination des Phenylradikals mit dem Radikalkation des Halbleitermoleküls führt unter anschließender Rearomatisierung zur Freisetzung eines Protons, welches die kationische, Ring-öffnende Polymerisationsreaktion initiieren kann (Weg 1). Darüber hinaus handelt es sich bei dem Radikalkation des organischen Halbleiters selbst um eine elektrophile Spezies, welche die CROP unmittelbar eröffnen kann (Weg 2). Dieser Weg ist besonders dann begünstigt, wenn das gebildete Phenylradikal Nebenreaktionen wie die Abstraktion von  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatomen an Etherpositionen eingeht und einem Reaktionsverlauf über Weg 1 nicht zur Verfügung steht (Weg ESC). Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass das entstandene Radikalkation keine weiteren Reaktionen eingeht und als dotierende Ladung im Halbleiterfilm zurückbleibt.

Durch die kombinatorische Untersuchung und Quantifizierung der einzelnen Reaktionspfade unter Verwendung eines nicht-vernetzbaaren Derivats **134**, sowie der alternativen Aktivierungsmethode über ein Nitrosylkation, konnten die Autoren zeigen, dass 86% der durch die Photosäure gebildeten Radikalkationen den Reaktionspfad 1 beschreiten und 11,5% die direkte Initiation der CROP zur Folge haben (Weg 2). Es konnte durch die Konstruktion eines Feldeffekttransistors nachgewiesen werden, dass 2,5% der Radikalkationen als dotierende Ladung im Film verbleiben und zu ihrer Vernichtung eine nachträgliche thermische Behandlung bei 200°C erforderlich ist.

Erstmalig wurden geeignete Materialien im Jahr 1999 beschrieben, als NUYKEN und MEERHOLZ *et al.* von der Synthese niedermolekularer, über Oxetane vernetzbaren Halbleitermolekülen berichteten, welche in einer Funktionsschicht eines Flüssigphasenprozessierten, mehrschichtigen Bauteils eingesetzt wurden.<sup>[199]</sup> Hierbei wurden Lochtransportmaterialien verwendet, in welchen die vernetzbaren Einheiten durch Alkyletherketten vom aromatischen Grundkörper getrennt werden. Die Kette wirkt dabei sowohl als sogenannter „Linker“, als auch als „Spacer“ und vermittelt neben der nötigen Flexibilität und Mobilität der vernetzbaren Gruppen, gute Löslichkeiten der Halbleitermoleküle in organischen Lösungsmitteln. Des Weiteren konnte anhand der Synthese weiterer Derivate gezeigt werden, dass je nach Art der Anbindung der Funktionalitäten an den organischen Halbleiter, eine Beeinflussung der thermochemischen Eigenschaften des Halbleitermaterials unter Erhalt der elektrochemischen Eigenschaften möglich ist.<sup>[200, 201]</sup> Durch die Anbringung von Oxetanen über lange Alkyletherketten ist es möglich die

Glasübergangstemperatur  $T_g$  von organischen Verbindungen erheblich zu reduzieren. Die Substanzen eignen sich somit besser zur Bildung amorpher Schichten, welche durch die anschließende Vernetzungsreaktion und der damit verbundenen, rapiden Erhöhung der Glasübergangstemperatur unlöslich gemacht werden können. Die vernetzten Filme zeichnen sich hierbei besonders durch ihre hohe morphologische Stabilität aus.

Um die filmbildenden Eigenschaften der nicht-vernetzten Materialien im Rahmen des Aufbringungsprozesses weiter zu verbessern, wurden höher-viskose Derivate in Form von quervernetzbaaren Arylamin-Polymeren **138-141** dargestellt,<sup>[202]</sup> welche später im Sinne ihrer halbleitenden Eigenschaften verbessert und auf ihr Quervernetzungsverhalten hin untersucht wurden (Abbildung 2.3.5).<sup>[203]</sup> Hierbei zeigte sich, dass Polymere, auf Grund von Vergelungseffekten im Rahmen der Quervernetzungsreaktion, niedrigere Vernetzungsgrade bei höheren Initiatorkonzentrationen aufweisen, als es für niedermolekulare Verbindungen der Fall ist. Es wurde jedoch festgestellt, dass polymere Systeme einen verhältnismäßig geringeren Anteil an vernetzten Gruppen benötigen um unlösliche Filme ausbilden zu können.

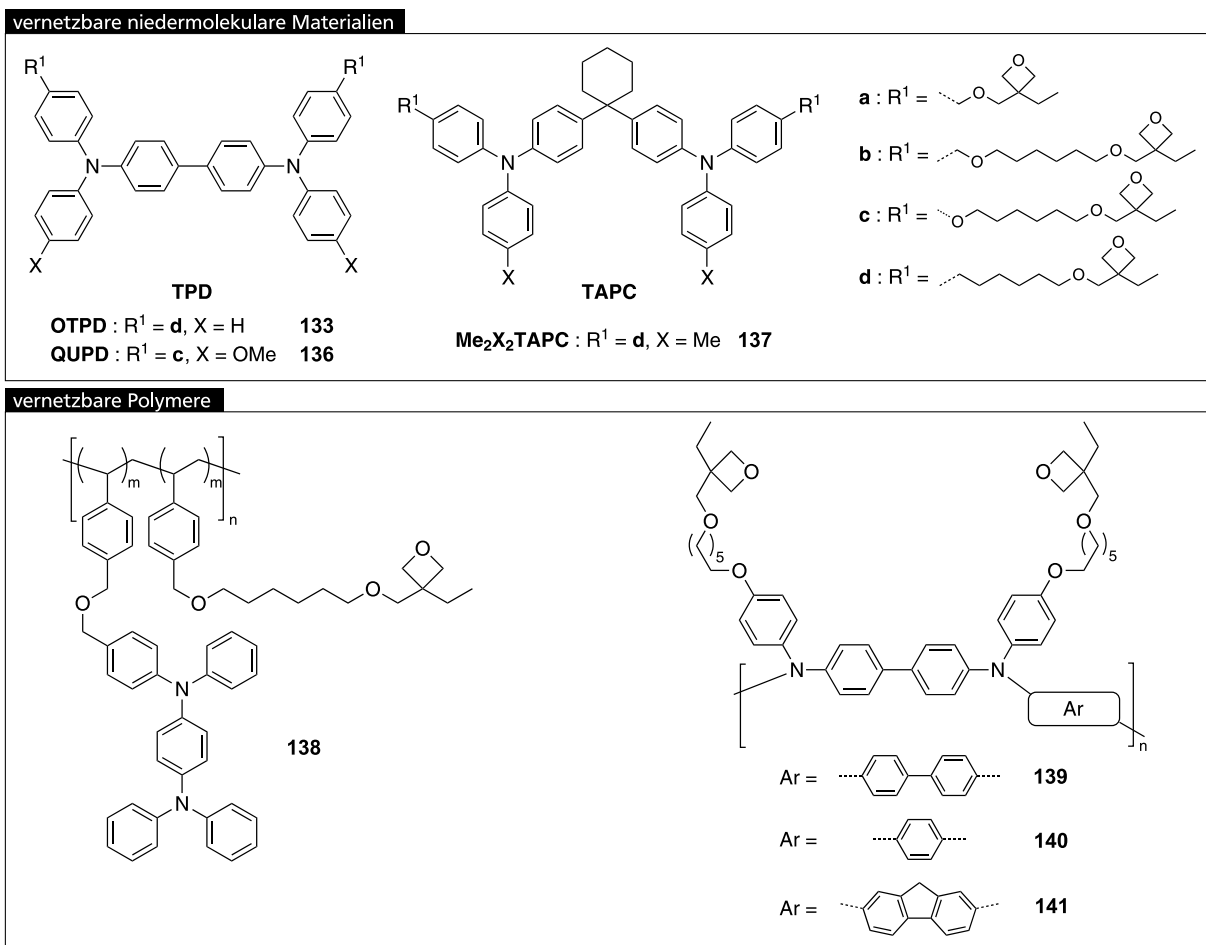
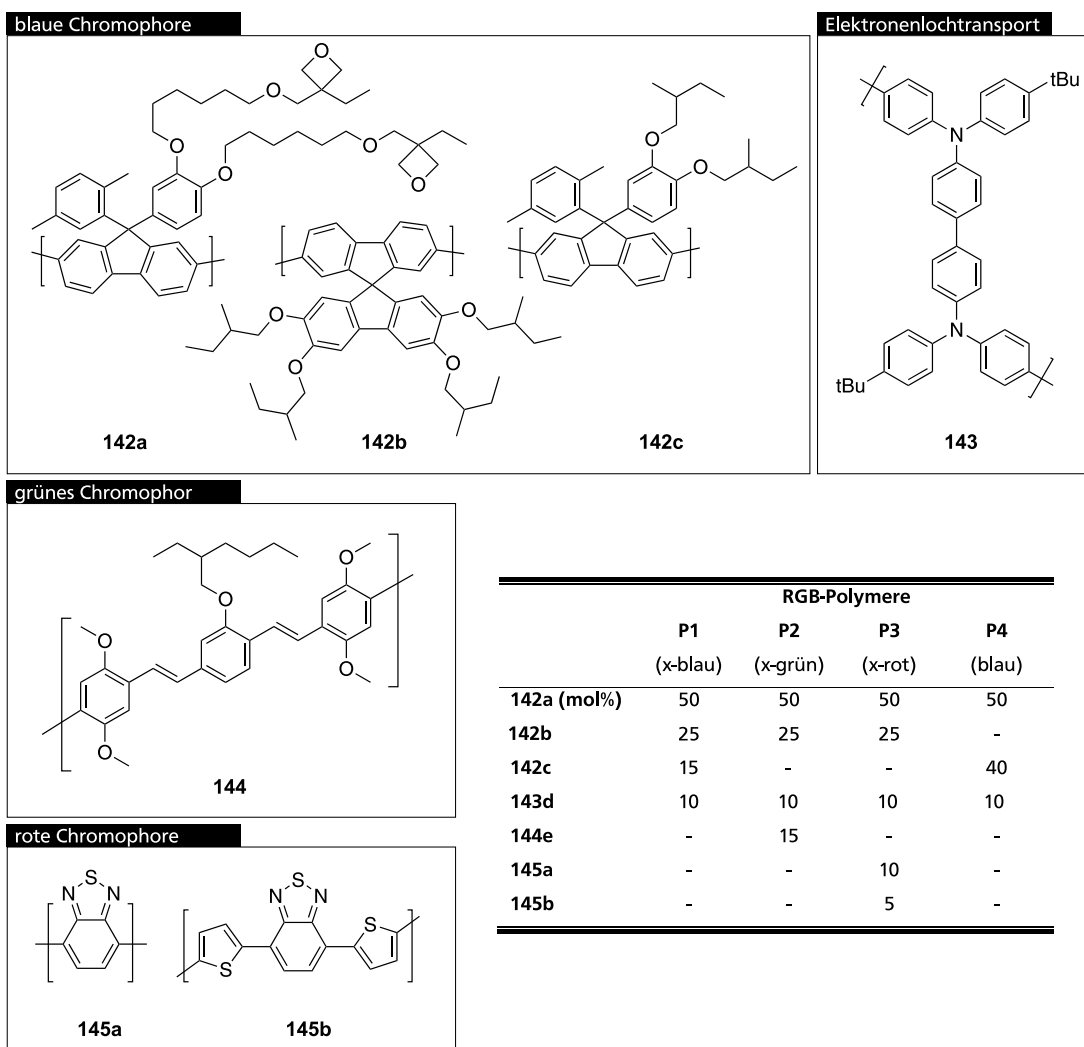


Abbildung 2.3.5: Beispiele Oxetan-vernetzbarer Lochtransportmaterialien.

In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2003 konnte gezeigt werden, dass sich Fluoren-basierte, über Oxetane vernetzbare Polymere durch photolithographische Prozesse mikrostrukturieren lassen und sich für den Aufbau von aus Lösung prozessierten RGB-OLED-Anzeigegeräten eignen.<sup>[204]</sup> Hierbei war es möglich durch das Einbauverhältnis der blau- **142**, grün- **144** und rot-emittierenden **145** Comonomere in die Polymerketten die gezielte Emission von Licht mit den Wellenlängen der drei Grundfarben zu erreichen. Darüber hinaus erlaubte der Einsatz eines Arylamin-haltigen Comonomers **143**, die Verbesserung der Lochtransporteigenschaften der polymeren Schichten. Die vernetzbaren Oxetan-Funktionen wurden durch die Verwendung eines entsprechenden Spirofluoren-Comonomers **142a** in die Polymerketten eingeführt (Abbildung 2.3.6).



|                    | RGB-Polymere   |                |               |              |
|--------------------|----------------|----------------|---------------|--------------|
|                    | P1<br>(x-blau) | P2<br>(x-grün) | P3<br>(x-rot) | P4<br>(blau) |
| <b>142a (mol%)</b> | 50             | 50             | 50            | 50           |
| <b>142b</b>        | 25             | 25             | 25            | -            |
| <b>142c</b>        | 15             | -              | -             | 40           |
| <b>143d</b>        | 10             | 10             | 10            | 10           |
| <b>144e</b>        | -              | 15             | -             | -            |
| <b>145a</b>        | -              | -              | 10            | -            |
| <b>145b</b>        | -              | -              | 5             | -            |

Abbildung 2.3.6: Oxetan-funktionalisierte polymere Emittiermaterialien der Grundfarben blau **P1**, grün **P2** und rot **P3** nach MÜLLER *et al.*<sup>[204, 205]</sup>

Die hergestellten OLEDs der vernetzten Polymere zeigten dabei wichtige Vorteile im Vergleich zu ihren nicht-quervernetzten Analoga.<sup>[204]</sup> Sie zeigten identische maximale Effizienzen, eine Verringerung der Einschaltspannungen, sowie eine Erhöhung der maximal möglichen

Betriebsspannungen. Die sukzessive Auftragung der emittierenden Polymere gestattete darüber hinaus durch die additive Farbmischung die Darstellung weiß-emittierender OLED-Schichtstapel.<sup>[205]</sup>

Der Einsatz niedermolekularer, vernetzbarer Spirofluorene **146** und **147** als Matrixmaterialien konnte darüber hinaus in phosphoreszierenden, aus Lösung verarbeiteten DEL-OLEDs (engl. *double emission layer organic light-emitting diode*) belegt werden.<sup>[206]</sup> Die beiden Fluorene **146** und **147** wurden hierbei in einem zweischichtigen Matrixaufbau verwendet, welcher vernetzbare Derivate des Iridium-Komplexes **148** beherbergte (Abbildung 2.3.7). Dieser Aufbau erlaubte die Aufweitung der Ladungsträgerrekombinationszone und führte, im Vergleich zur Referenzdiode, zu verbesserten Effizienzen der Flüssigphasen-prozessierten OLEDs.

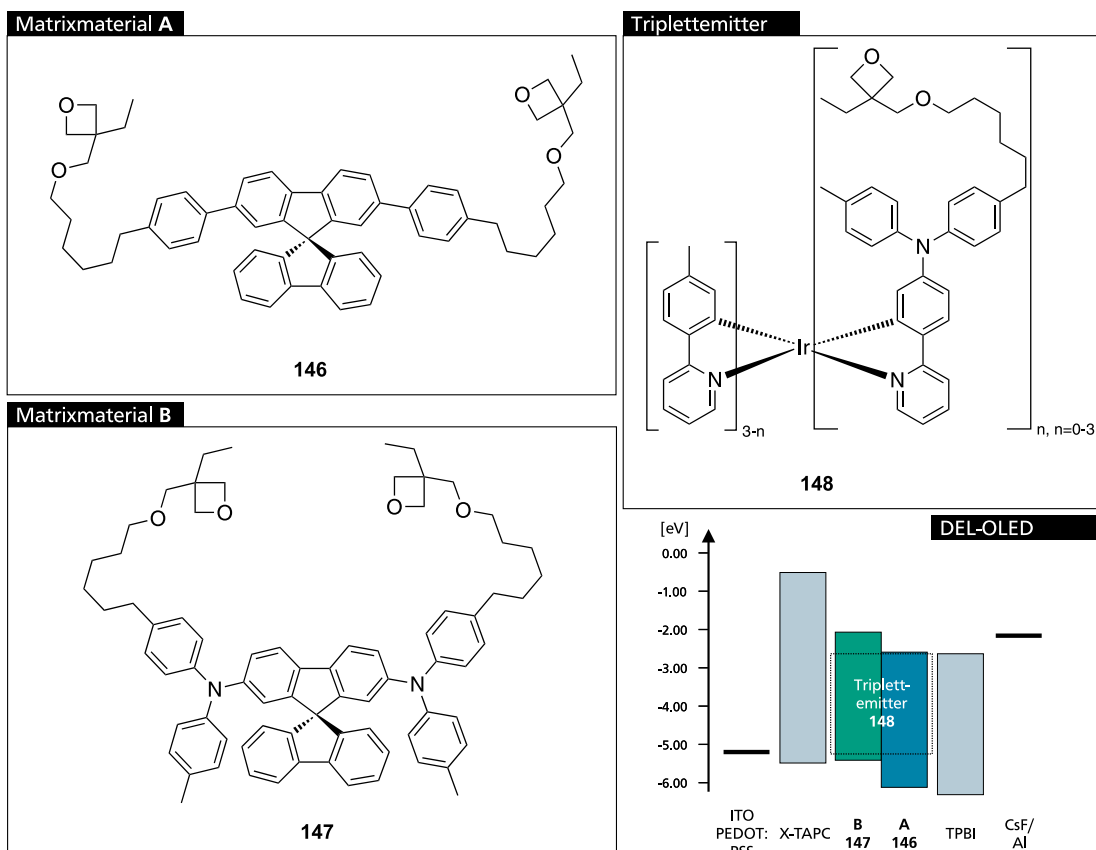


Abbildung 2.3.7: Vernetzbare Materialien des Flüssigphasen-prozessierten DEL-OLED-Aufbaus nach LIAPTSIS *et al.*<sup>[206]</sup>



---

Es konnte somit gezeigt werden, dass Oxetan-funktionalisierte Moleküle ihre Anwendung in den unterschiedlichen Schichten mehrlagiger OLEDs finden können und die Darstellung komplexer Bauteilarchitekturen über Flüssigphasenprozesse gestatten. Hierbei konnten sowohl polymere als auch niedermolekulare Verbindungen zur Darstellung vollständig unlöslicher Molekülfilme verwendet werden.

Besonders vorteilhaft zeigte sich die Beständigkeit der Oxetangruppen gegenüber vielfältigen Reaktionsbedingungen der organischen Synthese, was ihren Einsatz in einer großen Anzahl von unterschiedlichen Materialien erlaubt. Darüber hinaus konnte im Allgemeinen ein positiver Einfluss der Oxetan-Anbringung auf die filmbildenden Eigenschaften der Moleküle beobachtet werden. Ihr gutes Polymerisationsverhalten zeigt keinen direkten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Materialien, was ihren Einsatz in den Funktionsschichten der organischen Elektronik bestärkt. Hierbei ist insbesondere die Möglichkeit der photolithographischen Strukturierung interessant für die Herstellung von pixelbasierten OLED-Anzeigegeräten. Es zeigt sich somit, dass die Vernetzung von Oxetanen mittels CROP gegenüber den anderen vorgestellten Strategien zum Aufbau von Flüssigphasen-prozessierten Mehrschichtsystemen zu bevorzugen ist.

Um kostengünstig OLED-Bauteile über Flüssigphasenprozesse herstellen zu können, sind jedoch weitere Erkenntnisse über das Verhalten von vernetzbaren Materialien und deren Anwendung in Bauteilen nötig. Ein wesentlicher Aspekt sind hierbei Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, welche sich aus dem Verhalten neuartiger, gezielt hergestellter Verbindungen ableiten lassen. Die Synthese dieser Strukturen stellt somit einen Grundpfeiler der zu leistenden Entwicklung dar und ergibt die im Folgenden vorgestellte Aufgabenstellung dieser Dissertation.



### 3. Aufgabenstellung

Aus dem vorherigen Kapitel ist hervorgegangen, dass mehrschichtige Architekturen die Konstruktion hocheffizienter OLEDs ermöglichen und dass deren Herstellung über Flüssigphasenprozesse bislang eine Herausforderung darstellt. Eine geeignete Strategie um den auftretenden Schwierigkeiten zu begegnen, ist die sukzessive Auftragung und Vernetzung der jeweiligen Funktionsmaterialien einer Schicht, bevor eine Folgeschicht prozessiert wird. Um in diesem Kontext mehr über den Einfluss der Vernetzung auf das Verhalten der Moleküle im Bauteil zu erfahren, ist die Synthese neuer Verbindungen erforderlich. Aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Materialien und deren Anwendung im Bauteil lassen sich Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten, welche in die weitere Entwicklung dieser vielversprechenden Technologie einfließen können.

Die Aufgabenstellung dieser Dissertation umfasst somit die **Entwicklung und Synthese** von Molekülen, welche die in Kapitel 2.2 beschriebenen Eigenschaften effizienter Funktionsmaterialien mit den in Kapitel 2.3 erläuterten Anforderungen an vernetzbare Materialien kombinieren (Abbildung 3.1). Anschließend sollen die hergestellten Verbindungen auf ihr Verhalten untersucht werden und die **Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen** erfolgen.

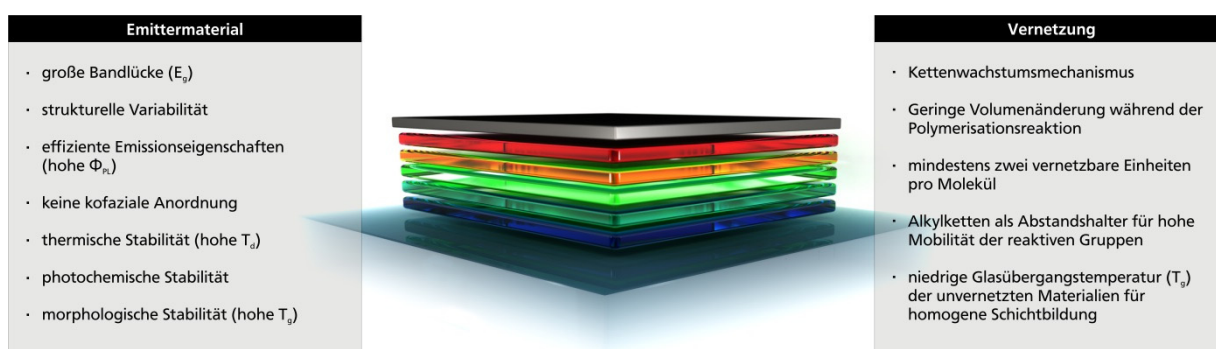


Abbildung 3.1: Materialanforderungen an effiziente, vernetzbare Emittermaterialien.

Auf Grund ihrer strukturellen Variabilität, ihrer sehr guten Emissionseigenschaften und ihrer hochenergetischen Bandlücke, welche ein Emissionsverhalten im tiefblauen Spektralbereich abbildet, stellen verbrückte PPP-Derivate eine gute Leitstruktur für die Entwicklung neuer Funktionsmaterialien dar. Wie in Kapitel 2.2 erläutert, sind hierbei Materialien auf der Basis

von Dihydroindeno[1,2-b]fluorenen von besonderem Interesse (Abbildung 3.2). Das, von Fluoren abgeleitete, Strukturmotiv gestattet auf Grund seiner Verbrückung die Anbringung von Substituenten, welche nicht in elektronischer Konjugation zu dem aromatischen Grundkörper stehen und als Löslichkeitsvermittelnde oder sterisch-abschirmende Gruppen wirken können. Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich über die elektronenreichen Positionen 2 und 7, welche die Einführung weiterer Funktionseinheiten zur Anpassung der elektrischen Eigenschaften oder die Vergrößerung des  $\pi$ -konjugierten Systems im Sinne der Polymerisation erlauben.

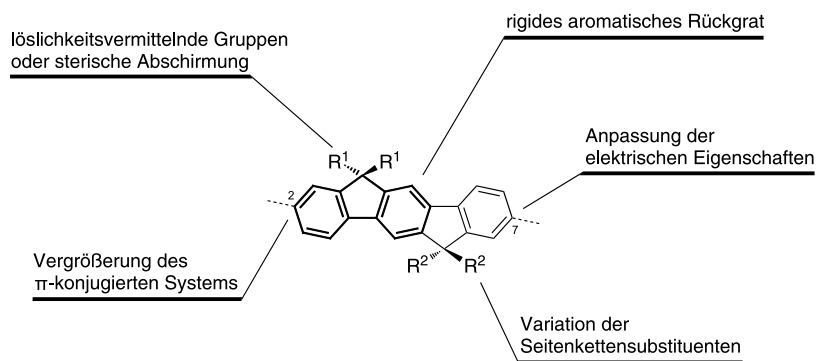


Abbildung 3.2: Strukturelle Variabilität der Dihydroindeno[1,2-b]fluoren-Leitstruktur (hervorgehoben: Strukturelement des Fluorens).

Auf Grund der beschriebenen Vorteile soll die Vernetzung der Moleküle vorzugsweise über die Oxetanchemie erfolgen. Die reaktiven Gruppen sollen hierbei anhand von Alkylketten in der Peripherie der Funktionsmaterialien angebracht und somit ihre hohe Mobilität gewährleistet werden. Darüber hinaus erscheint es möglich hierdurch die prozessrelevante Größe der Glasübergangstemperatur zu erniedrigen und homogene Filme der Materialien ausbilden zu können. Die anschließende Vernetzung führt zu einer Erhöhung dieses Parameters, so dass im resultierenden Bauteil die geforderte morphologische Stabilität erzielt werden kann.

---

## 4. Ergebnisse

Basierend auf der gestellten Zielsetzung wurden im Rahmen dieser Dissertation unterschiedliche vernetzbare Funktionsmaterialien entwickelt und synthetisiert, aus deren Verhalten sich Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten lassen, welche wiederum für die Entwicklung zukünftiger Materialien von Bedeutung sein können. Hierbei wurde im nachfolgenden Kapitel 4.1 zunächst ein Zugang zu thermisch vernetzbaren Modellverbindungen auf Fluorenbasis etabliert und der Einfluss löslichkeitsvermittelnder Alkylketten, sowie der Anzahl und des Anbringungsortes der vernetzbaren Vinylfunktionen auf das Polymerisationsverhalten untersucht.

Anschließend wurden mit den Derivaten der Dihydroindenofluorene größere  $\pi$ -konjugierte Struktur motive untersucht. Es wurde zunächst (Kapitel 4.2) der Einfluss der Substituenten auf das Packungsverhalten der Moleküle, sowie auf deren morphologische Stabilität beobachtet. Aus dem als vorteilhaft identifizierten Substitutionsmuster der *mixed indenofluorenes* wurden vernetzbare, oxetansubstituierte Strukturen abgeleitet, welche ihre Anwendung in Copolymeren des BMBF-Projekts „OLED-3D“ fanden (Kapitel 4.3). Darüber hinaus wurden Poly(*mixed indenofluorenes*) hergestellt und der Einfluss der Vernetzung auf das Verhalten der Polymere im Betrieb einer OLED bestimmt.

Parallel hierzu wurden *small molecules* auf der Grundlage von *mixed indenofluorenes* hergestellt (Kapitel 4.4). Die Derivate wurden mit einer unterschiedlichen Anzahl an vernetzbaren Oxetanen ausgestattet und hierbei der Einfluss des Ortes der Anbringung auf die Moleküleigenschaften und das Vernetzungsverhalten untersucht. Hierbei wurde ebenfalls das Verhalten der Materialien in OLEDs überprüft.

Abgeleitet von dem Strukturmotiv der *mixed indenofluorenes* wurden vernetzbare Donor-Akzeptor-Donor-Derivate hergestellt, welche ebenfalls ihre Anwendung als Emittermaterialien in OLEDs fanden (Kapitel 4.5).

Abschließend wurde das vernetzbare Oxetanmotiv an einer literaturbekannten Struktur eines TADF-Emitters etabliert und untersucht, ob die Vernetzung einen Einfluss auf das Emissionsverhalten dieser Emitterklasse hat (Kapitel 4.6).

## 4.1. Thermisch vernetzbare Fluorene

### 4.1.1. Einleitung und Motivation

Aus den einleitenden Kapiteln geht hervor, dass mehrschichtige Bauteilarchitekturen bei der Herstellung effizienter OLEDs, auf Grund der Möglichkeiten zur individuellen Optimierung einer jeden Schicht, bevorzugt werden. Eine besonders interessante Methode zur Darstellung dieser Strukturen über Flüssigphasen-prozessierte Verbindungen stellt die Vernetzung der einzelnen Schichten nach ihrer Auftragung dar. Hierbei können die Vernetzung und die hierfür benötigten Reaktionsbedingungen jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Materialstabilität, die Filmmorphologie und die resultierende Leistungsfähigkeit des Bauteils haben.

In diesem Zusammenhang ist die Entwicklung von Modellsystemen notwendig, welche sich einfach derivatisieren lassen und somit Rückschlüsse auf den Einfluss struktureller Parameter geben können (Abbildung 4.1.1). Im Rahmen dieses Kapitels soll ein effizienter synthetischer Zugang zu Derivaten der Modellverbindung des Bis(diphenylamin)-substituierten Fluorens **149** vorgestellt werden, welcher im Arbeitskreis REGGELIN entwickelt wurde.

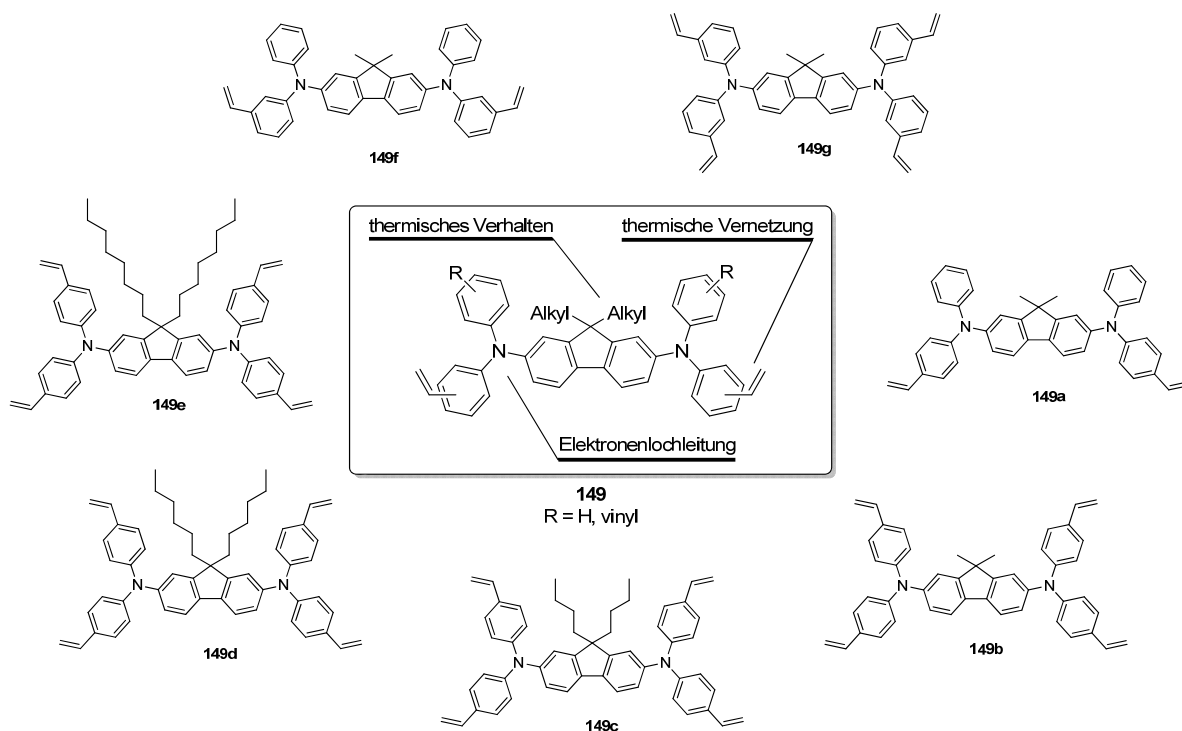


Abbildung 4.1.1: Derivate der im Arbeitskreis REGGELIN erschlossenen, thermisch vernetzbaren Fluorene **149**.

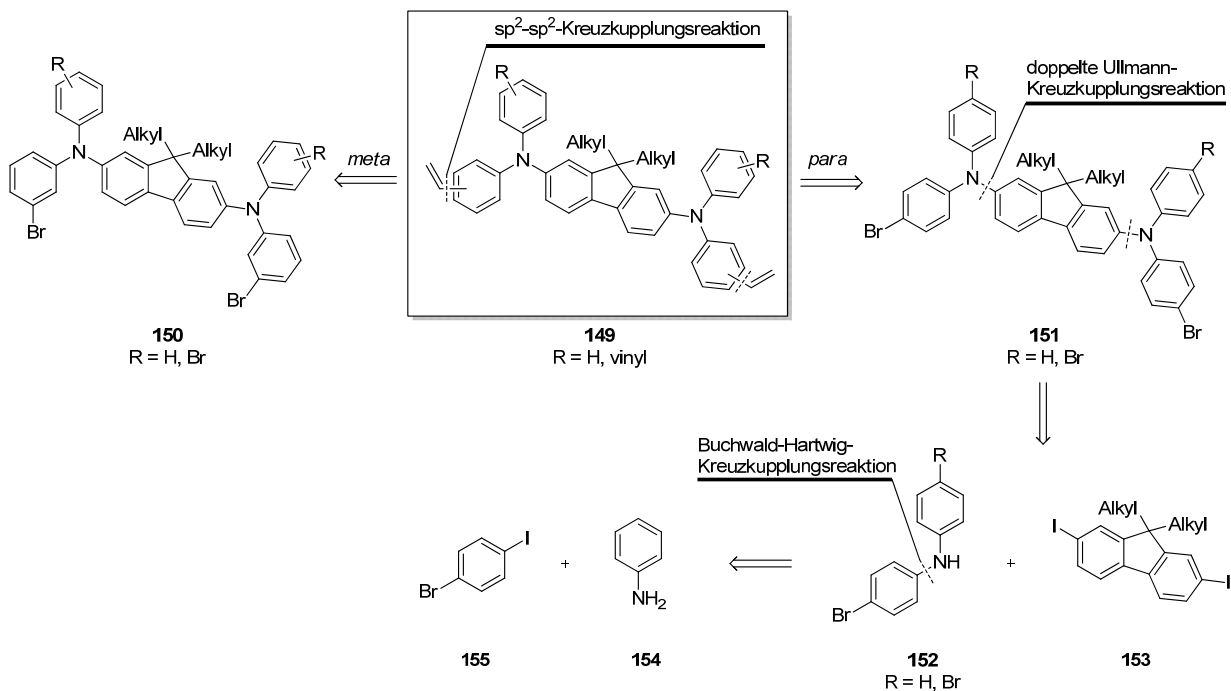
---

Alle Verbindungen sind durch vinyliche Gruppen funktionalisiert, welche die thermische Vernetzung der Materialien ermöglichen. Hierbei erlaubt es die Derivatisierung der Leitstruktur den Einfluss struktureller Parameter, wie dem Ort und der Anzahl der vernetzbaren Einheiten im Molekül oder die Anbringung von zentralen Alkylketten unterschiedlicher Länge, auf die Vernetzungseigenschaften zu beobachten. Relevante Größen sind hierbei die Glasübergangs- und Schmelztemperaturen der Materialien, sowie die Temperatur, welche zum Einleiten der Vernetzungsreaktion benötigt wird.

#### 4.1.2. Synthesestrategie

Gängige Synthesestrategien zur Darstellung von vinyl-funktionalisierten Materialien sehen die Etablierung der vernetzbaren Einheiten über die zweistufige Reaktionssequenz einer VILSMEIER-Formylierung und einer WITTIG-Reaktion vor.<sup>[207]</sup> Nachteilig hierbei ist jedoch die mangelnde Selektivität des Auftaktschritts der elektrophilen Substitutionsreaktion bzw. die Notwendigkeit der Blockierung ungewünschter, reaktiver Molekülpositionen. Darüber hinaus gestattet dieser synthetische Zugangsweg lediglich die Erschließung *para*-funktionalisierter Derivate, was der Entwicklung einer universellen Synthesestrategie zu den Derivaten **149** im Arbeitskreis REGGELIN widersagt.

Aus diesem Grund wurde eine Synthesestrategie entwickelt, welche die vernetzbaren Vinyl-Funktionen der unterschiedlichen Derivate auf halogenierte Vorläuferverbindungen zurückführt, welche wiederum über selektive Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen erschließbar sind. Hierbei erscheint es äußerst attraktiv die thermolabilen, vinylichen Funktionen im letzten Syntheseschritt unter Verwendung des von MOLANDER *et al.*<sup>[208]</sup> beschriebenen Vinyl-Kaliumtrifluoroborats über eine SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion einzuführen. Während die Darstellung der *meta*-funktionalisierten Derivate **149f-g**, sowie des Derivats 4V-Methyl **149b** Gegenstand zweier weiterer Dissertation im Arbeitskreis REGGELIN war<sup>[209, 210]</sup>, erfolgte im Rahmen dieser Arbeit die Synthese des di-funktionalisierten Fluorens 2V-Methyl **149a**, sowie der tetra-funktionalisierten Derivate unterschiedlicher Alkylkettenlängen 4V-Butyl **149c**, 4V-Hexyl **149d** und 4V-Octyl **149e**.



Schema 4.1.1: Retrosynthese der darzustellenden Zielverbindungen **149**.

Die lateral funktionalisierten Zielverbindungen **149** leiten sich somit retrosynthetisch von den di- bzw. tetrabromierten Vorläuferverbindungen **151** ab (Schema 4.1.1). Die Darstellung dieser Vorläuferverbindungen erfolgt über die doppelte ULLMANN-Kreuzkupplungsreaktion aus den Komponenten des mono- bzw. dibromierten Diphenylamins **152** und der alkylsubstituierten Fluorene **153**. Die Reaktion verläuft hierbei unter Ausnutzung der selektiven Kreuzkupplung des iodierten Aromaten gegenüber dem elektronenreichen Arylbromid der Arylamin-Komponente. Während sich das dibromierte Diphenylamin **152b** durch die NBS-vermittelte Bromierung von Diphenylamin darstellen lässt, erfolgt die Synthese des monobromierten Diphenylamins **152a** durch die BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung von Anilin **154** mit 1,4-Bromiodbenzol **155**. Die alkylsubstituierten Fluorene **153** lassen sich retrosynthetisch auf das in der 9-Position unsubstituierte Diiodfluorene **157** zurückführen, welches wiederum aus Fluoren **156** darstellbar ist.

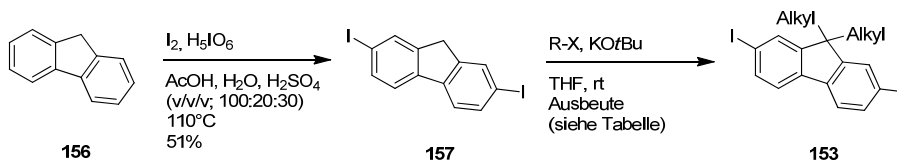
### 4.1.3. Darstellung der Fluoren-Komponente

Entsprechend der vorgestellten Retrosynthese eröffnet die angestrebte Syntheseroute mit der Darstellung der 2,7-Diiod-9,9-dialkylfluorene **153** ausgehend von Fluoren **156** über zwei Reaktionsstufen. Im Auftaktschritt findet entsprechend der Literatur die selektive Iodierung von Fluoren **156** in der 2- und 7-Position unter Verwendung von Iod und Periodsäure statt (erste Reaktionsstufe, Tabelle 4.1.1).<sup>[211]</sup> Hierbei kann das 2,7-Diiodfluoren **157** selbst im Maßstab >150 g und nach mehrfacher Kristallisation in 51%iger Ausbeute erhalten werden.



Um einen Zugang zu alkylierten 2,7-Diodfluorenen **157** zu erhalten, erfolgt die doppelte Alkylierung der doppelt-benzylicischen 9-Position unter Verwendung von Alkylhalogeniden und Kalium-*tert.*-butanolat.<sup>[212]</sup> Das Schlüsselintermediat der alkylierten Fluoren-Komponente **153** kann hierbei unabhängig von der gewählten Alkylkettenlänge und des verwendeten Alkylhalogenids mit guten Ausbeuten erhalten werden (zweite Reaktionsstufe, Tabelle 4.1.1).

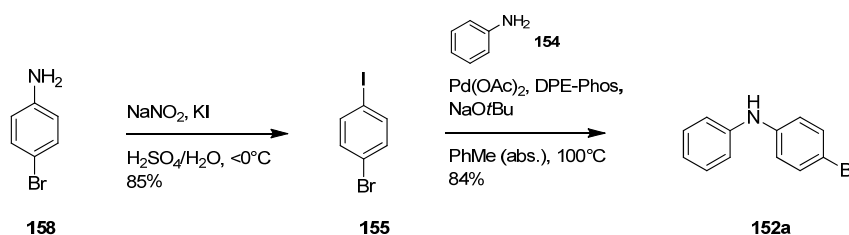
Tabelle 4.1.1: Reaktionssequenz zur Darstellung der alkylierten Fluorene **153**.



| Produkt #   | R-X         | Ausbeute [%] |
|-------------|-------------|--------------|
| <b>153a</b> | Methylidid  | 86           |
| <b>153b</b> | Butylidid   | 89           |
| <b>153c</b> | Hexylbromid | 90           |
| <b>153d</b> | Octylbromid | 90           |

#### 4.1.4. Darstellung der Diphenylamin-Komponente **152**

Um einen ökonomischen Zugang zu den funktionalisierten Zielverbindungen über die angestrebte Reaktionsroute zu ermöglichen, bedarf es der Synthese des Grundbausteins *p*-Bromiodbenzols **155**. Dieses lässt sich gemäß Schema 4.1.3 aus dem kostengünstig erhältlichen 4-Bromanilin **158** über eine Diazotierungs/Iodierungs-Sequenz in 85%iger Ausbeute erhalten. Verbindung **155** steht anschließend der geplanten BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung zum mono-bromierten Diphenylamin **152a** zur Verfügung. Dieses kann in Anlehnung an die Literatur<sup>[213]</sup> unter Verwendung von Palladium(II)acetat und dem bidentaten Liganden DPE-Phos mit einer Ausbeute von 84% und in Form eines feinkristallinen Feststoffs erhalten werden.

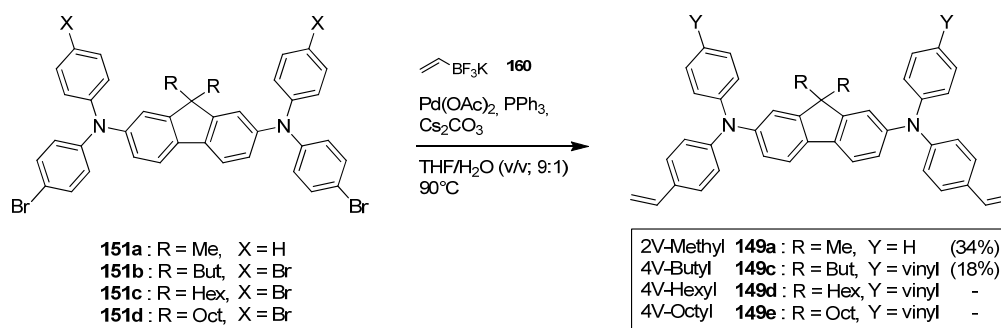


Schema 4.1.2: Reaktionssequenz zur Darstellung der mono-bromierten Diphenylamin-Komponente **152a**.



#### 4.1.6. Endfunktionalisierung

Als letzter Schritt der Synthesesequenz zu den Zielmolekülen **149** steht die Endfunktionalisierung der bromierten Vorläuferverbindungen **151** mit vernetzbaren, vinylichen Einheiten. Hierbei werden die hergestellten Verbindungen **151** in Anlehnung an die Arbeiten von MOLANDER *et al.* [208] über eine SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion mit dem Vinyl-BF<sub>3</sub>K-Salz **160** zu den Zielverbindungen **149** umgesetzt (Schema 4.1.4). Im Rahmen der säulenchromatographischen Aufreinigung können die Zielverbindungen mit Ausbeuten von 34 und 18% erhalten werden. Ein wesentliches Problem stellt hierbei die vorzeitige Vernetzung der hergestellten Verbindungen **149** während des Aufreinigungsprozesses dar. Insbesondere eine Isolierung der Hexyl- und Octyl-substituierten Verbindung **149d** und **149e** konnte nicht erreicht werden.



Schema 4.1.4: Darstellung der Zielverbindung **149** über eine SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung mit dem Vinyl-BF<sub>3</sub>K-Salz.

Die Identität der hergestellten Zielverbindungen wurde mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR) nachgewiesen. Wie exemplarisch für das Derivat 2V-Methyl **149a** gezeigt ist (Abbildung 4.1.2), lassen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung die charakteristischen Signale der Vinylsubstituenten beobachten. Hierbei zeigen die endständigen Protonen der Position 18 sowohl geminale <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub>-Kopplungen von 0,6 Hz, als auch vicinale <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>-Kopplungen zu den Protonen der Position 17 (<sup>3</sup>J<sub>E</sub> = 17,6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Z</sub> = 10,6 Hz).

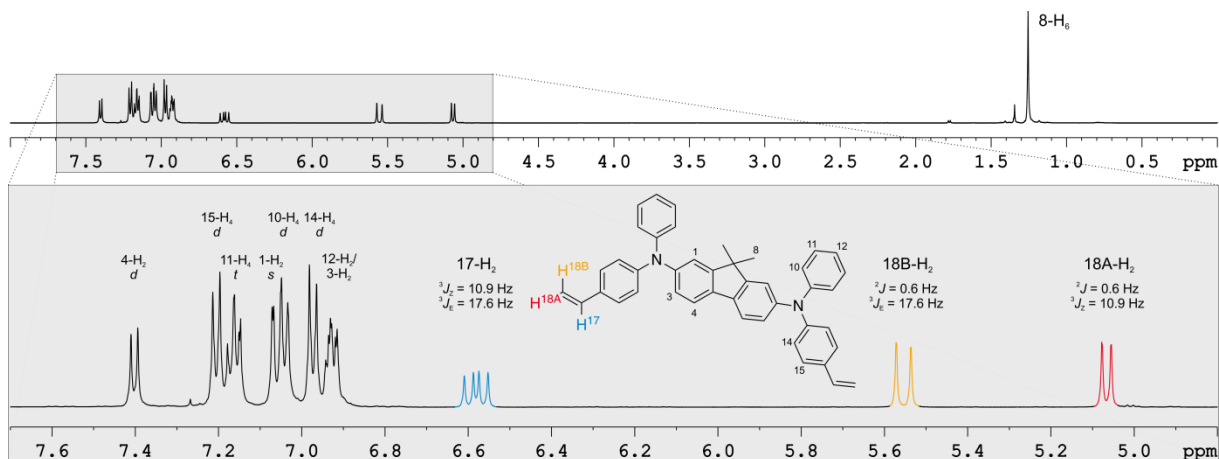


Abbildung 4.1.2: <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum zur Strukturidentifizierung der Zielverbindung 2V-Methyl **149a** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K).

---

#### 4.1.7. Thermisches Verhalten

Um das thermische Verhalten der dargestellten vinylierten Fluorene zu untersuchen, wurden Proben der unterschiedlichen Derivate mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Die Messung der Molekülreihe erfolgte dabei unter Ergänzung durch die Derivate des vierfach vinylierten, methylierten Fluorens 4V-Methyl **149b**, sowie durch die zweifach und vierfach *meta*-funktionalisierten Derivate m2V-Methyl **149f** und m4V-Methyl **149g**, welche innerhalb der Arbeitsgruppe REGGELIN über eine analoge Synthesestrategie durch L. SCHNELLBÄCHER und T. WIESNER hergestellt wurden.<sup>[209, 210]</sup>

Die Thermogramme der ersten Aufheizphase zeigen für jede der Verbindungen zunächst ein endothermes Signal, welches dem Schmelzen der unvernetzten Moleküle zugeordnet wird (Abbildung 4.1.3). Im höheren Temperaturbereich findet sich hingegen jeweils ein breites exothermes Signal, welches, in Übereinstimmung mit der Literatur,<sup>[189]</sup> auf die eintretende thermische Vernetzungsreaktion zurückzuführen ist. Nach dem anschließenden Abkühlen wurde eine zweite Messung der jeweiligen Probe durchgeführt. Hierbei zeigen die Thermogramme aller Derivate das Ausbleiben jeglicher markanter Signale der ersten Messungen auf, was durch die stattgefundenene Vernetzungsreaktion begründet werden kann.

Es kann beobachtet werden, dass die Thermogramme der Fluoren-Derivate mit längeren Alkylketten weniger ausgeprägte Signale aufweisen, als jene der methylierten Verbindungen. Während im Fall des butyl-substituierten Derivats 4V-Butyl **149c** ein endothermes Signal bei 54°C beobachtet werden kann, zeigen die Verbindungen 4V-Hexyl **149d** und 4V-Octyl **149e** unterhalb von 100°C, selbst im Temperaturbereich bis -20°C (nicht gezeigt), keine endothermen Signale im ersten Messzyklus. Dem gegenüber zeigen diese Derivate endotherme Signale im höheren Temperaturbereich bei etwa 120°C, an welche sich das exotherme Signal der Vernetzungsreaktion anschließt. Eine mögliche Erklärung könnte in der frühen Oligomerisierung dieser Derivate liegen, welche sich bereits negativ im Rahmen der präparativen Aufarbeitung der entsprechenden Reaktionsmischungen bemerkbar machte.

Der Vergleich des thermischen Verhaltens der methylierten Fluorene zeigt, dass neben der Länge der zentral angebrachten Alkylketten auch die Position der lateralen Vinylfunktionen einen Einfluss auf das thermische Verhalten des jeweiligen Materials hat. Während das zweifach vinylierte Fluoren 2V-Methyl **149a** einen breiten Schmelzbereich bei 88°C aufzeigt, findet sich dieser beim *meta*-funktionalisierten Derivat m2V-Methyl **149f** bereits bei einer Temperatur von 75°C.

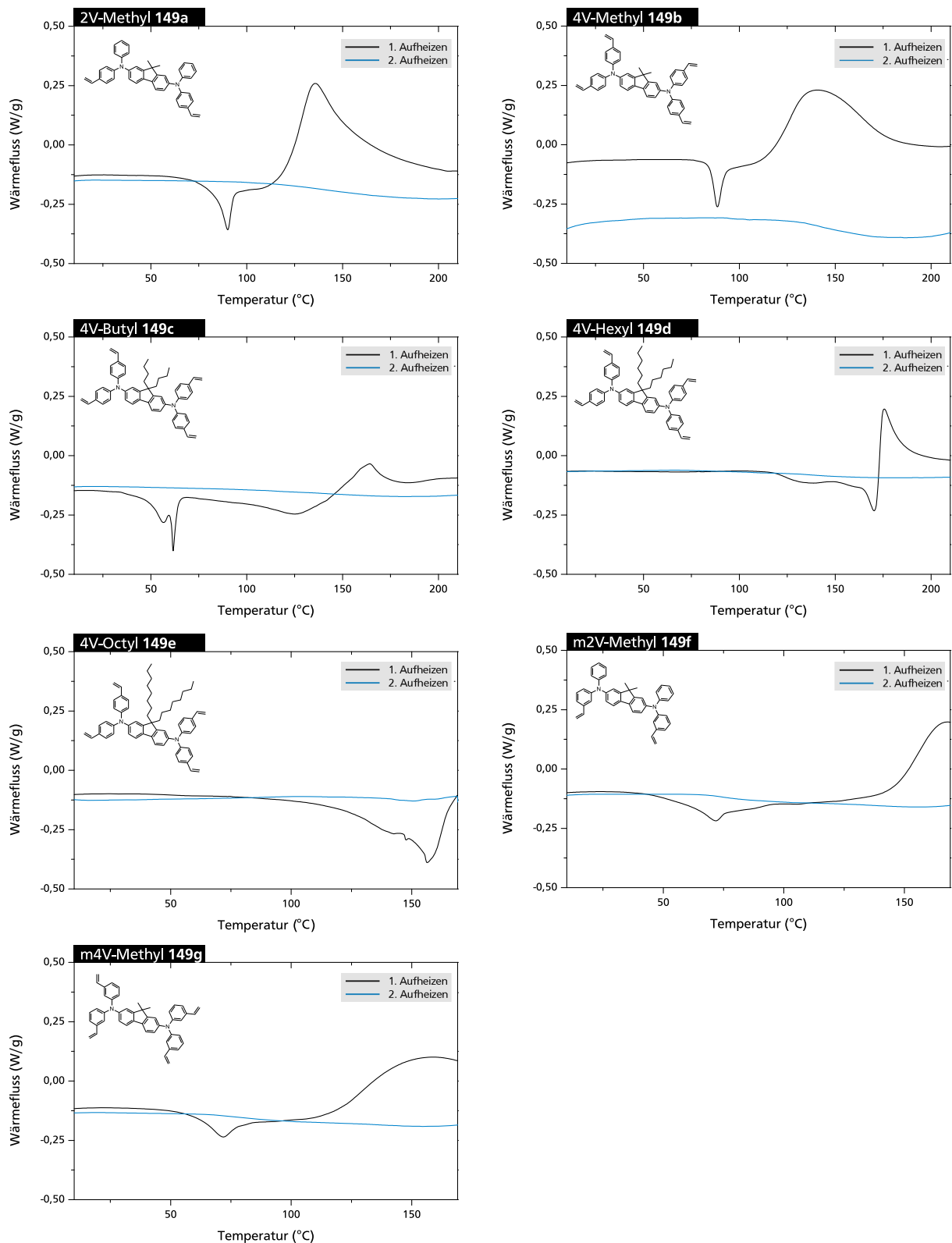


Abbildung 4.1.3: Thermogramme der thermisch vernetzbaren vinylierten Fluorene **149** (Messungen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 10 K/min).

Analog hierzu verschiebt sich die Schmelztemperatur des vierfach vinyl-substituierten Fluorens 4V-Methyl **149b** von 87°C durch die *meta*-Funktionalisierung in m4V-Methyl **149g**

auf 69°C. Es kann also geschlussfolgert werden, dass die Anzahl der vernetzbaren Vinylfunktionen nur einen geringen Einfluss auf den Schmelzpunkt der Materialien hat.

Dem gegenüber wirkt sich die Anzahl der vernetzbaren Funktionen auf die Breite der exothermen Signale aus, deren Integral mit der Reaktionsenthalpie der ablaufenden Vernetzungsreaktion korreliert. Aus den *Onset*-Punkten der entsprechenden DSC-Signale der zweifach funktionalisierten Derivate 2V-Methyl **149a** und m2V-Methyl **149f** lässt sich auf das Eintreten der Vernetzungsreaktion bei Temperaturen von 110°C und 145°C schließen. Die Vernetzung der vierfach funktionalisierten Verbindungen 4V-Methyl **149b** und m4V-Methyl **149g** beginnt bei Temperaturen von 115°C und findet ihr Maximum bei 140°C und 159°C.

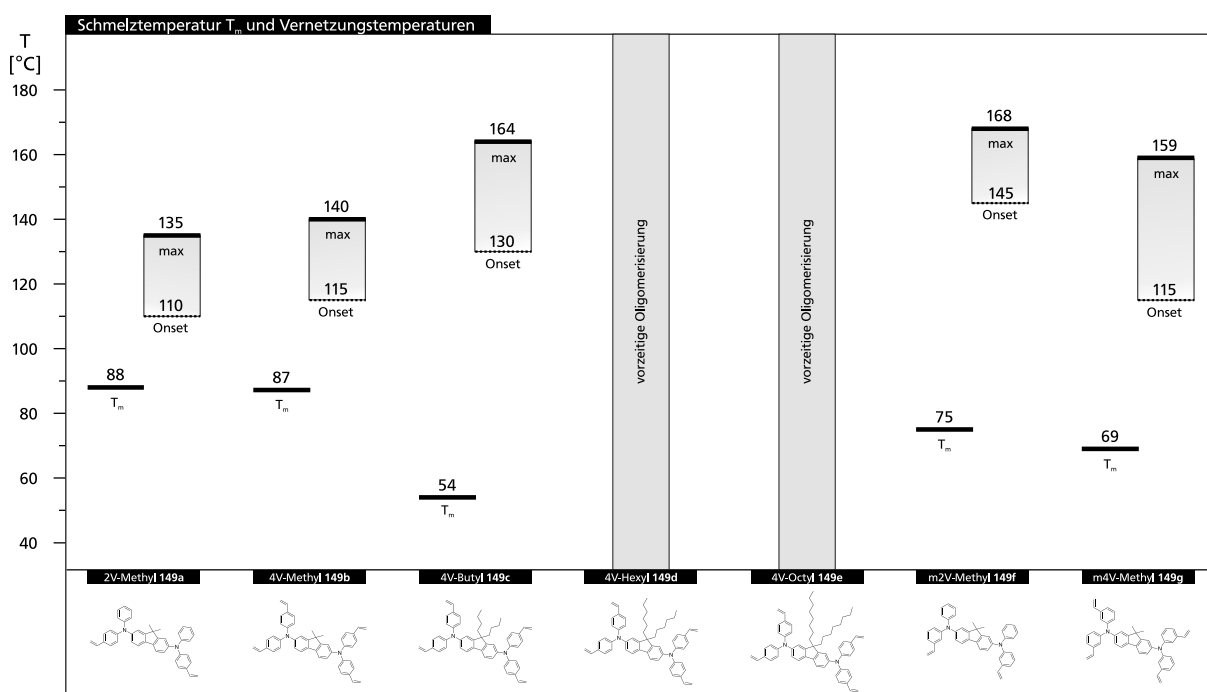


Abbildung 4.1.4: Vergleich der thermischen Eigenschaften der untersuchten vinylierten Fluorene **149**.

Es zeigt sich somit, dass die Anzahl der Vinylfunktionen pro Molekül für die *para*-substituierten Derivate einen geringen Einfluss auf die Schmelztemperatur der Verbindungen hat. Dem gegenüber führt die Anbringung längerer, zentral gebundener Alkylketten zu einer deutlichen Absenkung der Schmelztemperatur. Während diese für das Derivat 4V-Butyl **149c** auf 54°C bestimmt wurde, ist davon auszugehen dass die längerkettigen Derivate 4V-Hexyl **149d** und 4V-Octyl **149e** noch deutlich tiefere Werte erzielen würden. Hierbei ist zu beobachten, dass die längerkettige Alkylsubstitution zu einer Erhöhung der *Onset*-Temperatur der Polymerisationsreaktion führt, was durch mögliche sterische Effekte zwischen den Molekülen erklärt werden könnte.

---

Verglichen mit den *para*-substituierten Derivaten, zeigen die *meta*-funktionalisierten Verbindungen m2V-Methyl **149f** und m4V-Methyl **149g** ein unempfindlicheres Temperaturverhalten. Hierbei ist zu beobachten, dass die zweifach funktionalisierte Verbindung m2V-Methyl **149f** höhere Temperaturen zur Initiation der Polymerisation benötigt, als es für das Derivat 2V-Methyl **149a** der Fall ist. Zur thermischen Initiation der Vernetzungsreaktion von Styrolderivaten wird allgemein davon ausgegangen, dass es im Auftaktschritt zunächst zu einer Dimerisierung zweier funktioneller Einheiten über eine DIELS-ALDER-Reaktion kommt, an welche sich ein Wasserstoffradikaltransfer anschließt. Hierbei entsteht ein benzylisches Radikal, welches die Kettenreaktion einleitet.<sup>[215-217]</sup> Auf Grund der unterschiedlichen elektronischen Situation der Vinylgruppen in den *meta*- und *para*-funktionalisierten Derivaten ist ein unterschiedliches Verhalten der Verbindungen in der Initiation der Polymerisationsreaktion möglich. Darüber hinaus könnten sterische Effekte zur unterschiedlich großen Abschirmung der verfügbaren funktionellen Gruppen führen, welche die initiiierende Dimerisierungsreaktion hindert und somit höhere Temperaturen zum Starten der Polymerisationsreaktion erfordert.

Im Fall der vierfach funktionalisierten Derivate 4V-Methyl **149b** und m4V-Methyl **149g** scheinen diese Effekte einen geringeren Einfluss zu haben. Das Eintreten der Polymerisationsreaktion ist bei ähnlichen *Onset*-Temperaturen zu beobachten, jedoch erstreckt sich das exotherme Signal der Vernetzungsreaktion des m4V-Methyl **149g** über einen weiteren Temperaturbereich, als es für das *para*-substituierte Derivat 4V-Methyl **149b** der Fall ist. Die erhöhte Reaktivität der *para*-ständigen Vernetzungsfunktionen bei geringeren Reaktionstemperaturen erscheint für die Vernetzung von Funktionsschichten, unter dem Gesichtspunkt der Thermostabilität der Materialien, eine attraktive Eigenschaft zu sein.

#### 4.1.8. Darstellung vernetzter Filme

Um die Vernetzungseigenschaften der Fluoren-Derivate vergleichend zu untersuchen, wurden die Materialien in Kooperation mit dem Arbeitskreis REHAHN (TU-Darmstadt) unter Laborbedingungen auf Glassubstrate durch Schleuderbeschichtung aufgetragen und anschließend thermisch vernetzt (Abbildung 4.1.5).

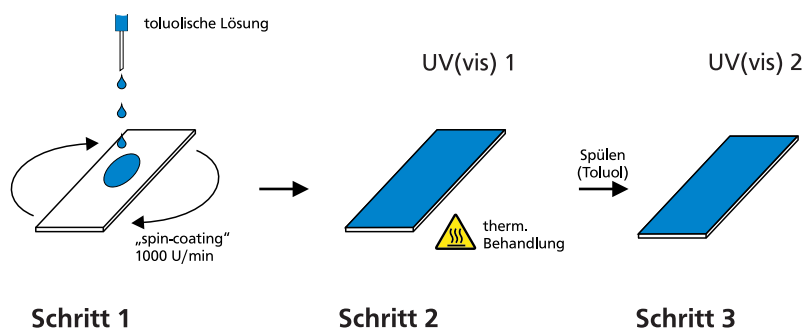


Abbildung 4.1.5: Illustrative Darstellung der thermischen Vernetzung der vinyl-funktionalisierten Fluorene **149**, sowie der Methodik zur Bestimmung der Lösungsmittelbeständigkeit der vernetzten Filme.

Die verwendeten Glassubstrate (Kalk-Soda-Glas) wurden hierzu zunächst in einem Ultraschallbad in Isopropanol und Aceton gereinigt und über Nacht im Trockenschrank bei 80°C getrocknet. Die Fluorene wurden in Toluol gelöst (etwa 11 mg/mL) und auf die Glassubstrate durch 30 sekundiges Aufschleudern bei 1000 U/min aufgetragen (Schritt 1). Unmittelbar danach wurden die Filme in Schritt 2 unter verschiedenen thermischen Bedingungen auf einer Heizplatte vernetzt (Tabelle 4.1.3). Hierbei wurde die Substratoberflächentemperatur mit einem Infrarotthermometer kontrolliert. Um die Vernetzung der unterschiedlichen Materialien zu vergleichen, wurden die Filme anschließend auf ihre Lösungsmittelbeständigkeit überprüft. Dies geschah unter der Annahme der Korrelation der Lösungsmittelbeständigkeit mit dem Vernetzungsgrad der Moleküle im Film.

Es wurde unmittelbar nach der thermischen Vernetzungsreaktion auf der Heizplatte ein UV-Spektrum der Filme aufgezeichnet. Die Filme wurden daraufhin mit Toluol gespült, getrocknet und anschließend ein weiteres UV-Spektrum aufgezeichnet (Schritt 3). Aus der Intensitätsdifferenz der beiden Spektren ergibt sich der Materialrestgehalt des Films, welcher auf Grund der Vernetzung unlöslich gemacht wurde. Beispielhaft sind hierzu die Vernetzungsversuche des vierfach-funktionalisierten Fluorens 4V-Methyl **149b** bei einer thermischen Behandlung von 10 Minuten bei 130°C und bei 180°C aufgeführt (Abbildung 4.1.6).



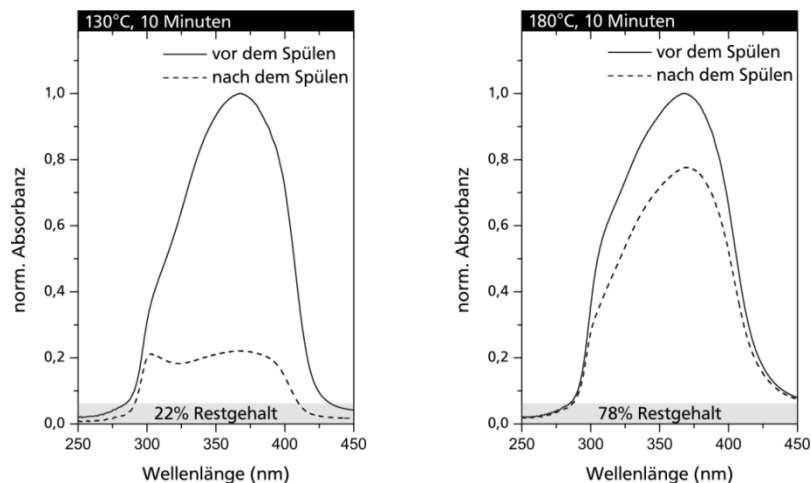


Abbildung 4.1.6: Exemplarische Darstellung der Ergebnisse zweier thermischer Vernetzungsversuche des Fluorens 4V-Methyl **149b** (links: 10 Minuten bei 130°C, 22% Restgehalt; rechts: 10 Minuten bei 180°C, 78% Restgehalt; Toluol-Restsignal bei 300 nm).

Anhand der aufgezeichneten UV-Spektren lässt sich erkennen, dass die Vernetzungsreaktion bei 130°C zu einem geringeren Anteil an vernetztem, unlöslichem Material im Film geführt hat. Die Erhöhung der Vernetzungstemperatur auf 180°C führte hingegen nach dem Spülen mit Toluol zu einem größeren Anteil an verbleibendem Material im Film. Eine ähnliche Beobachtung lässt sich für das zweifach funktionalisierte Fluoren 2V-Methyl **149a** machen. Anhand der DSC-Thermogramme konnte gezeigt werden, dass das Eintreten der exothermen Vernetzungsreaktion bereits bei Temperaturen von 110°C bzw. 115°C beobachtet werden kann. Der geringe verbleibende Materialrest im Film kann somit auf die eintretende Polymerisation/Oligomerisation der Moleküle schließen lassen. In diesem Fall ist die Dauer der thermischen Behandlung jedoch nicht ausreichend um den Film vollständig zu vernetzen und somit unlöslich zu machen. Hinzukommend ist es ebenfalls denkbar, dass eintretende Vergelungseffekte die Mobilität der reaktiven Gruppen einschränken und die Reaktion mit zunehmendem Umsatz der reaktiven Gruppen zusätzlich verlangsamen. Eine Vernetzungstemperatur von 180°C liegt hingegen in den Fällen beider Derivate 2V-Methyl **149a** und 4V-Methyl **149b** oberhalb des Maximums des exothermen Signals der Vernetzungsreaktion. Die erhöhte Temperatur führt dazu, dass die Polymerisation innerhalb der 10 minütigen Temperaturbehandlung der Filme weiter fortschreitet und somit ein höherer Materialanteil des Films unlöslich gemacht wird.

Ein besonderes Verhalten wurde bei der Vernetzung der *meta*-funktionalisierten Derivate m2V-Methyl **149f** und m4V-Methyl **149g** beobachtet. Anhand der aufgezeichneten DSC-Thermogramme war für die Derivate das Eintreten der Vernetzungsreaktion bei Temperaturen von 145°C und 115°C zu erwarten. Es konnten jedoch nach zehnmütigem Tempern bei einer Temperatur bei 180°C lediglich Filme mit sehr geringem Materialrestgehalt von 15%

beziehungsweise 9% erhalten werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 30 Minuten führte zu keiner signifikanten Erhöhung des Anteils an unlöslichem Material im Film. Unter diesen Bedingungen konnte im Fall des zweifach funktionalisierten Fluorens m2V-Methyl **149f** eine Entnetzung der Glasoberfläche unter der Bildung von Tropfen beobachtet werden, welche durch das anschließende Spülen mit Lösungsmittel vom Substrat entfernt wurden. Eine ähnliche Beobachtung konnte bei Erhöhung der Vernetzungstemperatur auf 230°C gemacht werden. Unter diesen Bedingungen gelang es hingegen unter Verwendung des vierfach funktionalisierten Derivats m4V-Methyl **149g**, Filme mit einem Materialrestgehalt von 89% zu erhalten.

Tabelle 4.1.3: Übersicht der Vernetzungsversuche der vinylierten Fluorene **149** unter Laboratmosphäre ([a] Entnetzung der Substratoberfläche beim Erwärmen).

| Verbindung | #           | Vernetzungsbedingung auf der Heizplatte | Materialrest nach dem Spülen [%] |
|------------|-------------|-----------------------------------------|----------------------------------|
| 2V-Methyl  | <b>149a</b> | 130°C, 10 min                           | 2                                |
|            | <b>149a</b> | 180°C, 10 min                           | 41                               |
| 4V-Methyl  | <b>149b</b> | 130°C, 10 min                           | 22                               |
|            | <b>149b</b> | 180°C, 10 min                           | 78                               |
| 4V-Butyl   | <b>149c</b> | 180°C, 10 min                           | 81                               |
| m2V-Methyl | <b>149f</b> | 180°C, 10 min                           | 15                               |
|            | <b>149f</b> | 180°C, 30 min                           | 10 <sup>[a]</sup>                |
|            | <b>149f</b> | 230°C, 10 min                           | 9 <sup>[a]</sup>                 |
| m4V-Methyl | <b>149g</b> | 180°C, 10 min                           | 9                                |
|            | <b>149g</b> | 180°C, 30 min                           | 12                               |
|            | <b>149g</b> | 230°C, 10 min                           | 89                               |

Aus den durchgeführten Experimenten wird ersichtlich, dass eine Funktionalisierung der Moleküle mit vier vernetzbaren Einheiten zu lösungsmittelbeständigeren Filmen führt, als es für die zweifach funktionalisierten Derivate der Fall ist. Hierbei zeigt sich, dass die Anbringung der vernetzbaren Gruppen in den exponierten *para*-Positionen der lateralen Diphenylamin-Segmente vorteilhaft ist. Darüber hinaus wirkten sich zentrale Alkylkettensubstituenten unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht negativ auf das Vernetzungsverhalten aus.

Um die Morphologie der dargestellten Filme zu charakterisieren, wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis STARK (TU-Darmstadt) rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Oberflächentopographie durchgeführt (Abbildung 4.1.7). Hierbei zeigte sich ein sehr inhomogenes Benetzungsbild der Substratoberfläche. Die untersuchten Bereiche aller Derivate zeigen mittlere Oberflächenrauheiten von 1 - 4 nm unter Auftreten größerer Aggregate von 25-30 nm. Diese unterscheiden sich somit von der mittleren Oberflächenrauheit des unbehandelten Glasträgers, welche auf 0,5 nm (mit Maximalwerten von 7 nm) bestimmt wurde. Die Filmbildungseigenschaften der hergestellten Verbindungen werden somit als mangelhaft bewertet.

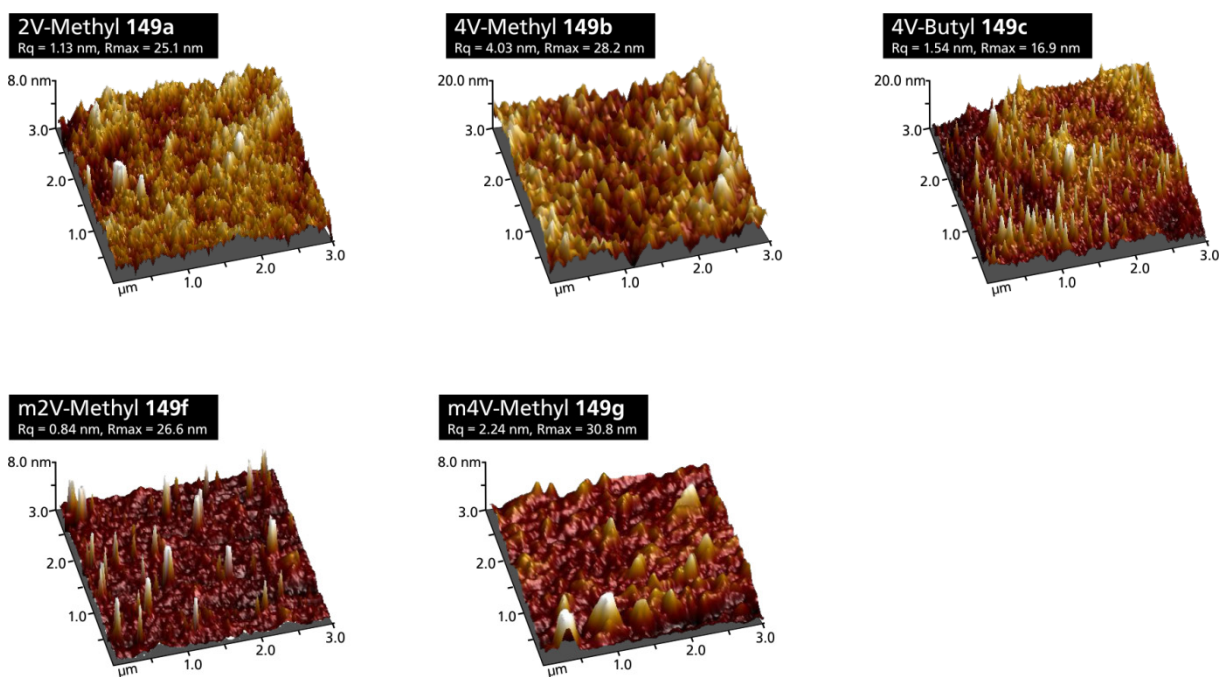


Abbildung 4.1.7: Oberflächentopographie der thermisch vernetzten Filme **149a-c** und **149f-g** (AFM-Aufnahmen im kontaktfreien Modus).

#### 4.1.9. Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten gelang es eine neuartige Syntheseroute zu den Derivaten der thermisch vernetzbaren Bis(diphenylamin)-substituierten Fluorene **149** zu entwickeln. Hierbei konnten die Derivate 2V-Methyl **149a** und 4V-Butyl **149c** über den Schlüsselschritt einer SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion halogenerter Vorläuferverbindungen mit dem Vinyl-BF<sub>3</sub>K-Salz in Anlehnung an die Arbeiten nach MOLANDER *et al.*<sup>[208]</sup> hergestellt und isoliert werden. Es zeigte sich, dass die Derivate, welche mit längeren zentralen Alkylketten substituiert waren, eine hohe Neigung zur vorzeitigen Polymerisation

---

aufweisen. Die Derivate 4V-Hexyl **149d** und 4V-Octyl **149e** konnten auf Grund dessen nicht als monomere Verbindung isoliert werden.

Die thermischen Eigenschaften aller im Arbeitskreis REGGELIN hergestellten Derivate wurden mittels DSC untersucht und hierbei beobachtet, dass die *para*-substituierten Derivate auf Grund ihrer höheren Reaktivität ein vorteilhaftes Verhalten in den Vernetzungsreaktionen aufweisen. Es konnten vernetzte Filme der Materialien auf Glasträgern hergestellt werden, wobei sich zeigte, dass die vierfach funktionalisierten Derivate unter identischen Reaktionsbedingungen zu lösungsmittelbeständigeren Filmen führen, als es für die zweifach funktionalisierten Verbindungen der Fall ist. Hierbei zeigten alle hergestellten Filme jedoch hohe Oberflächenrauheiten. Mögliche Erklärung hierfür können in Dilatationseffekten der vinyllischen Polymerisation, der starren Natur der Anbringung der vernetzbaren Einheiten an den Molekülen der Reihe, sowie in der morphologisch unvorteilhaften Struktur der Derivate **149** gefunden werden, welche die Bildung von Aggregaten begünstigen kann.

Um, basierend auf den gewonnen Erkenntnissen und in Hinblick auf die Aufgabenstellung, leistungsfähige vernetzbare Materialien zu entwickeln, sollten grundlegende strukturelle Veränderungen berücksichtigt werden. Hierbei erscheint es notwendig vernetzbare Gruppen zu verwenden, welche sich durch ihre geringe Volumenänderung während der Polymerisation auszeichnen und eine hohe Mobilität im vernetzenden Film aufweisen. Diesen Anforderungen werden Alkylketten-gebundene Oxetane gerecht. Darüber hinaus sollte die morphologische Stabilität der Grundstruktur verbessert werden, wobei insbesondere die amorphe Anordnung der Moleküle im Film erzielt werden sollte.

In diesem Kontext bietet das Strukturmotiv der Dihydroindenofluorene auf Grund seiner größeren strukturellen Variabilität ein großes Potential. Das nachfolgende Kapitel umfasst somit Untersuchungen, welche den Einfluss von Substituenten auf die Anordnung der Moleküle in der Molekülpackung und deren Auswirkung auf die morphologische Stabilität beleuchten.

---

## 4.2. Packungsverhalten unterschiedlich substituierter Dihydroindenofluorene

---

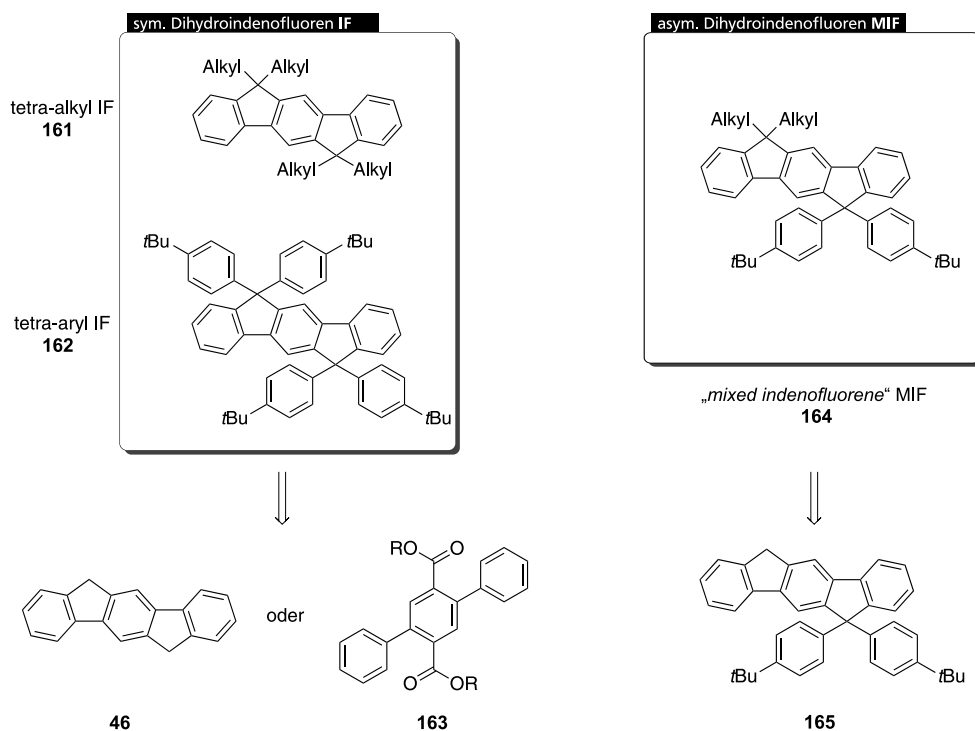
### 4.2.1. Einleitung und Motivation

Eine der wichtigsten Korrelationen im Themenfeld organischer Emittermaterialien ergibt sich aus dem Zusammenhang der Emissionseigenschaften mit den Morphologien, welche die Moleküle im Bulk eines Festkörperfilms einnehmen.<sup>[135]</sup> Hierbei hat die Morphologie der Moleküle allgemein einen großen Einfluss auf das Migrationsverhalten von angeregten Zuständen zu chemischen und physikalischen Defektstellen, welche im Film existieren und zu Änderungen der Emissionsfarbe und -intensität führen können. Es konnte anhand von Studien durch GRIMSDALE *et al.* gezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur, der mikroskopischen Morphologie und den optischen Eigenschaften von Poly(dihydroindenofluorenen) (PIF) besteht.<sup>[218]</sup> Theoretische Berechnungen durch BRÉDAS *et al.* zeigten, dass der intermolekulare Energietransfer zwischen den Polymerketten der PIFs vom Kettenabstand abhängig ist und sehr effizient verlaufen kann.<sup>[219]</sup>

Neben dem intermolekularen Abstand der Chromophore kommt der Form der molekularen Anordnung der Emittermoleküle im Film eine besondere Bedeutung zu. Hierbei zeigte sich, dass insbesondere eine kofaziale Anordnung der aromatischen Systeme bei einem Fläche-zu-Fläche-Abstand von 3-4 Å zur Ausbildung von Aggregaten führt, welche die Emission beeinflussen können.<sup>[59, 220]</sup> Effiziente Emittermaterialien sollten aus diesem Grund in der Regel eine hohe morphologische Stabilität ihres amorphen Zustandes aufweisen, was sich im Ausbleiben von thermischen Phasenübergängen äußert.

Um in diesem Kontext mehr über die morphologische Stabilität von Dihydroindenofluorenen zu erfahren, wurden im Rahmen dieser Dissertation Derivate hergestellt, welche sich in der Art ihrer Seitenkettensubstituenten unterscheiden. Zur Anwendung kamen hierbei symmetrisch substituierte Dihydroindeno[1,2-*b*]fluorene **161** und **162**, welche aliphatische Seitenketten unterschiedlicher Länge, sowie sterisch anspruchsvolle arylische Seitenketten enthalten. Diese Derivate lassen sich retrosynthetisch in das unsubstituierte Dihydroindenofluoren **46** nach DEUSCHEL<sup>[131, 133]</sup> und in den Terphenyldiester **161** in Anlehnung an JACOB *et al.*<sup>[221]</sup> zurückführen (Schema 4.2.1). Darüber hinaus wurden asymmetrisch-aufgebaute Dihydroindenofluorene **164** (sogenannte „mixed indenofluorenes“, MIFs) hergestellt, welche sowohl lineare, aliphatische Seitenketten unterschiedlicher Länge, als auch arylische Substituenten aufweisen und sich retrosynthetisch von dem

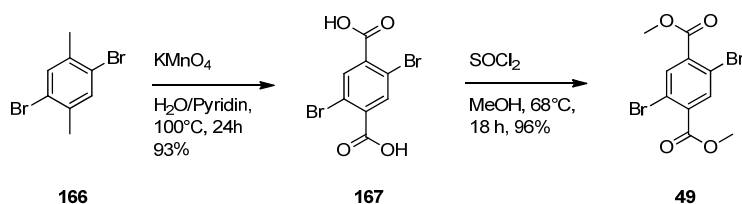
unsubstituierten MIF **165** ableiten, dessen Synthese in Kapitel 4.3.3 beschrieben wird. Die hergestellten Derivate wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bezüglich der Einflüsse ihrer Substituenten auf die Geometrie des aromatischen Grundkörpers und auf ihr molekulares Packungsverhalten untersucht. Darüber hinaus wurde das thermische Verhalten der Verbindungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht und somit Rückschlüsse auf die morphologische Stabilität der unterschiedlichen Derivate gezogen.



Schema 4.2.1: Retrosynthese der symmetrisch- und asymmetrisch-aufgebauten Dihydroindenofluorene **161**, **162** und **164**.

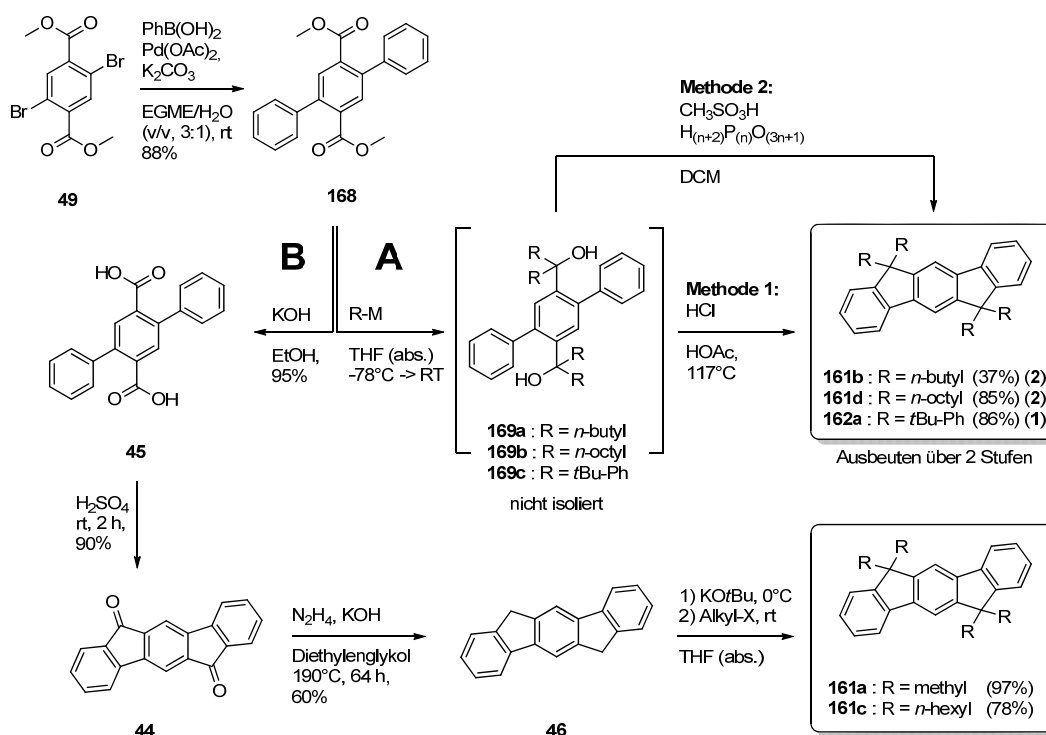
#### 4.2.2. Synthese der symmetrisch-substituierten Dihydroindeofluorene

Die Synthese der symmetrisch-substituierten Dihydroindenofluoren-Derivate verläuft in Anlehnung an die bereits etablierten Syntheserouten alkylierter und arylierter Dihydroindenofluorenmonomere nach MÜLLEN *et al.*<sup>[221, 222]</sup> (Kapitel 2.2.3, Schema 2.2.5). Die Darstellung der hierfür benötigten Ausgangsverbindung des 2,5-Dibromterephthalsäurediethylesters **49** erfolgt hierbei durch die Oxidation von 2,5-Dibrom-*p*-xylol **166** zur Terephthalsäure **49** nach YAO *et al.*<sup>[223]</sup>, welche anschließend mit Methanol verestert wird (Schema 4.2.2).



Schema 4.2.2: Reaktionssequenz zur Darstellung des 2,5-Dibromterephthalsäuremethylesters **49** ausgehend von 2,5-Dibrom-*p*-xylol **166** nach TOUR *et al.*<sup>[223]</sup>.

Die Erschließung der Schlüsselverbindung des 2,5-Diphenylterephthalsäureesters **168** über die doppelte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion des dibromierten Terephthalsäureesters **49** mit Phenylboronsäure erfolgt unter Anwendung eines Reaktionsprotokolls nach DEL ZOTTO *et al.*, welche die Darstellung biarylischer Systeme durch hoch-aktive Kreuzkupplungsreaktionen unter milden Bedingungen beschrieben.<sup>[224]</sup> Hierbei kann Verbindung **168** unter Verwendung eines Lösungsmittelsystems, bestehend aus Methoxyethanol (EGME)/Wasser, in Abwesenheit eines zusätzlichen Ligandens und selbst unter aeroben Reaktionsbedingungen, nach Aufreinigung durch Kristallisation mit einer Ausbeute von 88% erhalten werden (Schema 4.2.3).



Schema 4.2.3: Reaktionssequenz zur Darstellung der symmetrisch-substituierten Dihydroindeno[1,2-b]fluorene **161a-d** und **162a**.

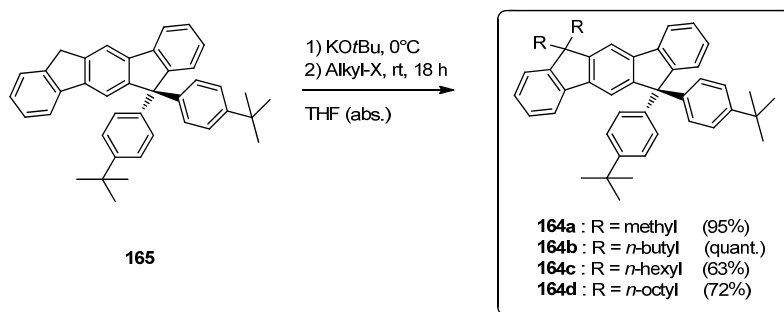
Ausgehend von Verbindung **168** erfolgt die Darstellung der symmetrisch-substituierten Dihydroindeno[1,2-b]fluoren-Derivate über zwei verschiedene Routen. Synthesepfad **A** sieht hierbei zunächst die Umsetzung des Diesters **168** mit metallierten Nucleophilen vor, welche zu den Carbinolen **169** führt. Die nicht-isolierten Verbindungen **169** werden anschließend über eine doppelte intramolekulare FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion zu den Dihydroindeno[1,2-b]fluorenen **161b**, **161d** und **162a** zyklisiert. Hierbei zeigt sich, dass die dehydratisierende Zyklisierungsreaktion unter Verwendung von siedendem, salzsaurem Eisessig (Methode **1**) lediglich für die Darstellung arylisch-substituierter Indeno[1,2-b]fluorene praktikabel ist. Die Synthese alkylierter Dihydroindeno[1,2-b]fluorene erfolgt hingegen unter Verwendung von Methansulfonsäure und Polyphosphorsäure in Dichlormethan (Methode **2**). Es können die Derivate des *n*-butyl- und

des *n*-octyl-substituierten Dihydroindenofluorens **161b** und **161d** mit Ausbeuten von 37% und 85% erhalten werden. Die Darstellung des tetraarylierten Dihydroindenofluorens **162a** erfolgt mit einer Ausbeute von 86%.

Der alternative Synthesepfad **B** lehnt an die ursprünglichen Arbeiten von DEUSCHEL und CHARDONNENS<sup>[131, 133]</sup> an, welche den Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-Grundkörper über die Reduktion eines Diketons erschlossen. Dieser Idee folgend, wird der Terphenyldiester **168** zunächst mit 95%iger Ausbeute zur Dicarbonsäure **45** verseift, welche sich in 90%iger Ausbeute unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure dehydratisierend zum Diketon **44** zyklisieren lässt.<sup>[225]</sup> Die Reduktion des Diketons **44** erfolgt über eine WOLFF-KISHNER-Reduktion und führt mit einer Ausbeute von 60% zum Dihydroindenofluoren **46**, welches der abschließenden Alkylierung zur Verfügung steht. Zur Alkylierung wird ein Reaktionsprotokoll nach LAGUNA *et al.* verwendet, welches den Einsatz von Kalium-*tert.*-butanolat und der entsprechenden Alkylhalogenide in absolutiertem THF vorsieht.<sup>[226]</sup> Unter Verwendung von Methyljodid und *n*-Hexylbromid können hierbei die Verbindungen des tetramethyl-substituierten Dihydroindenofluorens **161a**, sowie des tetrahexyl-substituierten Derivats **161c** mit Ausbeuten von 97% und 78% erhalten werden.

#### 4.2.3. Synthese der gemischt-substituierten Dihydroindenofluorene

Die Darstellung der MIF-Derivate **164** erfolgt ausgehend von der Schlüsselverbindung des geminal nicht-alkylierten MIFs **165**, dessen Synthese in Kapitel 4.3.2 eingehend beschrieben wird. Analog der Alkylierung des unsubstituierten Dihydroindenofluorens **165** können das methyl-, *n*-butyl- und *n*-octyl-substituierte MIF Derivat in guten bis sehr guten Ausbeuten über ein Reaktionsprotokoll nach LAGUNA *et al.* erhalten werden.<sup>[226]</sup>



Schema 4.2.4: Reaktionen zur Darstellung der alkylierten, gemischt-substituierten Dihydroindenofluoren-Derivate **164**.



#### 4.2.4. Kristallographische Untersuchungen

Um den Einfluss der geminalen Substituenten auf das Packungsverhalten der Dihydroindenofluorene zu untersuchen, wurden die hergestellten Derivate mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Hierbei gelang es geeignete Einkristalle der vierfach alkylierten und arylierten Verbindungen, sowie der gemischt-substituierten Derivate Methyl-MIF **164a** und Hexyl-MIF **164c** herzustellen. Die erhaltenen Kristalle der *n*-butyl-, sowie der *n*-octyl-substituierten MIFs **164b** und **164d** genügten nicht den Anforderungen der Analysenmethode.

Aus den erhaltenen Ergebnissen konnten strukturelle Tendenzen der Dihydroindenofluorene in Abhängigkeit ihres Substitutionsmusters ermittelt werden. Die Länge des aromatischen Grundgerüsts (Abstand zwischen C3 und C9) beträgt in allen untersuchten Derivaten 11,02 Å bis 11,08 Å und unterliegt dabei einer deformationsbedingten Varianz, welche durch Packungseffekte verursacht werden kann. Der Bindungswinkel der  $sp^3$ -Kohlenstoffatome der Methylenbrücken zu den Kohlenstoffatomen der aromatischen Ringe liegt für alle Derivate im Bereich von  $100,4^\circ$  bis  $101,6^\circ$  und zeigt somit eine deutliche Verzerrung zur tetraedrischen Grundgeometrie auf.

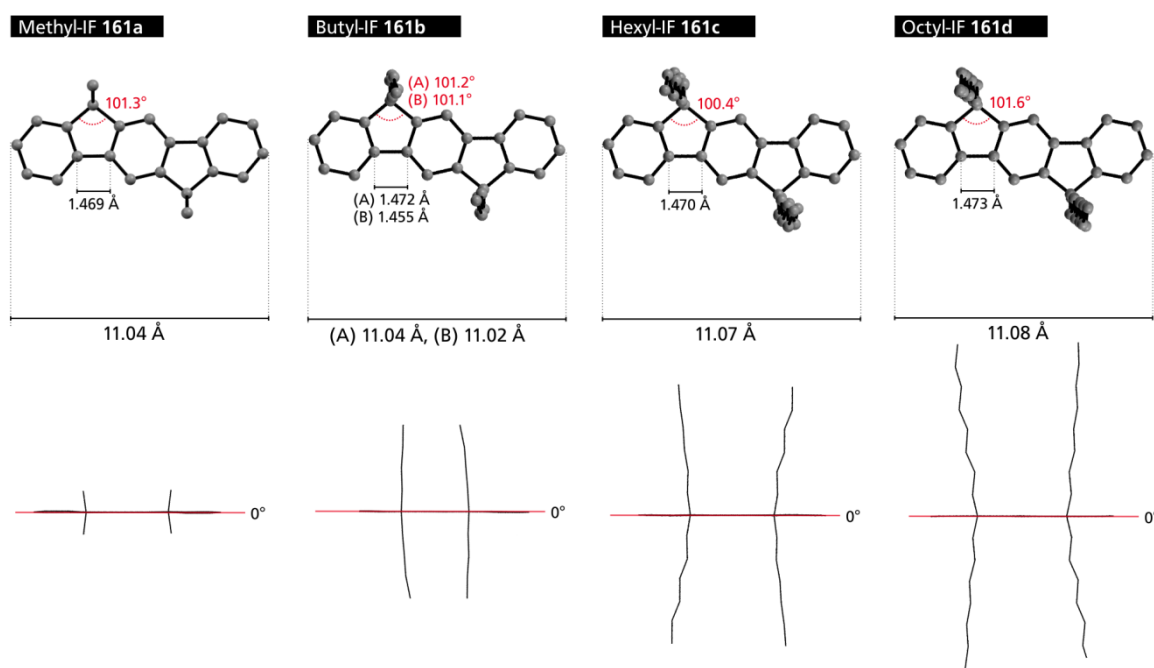


Abbildung 4.2.1: Röntgenstrukturanalyse der vierfach alkylierten Dihydroindenofluorene **161a-d** (Wasserstoffatome wurden im Sinne der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet, A und B beschreiben zwei unterschiedlich deformierte Moleküle, welche innerhalb einer Elementarzelle beobachtet wurden).

Die Bindungslängen der terphenylischen C-C-Bindungsachsen des Rückgrates betragen im Fall der vierfach alkylierten Derivate 1,469 Å bis 1,473 Å. Dem gegenüber beträgt diese Bindungslänge im vierfach arylierten Derivat tBuPh-IF **162a** lediglich 1,463 Å. Die gemischt-

substituierten Derivate Methyl-MIF **164a** und Hexyl-MIF **164b** enthalten je nach Art des Substituenten einer Molekülseite biaryliche Bindungslängen, welche denen der jeweiligen symmetrischen Derivate entsprechen. Auf Grund von Packungseffekten zeigen die gemischt-substituierten Derivate Methyl-MIF **164a** und Hexyl-MIF **164c** eine Deformation des aromatischen Rückgrats auf. Hierbei zeigt sich im Fall des Methyl-MIF **164a** eine Torsion der, bei den symmetrisch-substituierten Indenofluorenen vollständig planaren, Terphenyl-Struktur von  $4^\circ$ , welche für das Hexyl-MIF **164c**  $10^\circ$  beträgt.

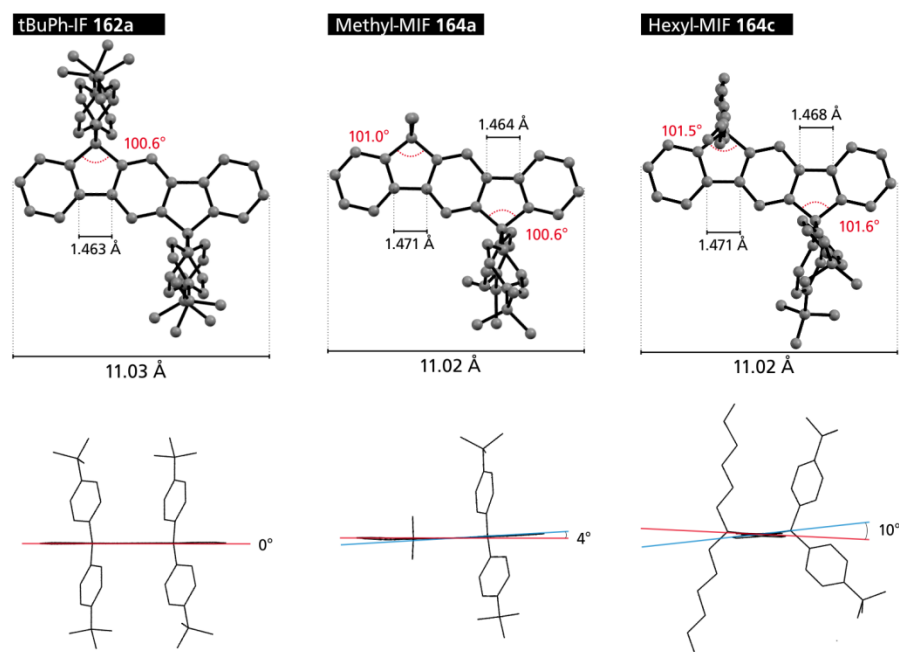


Abbildung 4.2.2: Röntgenstrukturanalyse des vierfach arylierten Dihydroindenofluorens tBuPh-IF **162a**, sowie der gemischt-substituierten Derivate Methyl-MIF **164a** und Hexyl-MIF **164c** (Wasserstoffatome wurden im Sinne der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet).

Das tetramethyl-substituierte Dihydroindenofluoren Methyl-IF **161a** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Abbildung 4.2.3). Die Moleküle einer Elementarzelle ordnen sich hierbei in der Fischgrät-Struktur an und weisen einen minimalen intermolekularen Abstand von  $3,813 \text{ \AA}$  zwischen den aromatischen Systemen auf. Hierbei sind die Moleküle so angeordnet, dass die Fläche eines Moleküls auf die Kante seines benachbarten Moleküls trifft. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1783,49 \text{ \AA}^3$ .

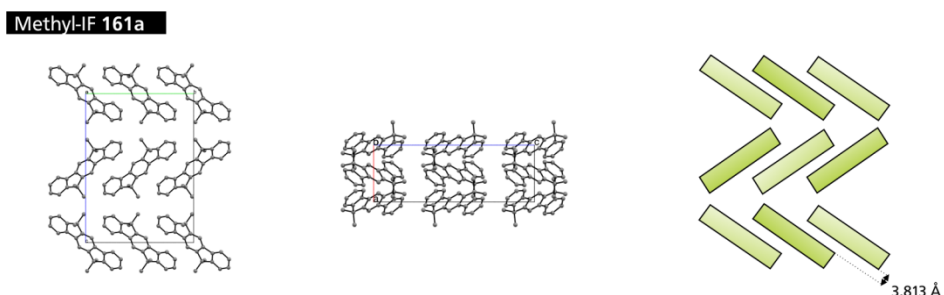


Abbildung 4.2.3: Packungsverhalten des Methyl-IF **161a** (orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*).

Das dargestellte Butyl-IF **161b** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 4.2.4). Die Elementarzelle besteht aus zwei mittig-angeordneten Dihydroindenofluoren-Molekülen, welche in einem Abstand von 5,32 Å koplanar zueinander gelagert sind, und vier Molekülen, welche in einem Abstand von 3,673 Å zwei hierzu annähernd orthogonal positionierte, leicht zueinander verschobene, Schichten darstellen. Der Ebenenabstand dieser Schichten beträgt 3,522 Å und kann somit auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Die Moleküle dieser Schichten weisen, verglichen zu den mittig-angeordneten Dihydroindenofluoren der Elementarzelle, eine kontrahierte Geometrie auf (in Abbildung 4.2.1 als (B) beschrieben). Das Volumen der Elementarzelle beträgt 2299,92 Å<sup>3</sup>.

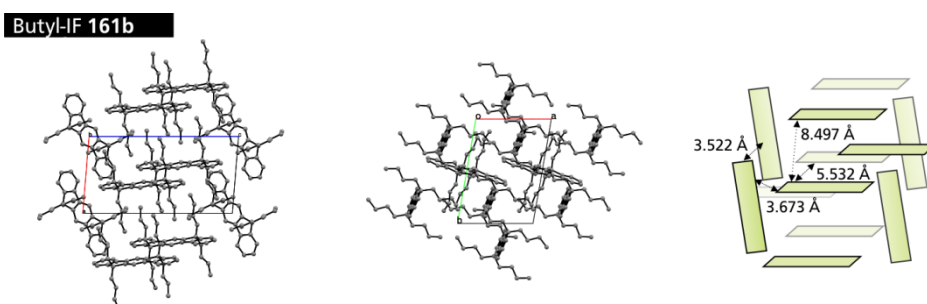


Abbildung 4.2.4: Packungsverhalten des Butyl-IF **161b** (triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ).

Das Hexyl-IF **161c** kristallisiert ebenfalls triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 4.2.5). Innerhalb einer Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle, welche unter leichtem Versatz parallel zueinander angeordnet sind. Der minimale intermolekulare Abstand zwischen den beiden aromatischen Systemen dieser Moleküle beträgt 7,499 Å. Es ergeben sich kurze Kantenabstände von 4,420 Å zu den koplanaren Molekülen benachbarter Elementarzellen. Darüber hinaus können geringe Abstände von 3,416 Å zu den parallel angeordneten, jedoch leicht verschobenen Schichten der benachbarten Elementarzellen ermittelt werden. Das Volumen der Elementarzelle beträgt 997,087 Å<sup>3</sup>.

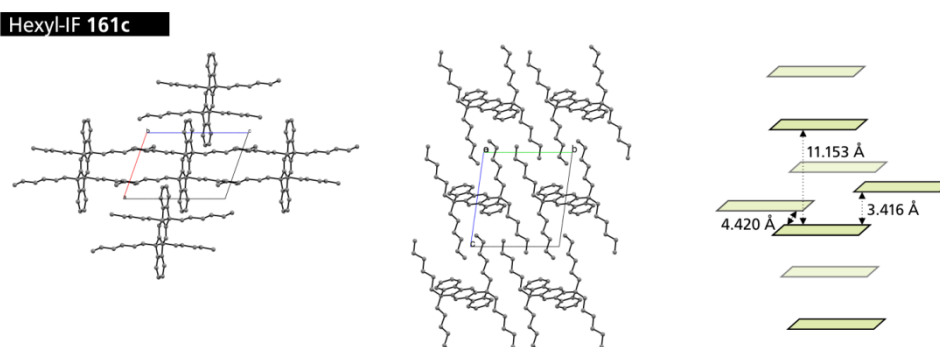


Abbildung 4.2.5: Packungsverhalten des Hexyl-IF **161c** (triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ).

Analog zu dem vierfach *n*-hexyl-substituierten Derivat **161c** kristallisiert auch das Octyl-IF **161d** triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 4.2.6). Die Art der Anordnung der Moleküle innerhalb der Elementarzelle ist hierbei ebenfalls identisch, wobei der minimale Ebenenabstand innerhalb einer Elementarzelle nun auf 11,228 Å angewachsen ist. Es können kurze Kantenabstände von 3,797 Å und 4,371 Å zu den koplanar angeordneten Molekülen der benachbarten Elementarzellen ermittelt werden. Das Volumen der Elementarzelle ist auf 1189,09 Å<sup>3</sup> vergrößert.

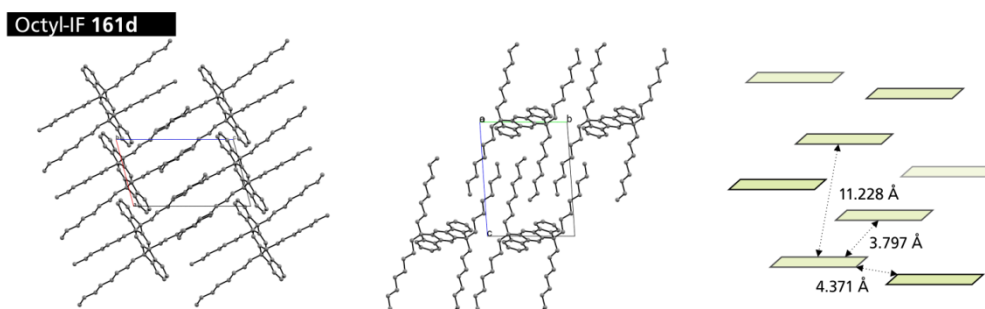


Abbildung 4.2.6: Packungsverhalten des Octyl-IF **161d** (triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ).

Entsprechend der langkettig-alkylierten Derivate kristallisiert auch das vierfach arylisch-substituierte tBuPh-IF **162a** triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 4.2.7). Innerhalb der Elementarzelle kommt es hierbei zu einer parallelen Anordnung der Dihydroindenofluorene-Grundgerüste, wobei die raumerfüllenden *tert*-Butylbenzol-Substituenten eine Kavität aufspannen, welche innerhalb der untersuchten Probe ein Restlösungsmittel-Molekül beherbergte. Der geringste Kantenabstand zweier koplanar angeordneter Dihydroindenofluorene innerhalb der Molekülpackung beträgt 4,629 Å, wobei sich ebenfalls Kantenabstände von 11,391 Å zu den Molekülen benachbarter Elementarzellen beobachten lassen. Darüber hinaus begrenzen den Freiraum die Molekülschichten benachbarter Elementarzellen, welche Ebenenabstände von 10,479 Å und 10,513 Å aufweisen. Das Volumen der Elementarzelle beträgt 1297,12 Å<sup>3</sup>.

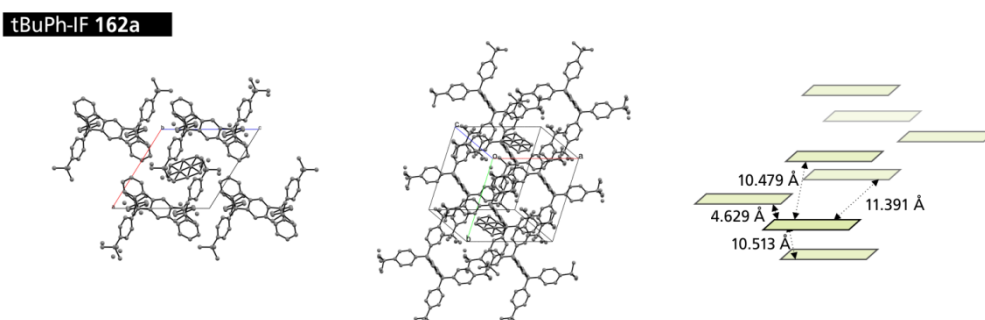


Abbildung 4.2.7: Packungsverhalten des tBuPh-IF **162a**, Elementarzelle mit einem Lösungsmittelmolekül (triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ).

Das dargestellte Methyl-MIF **164a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $Cc$  (Abbildung 4.2.8). Die vier Dihydroindenofluoren-Grundkörper einer jeden Elementarzelle sind hierbei in einem Abstand von 10,267 Å und 10,592 Å paarweise lamellenartig angeordnet, wobei die beiden lamellaren Schichten innerhalb der Elementarzelle zueinander verdreht sind. Der geringste Ebenenabstand beträgt hierbei 4,329 Å. Das Volumen der Elementarzelle beträgt 3304,15 Å<sup>3</sup>.

Methyl-MIF **164a**

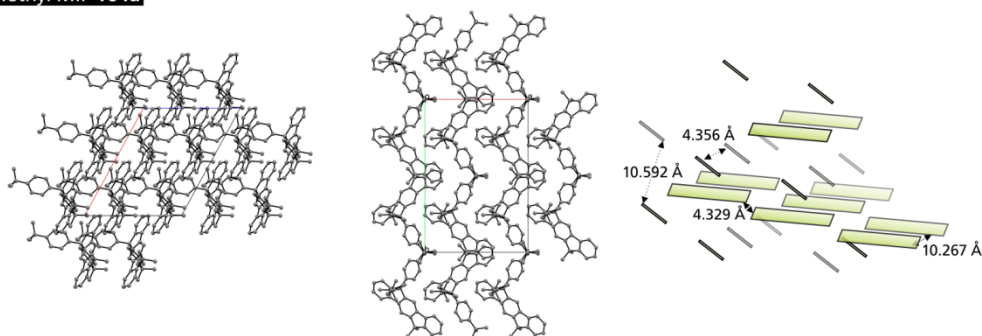


Abbildung 4.2.8: Packungsverhalten des Methyl-MIF **164a** (monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ).

Abweichend vom methyl-substituierten MIF **164a** kristallisiert das Hexyl-MIF **164c** trigonal in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Abbildung 4.2.9). Innerhalb der Elementarzelle kommt es zur schichtweisen, kreisförmigen Anordnung von jeweils zweimal drei Dihydroindenofluoren-Molekülen. Der geringste intermolekulare Abstand innerhalb der gleichen Schicht beträgt 4,716 Å und erhöht sich zwischen den Molekülen zweier benachbarter Schichten auf 8,385 Å. Die Elementarzelle besitzt ein Gesamtvolumen von 20056,5 Å<sup>3</sup>.

Hexyl-MIF **164c**

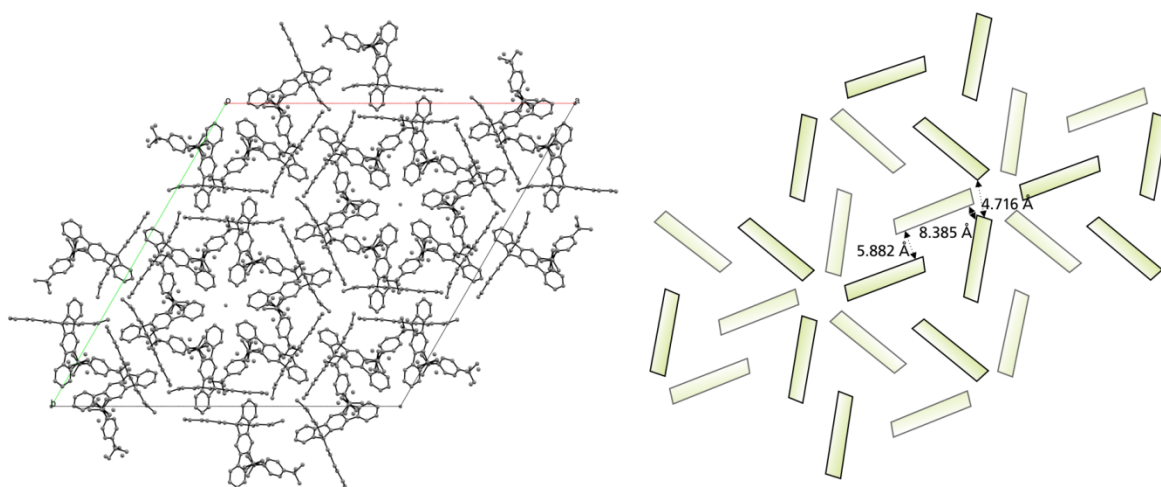


Abbildung 4.2.9: Packungsverhalten des Hexyl-MIF **164c**, Elementarzelle mit Lösungsmittelmolekülen (trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ).

---

Es zeigt sich somit, dass ein symmetrisches Substitutionsmuster der Dihydroindenofluorene in einem bevorzugten koplanaren Packungsverhalten der Moleküle resultiert. Während die Substitution der Methylenverbrückungen mit kurzen Methylgruppen die Anordnung der Moleküle in der Fischgrät-Struktur erlaubt, führen länger-kettige, lineare Alkylketten zur kofazialen Orientierung der Moleküle. Hierbei nimmt der Abstand zwischen den Schichten mit zunehmender Länge der Ketten zu. Dem gegenüber führt das gemischte Substitutionsmuster aus arylischen und aliphatischen Einheiten zu einer häufigeren Ausbildung von Fläche-zu-Kante-Kontakten und zur Interkalation der aromatischen Seitenketten zwischen die Dihydroindenofluorenssegmente. Dieses Verhalten kann zur Unterbindung von Excimeren führen und somit für die Entwicklung von effizienten Emittermolekülen vorteilhaft sein.

#### 4.2.5. Thermisches Verhalten

Um das thermische Verhalten der Dihydroindenofluorene in Abhängigkeit von ihrer Seitenkettensubstitution zu untersuchen, wurden differenzkalorimetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 4.2.10). Hierbei zeigt das Methyl-substituierte Methyl-IF **161a** im Messbereich zwischen -10°C und 200°C keine thermischen Phasenübergänge.

Dem gegenüber zeigen die Thermogramme der symmetrischen Derivate mit längeren Alkylketten (Butyl-IF **161b**, Hexyl-IF **161c** und Octyl-IF **161d**) das Auftreten mehrerer Signale im ersten Messzyklus der DSC-Analysen. Es können schwache, endotherme Signale bei 15°C, -18°C und -36°C beobachtet werden, welche den Glasübergangstemperaturen des Butyl-IF **161b**, Hexyl-IF **161c** und Octyl-IF **161d** zugeordnet werden. Darüber hinaus zeigen diese drei Derivate im Temperaturbereich unterhalb ihres Schmelzpunktes das Auftreten weiterer exothermer Signale, welche unter Bezug auf die Beobachtungen an Dihydroindenofluoren-Derivaten durch ELMAHDY *et al.*<sup>[227]</sup>, auf Rekristallisationsprozesse und das Auftreten von Mesophasen zurückgeführt werden können. Im Thermogramm des Hexyl-IF **161c** lässt sich ein zusätzliches endothermes Signal bei 73°C beobachten, welches unmittelbar in das zweite exotherme Signal der auftretenden Mesophase übergeht.

Die Thermogramme der zweiten Messzyklen der tetraalkylsubstituierten Dihydroindenofluorene Butyl-IF **161b**, Hexyl-IF **161c** und Octyl-IF **161d** zeigen lediglich markante endotherme Signale, welche den Schmelzpunkten bei 143°C (Butyl-IF **161b**), 95°C (Hexyl-IF **161c**) und 87°C (Octyl-IF **161d**) zugeordnet werden. Bei den Verbindungen Hexyl-IF **161c** und Octyl-IF **161d** wird das Schmelzen von einem vorgelagerten schwach-endothermen Prozess bei 86°C (Hexyl-IF **161c**) bzw. 76°C (Octyl-IF **161d**) eingeleitet.

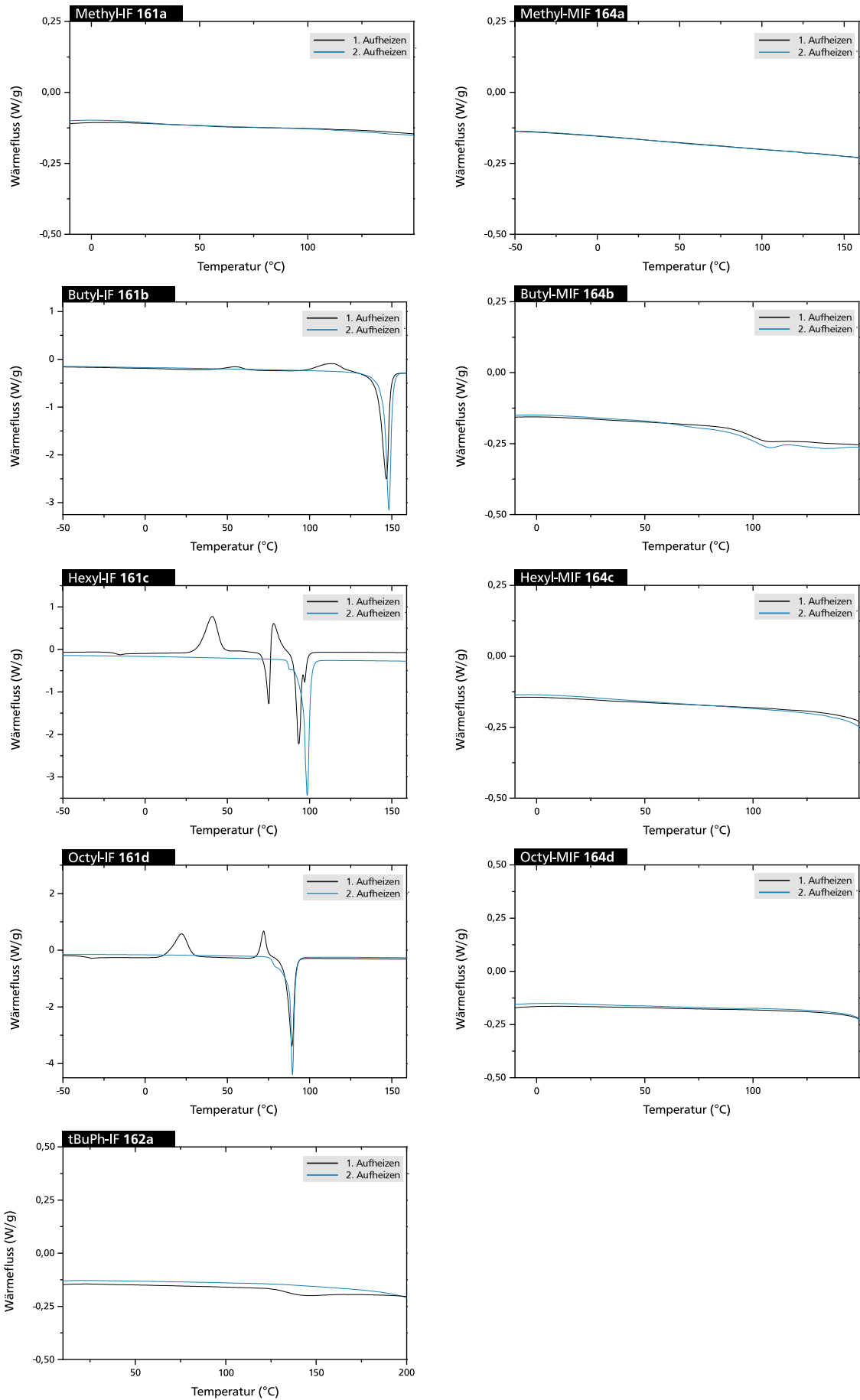


Abbildung 4.2.10: Übersicht der DSC-Untersuchung ( $N_2$ -Atmosphäre, 10 K/min).

---

Verglichen zu den tetraalkylierten Dihydroindenofluorenen, führt die Substitution des Dihydroindenofluoren-Grundkörpers mit *tert.*-Butylphenyl-Seitenketten zu einer Stabilisierung der Morphologie und zum Ausbleiben von Mesophasen im Temperaturbereich von 20°C bis 200°C. Im Thermogramm des tBuPh-IF **162a** konnte lediglich ein schwaches Signal bei 125°C beobachtet werden, welches dem Glasübergang des Materials zugeordnet werden kann.

Ein ähnliches thermisches Verhalten lässt sich für die gemischt-substituierten Dihydroindenofluorene Methyl-MIF **164a**, Butyl-MIF **164b**, Hexyl-MIF **164c** und Octyl-MIF **164d** beobachten. Hierbei zeigt, im Messbereich von -10°C bis 150°C, lediglich die Verbindung des Butyl-MIF **164b** das Auftreten eines schwach-endothermen Signals bei einer Temperatur von 89°C. Eine Zuordnung dieses Signals konnte jedoch nicht erfolgen.

Es zeigt sich somit, dass arylische Substituenten allgemein zu einer Stabilisierung der Morphologie führen. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, ist dieses Verhalten ein wichtiger Aspekt für die Entwicklung von effizienten Funktionsmaterialien.

#### 4.2.6. Diskussion

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnten Einblicke in das Packungsverhalten und die morphologische Stabilität der Dihydroindenofluorene in Abhängigkeit ihrer Seitenkettensubstituenten gewonnen werden.

Anhand der kristallographischen Studien konnte beobachtet werden, dass das tetramethyl-substituierte Dihydroindenofluoren Methyl-IF **161a** in der energetisch günstigen Fischgrät-Struktur vorliegt. Mit zunehmender Seitenkettenlänge kommt es jedoch zur Aufweitung dieses dichten Packungstyps und zur koplanaren Anordnung der terphenylischen Systeme. Hierbei findet eine „Entmischung“ zwischen den aliphatischen und aromatischen Molekülsegmenten statt, wobei sich die intermolekularen Ebenenabstände entlang der homologen Reihe des Butyl-IF **161b**, Hexyl-IF **161c** und Octyl-IF **161d** vergrößern. Die Substitution des Dihydroindenofluoren-Grundkörpers mit vier *tert.*-Butylphenyl-Gruppen führt dabei ebenfalls zur Ausbildung paralleler Molekülschichten, wobei sich jedoch der koplanare Kantenabstand der Moleküle, verglichen zu den aliphatisch-substituierten IFs, erhöht.

Abweichend von dem symmetrischen Substitutionsmuster neigen die gemischt-substituierten Dihydroindenofluorene Methyl-MIF **164a** und Hexyl-MIF **164c** zur Ausbildung von interkalierenden, lamellaren Strukturen, wobei die Häufigkeit von Kante-zu-Fläche-Kontakten zunimmt.



---

Die Aufweitung der Molekülpackungen mit zunehmender Seitenkettenlänge der tetraalkylierten Dihydroindenofluorene spiegelt sich in ihrem thermischen Verhalten wider, welches anhand von differenzkalorimetrischen Messungen untersucht wurde. Hierbei ist zu erkennen, dass die energetisch günstige Fischgrät-Anordnung des Methyl-IF **161a** eine thermische Stabilität im gesamten Messbereich bis 150°C aufweist. Dem gegenüber äußert sich die koplanare Molekülanordnung der längerkettigen, vierfach aliphatisch-substituierten Dihydroindenofluorene Butyl-IF **161b**, Hexyl-IF **161c** und Octyl-IF **161d** thermolabil, was zur Ausbildung von Polymorphismen und zur Absenkung der Schmelzpunkte führt. Anhand des tetraarylierten Dihydroindenofluorens tBuPh-IF **162a** konnte beobachtet werden, dass die symmetrisch-substituierten Moleküle zwar immer noch zu einer koplanaren Anordnung innerhalb der Molekülpackung neigen, diese Morphologie jedoch durch die starre Natur der Seitenketten stabilisiert zu sein scheint. Das Derivat tBuPh-IF **162a** zeigt aus diesem Grund eine morphologische Stabilität im gesamten Messbereich bis 200°C.

Der stabilisierende Einfluss der arylichen Seitenketten lässt sich ebenfalls bei den gemischt-substituierten Dihydroindenofluorenen beobachten. Die Thermogramme des Methyl-MIF **164a**, Butyl-MIF **164b**, Hexyl-MIF **164c** und Octyl-MIF **164d** zeichnen sich hierbei durch das Ausbleiben von markanten Phasenübergängen im Messbereich bis 150°C aus. Ursächlich hierfür kann die, bei den Derivaten Methyl-MIF **164a** und Hexyl-MIF **164c** beobachtete, erhöhte Neigung der Moleküle zur Ausbildung von Kante-zu-Fläche-Kontakten der Dihydroindenofluoren-Grundkörper sein. Es ist anzunehmen, dass die arylichen Seitenketten dabei die Separation zwischen den aliphatischen und aromatischen Segmenten stören und zu einer dicht-verzahnten Anordnung der Moleküle innerhalb der Molekülpackung führen. Die Rigidität der arylichen Seitengruppen, sowie die vergrößerten intermolekularen Kontaktflächen der aromatischen Systeme könnten dabei die morphologische Stabilität, sowie das Ausbleiben von Mesophasen dieser Derivate erklären.

#### 4.2.7. Photolumineszenz dünner Filme

Zur Überprüfung der optischen Eigenschaften der hergestellten Derivate, wurden UV(vis)- und Photolumineszenzspektren der Materialien Methyl-IF **161a**, Butyl-IF **161b**, tBuPh-IF **162a** und Butyl-MIF **164a** in dünnen Filmen aufgezeichnet (Abbildung 4.2.11). Hierbei konnte jedoch für das Derivat tBuPh-IF **162a** kein auswertbares Absorptionsspektrum erhalten werden. Die Anregung der ausgewählten Derivate erfolgte auf Grund der Verschiebung der Emissionsbanden und der apparativen Gegebenheiten bei unterschiedlichen Wellenlängen. Es

zeigte sich jedoch, dass die Anregungswellenlänge keinen Einfluss auf die normierten Photolumineszenzspektren der Materialien hatte.

Die Herstellung der dünnen Filme erfolgte unter Schutzgasatmosphäre durch die Schleuderbeschichtung von toluolischen Lösungen der unterschiedlichen Derivate auf zuvor gereinigten Glaträgern. Anschließend wurden die Filme für zwei Minuten auf 130°C erwärmt. Hierbei zeigten die Filme der Derivate Methyl-IF **161a**, Butyl-IF **161b** und tBuPh-MIF **162a** Trübungserscheinungen. Der Film des Derivats Butyl-MIF **164a** war hiervon hingegen nicht betroffen.

Die Absorptionsspektren der Derivate Methyl-IF **161a**, Butyl-IF **161b** und Butyl-MIF **164b** zeigen strukturierte Doppelbanden und verfügten im Fall der Derivate Butyl-IF **161a** und Butyl-MIF **164b** über scharfe Absorptionskanten. Dem gegenüber zeigte das Absorptionsspektrum des Derivats Methyl-IF **161a** eine sehr flache Absorptionskante.

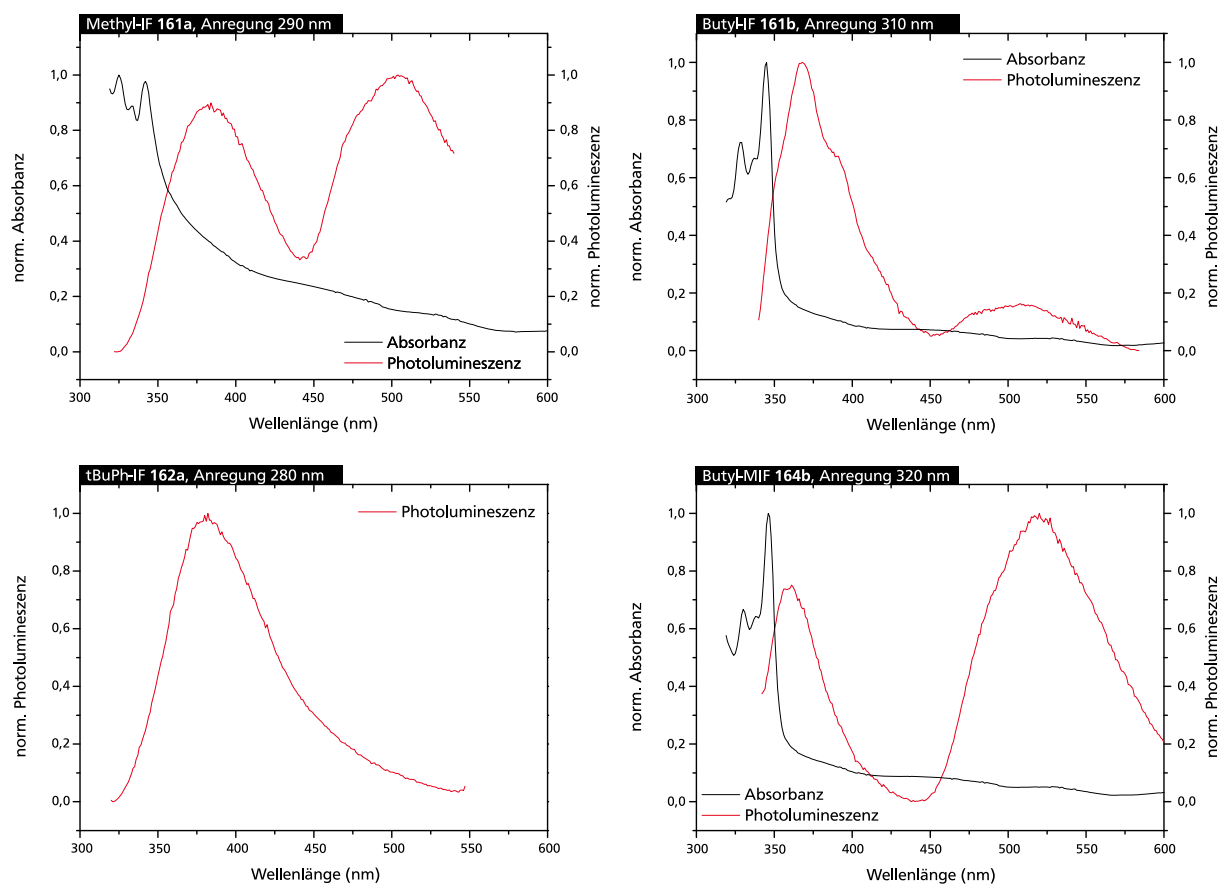


Abbildung 4.2.11: UV(vis)- und Photolumineszenzspektren dünner Filme der Dihydroindenofluoren-Derivate Methyl-IF **161a**, Butyl-IF **161b**, tBuPh-IF **162a** und Butyl-MIF **164b**.

Die aufgezeichneten Photolumineszenzspektren der Filme der vier Derivate zeigen grob- bis nicht-strukturierte Emissionsbanden im blauen Spektralbereich, deren Maxima zum Teil unterschiedlich verschoben sind. Darüber hinaus zeigen alle Derivate mit aliphatischen Seitenketten zusätzliche breite, niederenergetische Emissionsbanden, welche im Fall der

---

Verbindungen Methyl-IF **161a** und Butyl-MIF **164b** dominieren. Diese zusätzlichen Emissionsbanden sind in den verdünnten Lösungen der Materialien nicht zu erkennen (nicht gezeigt) und können durch die einleitend beschriebene (Kapitel 2.2.3) Problematik der Fluorenondefekte und des Anregungstransfers erklärt werden.

#### 4.2.8. Zusammenfassung und Fazit

Es wurden Dihydroindenofluorene mit unterschiedlichen Substitutionsmustern hergestellt und auf die thermische Stabilität ihrer Morphologie untersucht. Hierbei erfolgte eine Korrelation mit den Struktur- und Packungsdaten, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten wurden. Es zeigte sich, dass länger-kettige tetraalkylierte Dihydroindenofluorene dazu neigen koplanare Schichten auszubilden, in welchen sich arylische und aliphatische Bereiche separieren. Dieses Verhalten spiegelt sich in der Ausbildung von thermolabilen Mesophasen wider, welche sich in den DSC-Thermogrammen verfolgen lassen. Arylische Substituenten führen hingegen allgemein zu einer Stabilisierung der Morphologie, was sich im Ausbleiben von Phasenübergängen bemerkbar macht. Dieses Verhalten wird als wichtiger Faktor für die Verbesserung der Lebenszeit von OLEDs identifiziert.<sup>[63, 140, 228]</sup>

Es wurde festgestellt, dass das Substitutionsmuster der „mixed indenofluorenes“ die morphologische Stabilität der tetraarylierten Dihydroindenofluorene mit der synthetischen Variabilität der tetraalkylierten Derivate kombiniert. Es erscheint somit interessant MIFs als Struktur motive in komplexeren Molekülen der organischen Elektronik zu verwenden.

---

## 4.3. Vernetzbare Poly(dihydroindenofluorene)

---

### 4.3.1. Einleitung und Motivation

Die Polymerklasse der Poly(dihydroindenofluorene) wurden zu Beginn des 21. Jahrhunderts als vielversprechendes Material effizienter blauer Emitter für den Einsatz in OLEDs entwickelt.<sup>[222]</sup> Analog zu ihren Verwandten, den Polyfluorenen, zeigten Poly(dihydroindenofluorene) in ihrer Photolumineszenz jedoch ebenfalls das Auftreten niederenergetischer Emissionsbanden, welche die Farbreinheit der Materialien in OLEDs mindern. Der Ursprung dieser Banden wurde in der Tendenz der Polymerketten zur Aggregation, sowie in der Ausbildung von Keto-Defekten entlang des Polymerrückgrats gesehen, welche durch die Oxidation der Methylenbrücke entstehen können. Einen wichtigen Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Polymere haben dabei Ketten-Ketten-Wechselwirkungen, welche das Diffusionsvermögen der Exzitonen, sowie den Energietransfer von angeregten Zuständen zu den Defektstellen beeinflussen.<sup>[135]</sup>

Insbesondere zeigen Poly(dihydroindenofluorene) mit Alkylketten-Substitution, welche im Rahmen der Monomersynthese durch die Alkylierung der vormals freien benzyllischen Positionen installiert wurde, eine ausgeprägte Neigung zur niederenergetischen Emission. Dem gegenüber wurde die vollständige Arylsubstitution dieser Positionen, welche über die Zyklisierung eines Biscarbinols erreicht wurde, als vorteilhaft identifiziert.<sup>[135, 221]</sup>

Alternative Ansätze zur Stabilisierung der Emissionsfarbe sehen die Copolymerisation der Dihydroindenofluorene mit Comonomeren schmalere Bandlücken vor, welche als Fallenzustände der angeregten Zustände dienen, diese abfangen und somit als isolierte Chromophore funktionieren.<sup>[204, 229-231]</sup> Darüber hinaus wurde im Fall der Polyfluorene gezeigt, dass mit der Vernetzung der Polymerketten eine Einflussnahme auf die Emissionseigenschaften erfolgen kann, welche aus dem Maß intermolekularen Anregungstransfers resultiert.<sup>[128, 187]</sup>

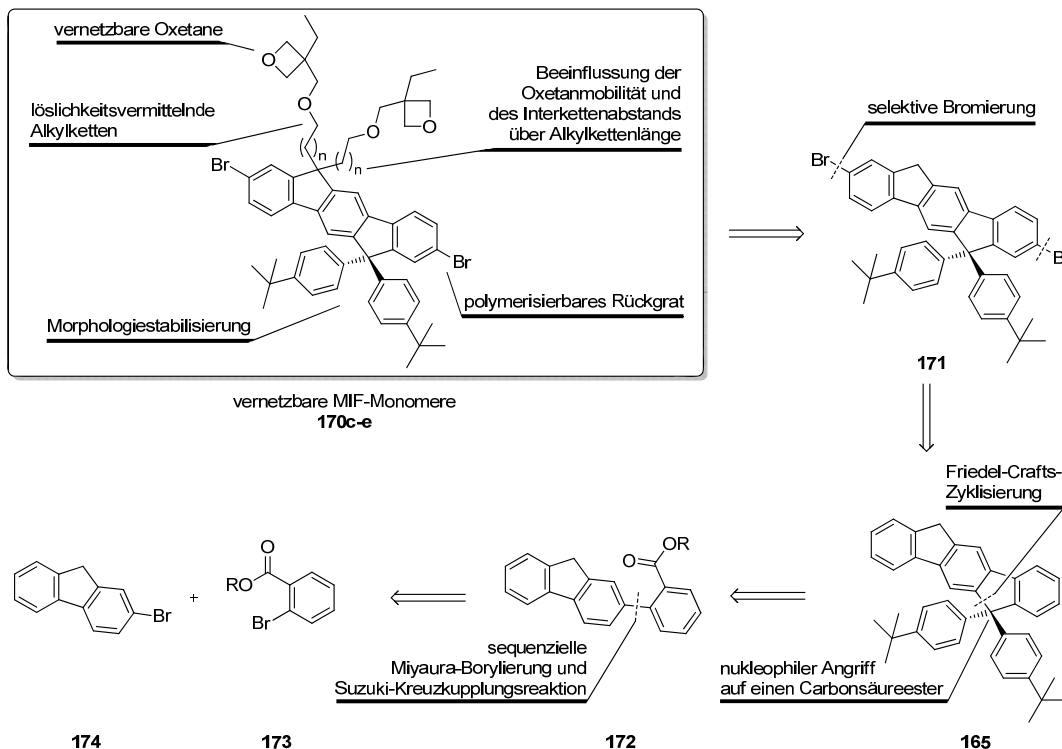
Unter Bezug auf die beiden genannten Konzepte sollte die Synthese von vernetzbaren, gemischt-substituierten MIF-Monomeren erfolgen, welche im Rahmen des BMBF-geförderten Projekts „OLED-3D“ in den Funktionspolymeren dreidimensional-geformter, organischer Leuchtdioden ihre Anwendung finden sollten. Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse basieren dabei auf einer in eigenen Vorarbeiten entwickelten Syntheseroute<sup>[232]</sup> und umfassen

vor allem die Optimierung der Reaktionsbedingungen, die Vergrößerung des Synthesemaßstabs, sowie die Aufreinigung der erhaltenen Zwischenstufen.

Darüber hinaus sollten erstmals vernetzbare Poly(*mixed indenofluorenes*) (PMIFs) hergestellt werden und auf den Einfluss der Vernetzung in Bezug auf ihre Emissionseigenschaften untersucht werden.

### 4.3.2. Zielstruktur der Monomere und Synthesestrategie

Unter Bezug auf die Ergebnisse des vorherigen Kapitels 4.2 erscheint der Einsatz von gemischt-substituierten Dihydroindeno[1,2-*b*]fluorenen als Strukturmotiv in Funktionsmaterialien der organischen Elektronik sehr interessant. Die entwickelte Monomerstruktur sieht hierbei die Anbringung vernetzbarer, alkylketten-gebundener Oxetanfunktionen an einer der doppelt-benzylichen Positionen vor, während die zweite, doppelt-benzyliche Position durch arylische Gruppen substituiert ist. Die Alkylketten sollen hierbei sowohl als löslichkeitsvermittelnde Gruppen, sowie als Stellschraube zur Beeinflussung des resultierenden Interkettenabstandes dienen. Darüber hinaus soll es möglich sein die Vernetzungseigenschaften der Polymere über die Mobilität der Oxetanfunktionen einzustellen.



Schema 4.3.1: Zielstruktur der vernetzbaren MIF-Monomere **170c-e** mit retrosynthetischer Zerlegung.

Retrosynthetisch lässt sich die Zielstruktur **170** somit entlang der erarbeiteten Route (Schema 4.3.1) auf das unsubstituierte MIF-Dibromid **171** zurückführen, welches die

---

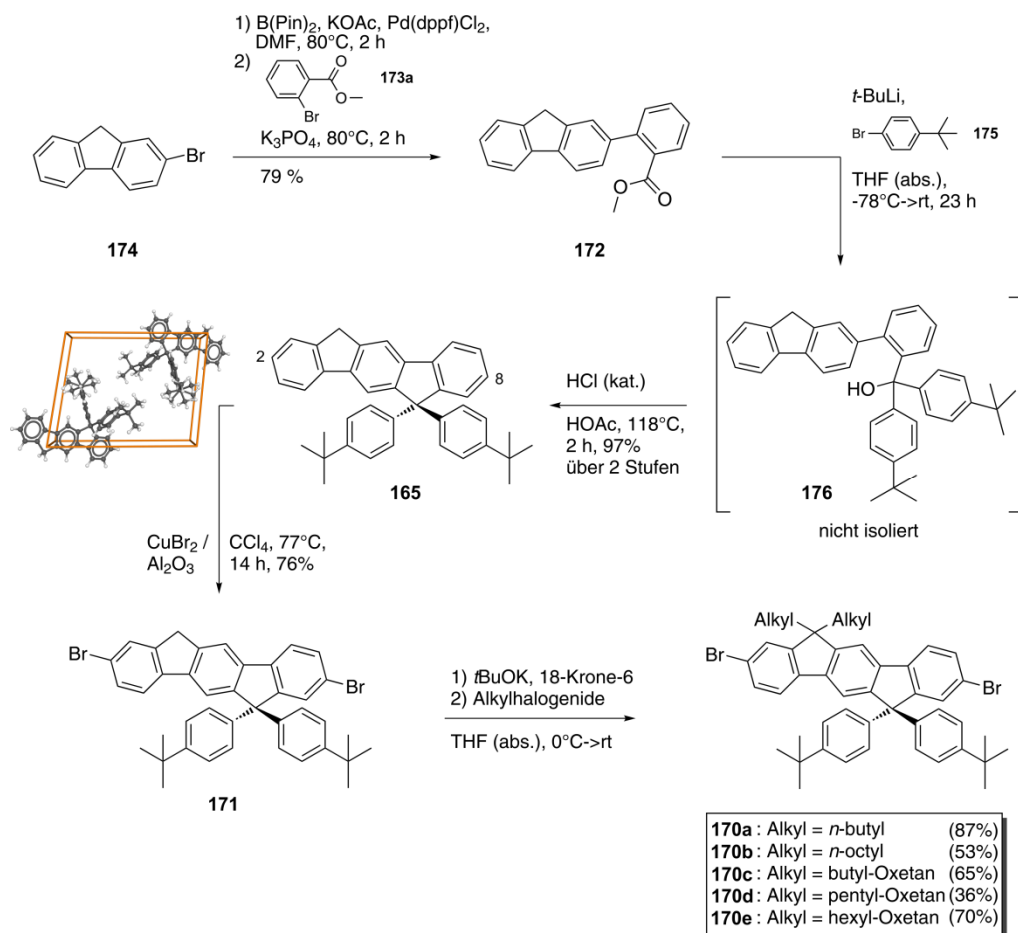
Erschließung einer Vielzahl unterschiedlicher Derivate über die Einführung der Säure-labilen Vernetzungsfunktionen auf der letzten Synthesestufe erlaubt. Die Schlüsselverbindung des Dibromids **171** lässt sich auf das nicht-bromierte Dihydroindenofluoren **165** zurückführen, das durch eine zweistufige Reaktionssequenz aus dem Fluorenylbenzoesäureester **172** erhalten werden kann. Verbindung **172** wird hierbei über eine sequenzielle Reaktionskaskade einer MIYAJIMA-Borylierung mit anschließender SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion aus 2-Bromfluoren **174** und dem 2-Brombenzoesäureester **173** erschlossen.

Zusätzlich zum Projekt „OLED-3D“ wurden weiterführende Arbeiten bezüglich der Synthese von vernetzbaren PMIFs durchgeführt. Hierzu wurden zunächst über die Herstellung eines unfunktionalisierten Homopolymers geeignete Polymerisationsbedingungen ermittelt und anschließend Copolymere mit den vernetzbaren MIF-Monomeren **170c-e** synthetisiert.

#### 4.3.3. Optimierte Synthese des Monomers

Der Synthesepfad entsprechend beginnt die Reaktionsroute zu den Derivaten des MIF-Monomers **170** ausgehend von 2-Bromfluoren **174** (Schema 4.3.2). Im Auftaktschritt der Reaktionssequenz steht die Palladium-katalysierte Darstellung des Fluorenyl-Pinakolboronsäureesters über eine MIYAJIMA-Borylierung, welcher *in situ* in einer SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion mit dem 2-Brombenzoesäuremethylester **173a** zum Fluorenylbenzoesäureester **172** umgesetzt wird. Im Rahmen eines verbesserten Aufreinigungsverfahrens konnte die Ausbeute des Fluorenylbenzoesäureesters **172** hierbei von 53%<sup>[232]</sup> auf 79% erhöht werden. Das Produkt konnte durch das langsame Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine warme Lösung des Esters **172** in Ethylacetat in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

Der erhaltene Ester **172** wird, der etablierten Reaktionsroute folgend, anschließend mit der lithiierten Spezies des 4-Brom-*tert.*-butylbenzols **175** zum Carbinol **176** umgesetzt, welches als Rohprodukt unmittelbar der säurekatalysierten FRIEDEL-CRAFTS-Zyklisierung<sup>[233]</sup> zum Dihydroindenofluoren **165** zur Verfügung steht. Das Dihydroindenofluoren **165** wird hierbei mit einer Ausbeute von 97% über zwei Reaktionsstufen, ausgehend vom Fluorenylbenzoesäuremethylester **172** erhalten. Es konnte die erzielte Reinheit der Verbindung **165** durch das mehrfache Digerieren des Rohprodukts in einem Lösungsmittelgemisch aus siedendem Petrolether und Toluol gesteigert werden. Bei der zusätzlichen Kristallisation des Dihydroindenofluorens **165** aus Acetonitril konnten Einkristalle erhalten werden, mit deren Hilfe die Struktur der Verbindung durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden konnte (Insert in Schema 4.3.2).



Schema 4.3.2: Reaktionssequenz zur Darstellung der MIF-Monomer-Derivate **170** (Einkristallstrukturanalyse **165**, triklin P $\bar{1}$ ).

Die anschließende selektive Bromierung des Dihydroindeno[1,2-b]fluoren-Grundkörpers in der 2- und 8-Position erfolgt, unter Anwendung eines Reaktionsprotokolls nach KODOMARI *et al.*<sup>[234]</sup>, unter Verwendung von auf neutralem Aluminiumoxid abgeschiedenen Kupfer(II)bromid mit einer verbesserten Ausbeute von 76% (zuvor 65%<sup>[232]</sup>). Die Reinheit des erhaltenen Dibromids **171** konnte durch das mehrfache Digerieren in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Toluol, sowie der Kristallisation aus DMF von 94%<sup>[232]</sup> auf 99% gesteigert werden.

Die hierbei erhaltene dibromierte, strategische Schlüsselverbindung **171** steht somit der abschließenden Alkylierung zu den verschiedenen aliphatisch substituierten Monomer-Derivaten **170** zur Verfügung. Es konnte ermittelt werden, dass der Zusatz von Kronenether den Reaktionsverlauf der doppelten nukleophilen Substitutionsreaktion begünstigt und die alkylierten Monomere **170** mit verbesserten Ausbeuten von 36 - 87% (vorher 22 - 35%)<sup>[232]</sup> hergestellt werden können.

Der Identitätsbeweis der synthetisierten Monomere ist exemplarisch anhand des vernetzbaren MIF-Monomers **170e** gezeigt (Abbildung 4.3.1). Im <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC-Kernresonanzspektrum der Verbindung lassen sich heteronukleare <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub>-Kopplungen des

Kohlenstoffatome der Position 9 zu den Protonen der Positionen 7 und 11 erkennen, welche jeweils eine Singulett-Multiplizität aufweisen. Darüber hinaus lassen sich ebenfalls heteronukleare  $^3J_{C-H}$ -Kopplungen des C-9-Atoms zu den Protonen der Positionen 22 der arylischen Substituenten beobachten. Analog hierzu zeigt der quartäre Kohlenstoff der Position 19 sowohl skalare  $^3J_{C-H}$ -Kopplungen zu den Protonen der Positionen 1 und 17, welche jeweils eine Singulett-Multiplizität aufweisen, als auch  $^2J_{C-H}$ -Kopplungen zu den Protonen der Position 27, welche sich innerhalb der aliphatischen Kette befinden. Das Kopplungsmuster des  $^1H$ - $^{13}C$ -HMBC-Kernresonanzspektrums bestätigt somit die Regioselektivitäten der Zyklierungsreaktion, der doppelten Bromierung, sowie die erfolgreiche Anbringung der Oxetan-funktionalisierten Alkylketten-Substituenten.

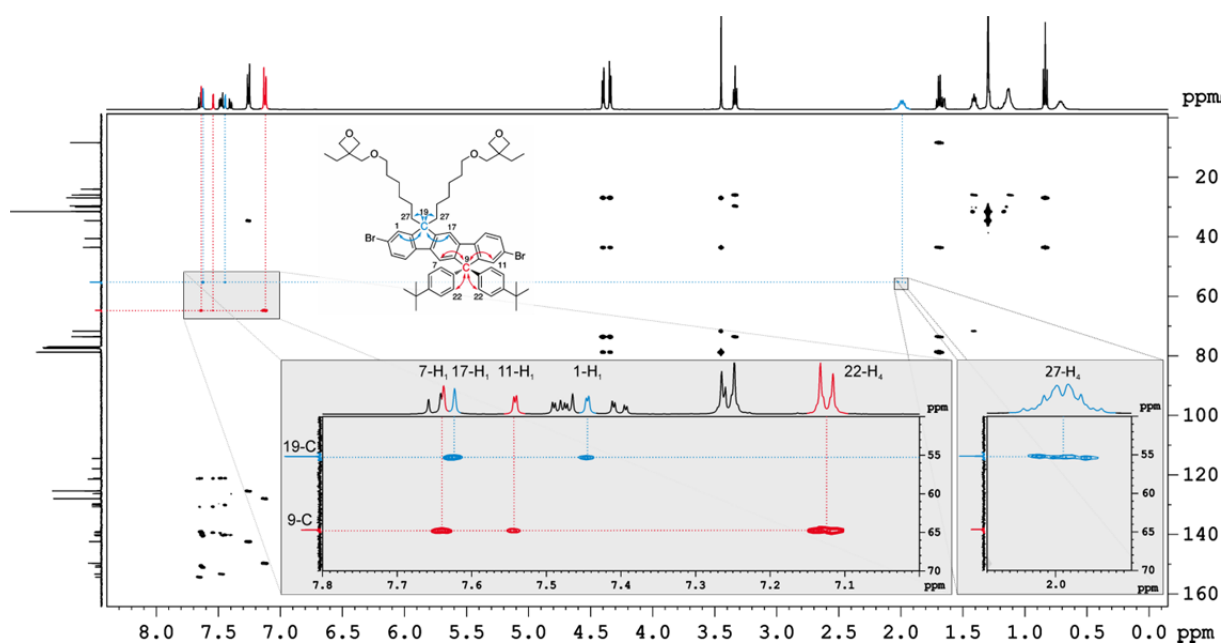


Abbildung 4.3.1:  $^1H$ - $^{13}C$ -HMBC-Kernresonanzspektrum des Hexyl-Oxetan-substituierten MIF-Monomers **170e** ( $CDCl_3$ , 500 MHz, 300 K).

#### 4.3.4. Anwendung im BMBF-Projekt "OLED-3D"

Ziel des BMBF-geförderten Projekts „OLED-3D“ war es vernetzbare Funktionspolymere herzustellen, welche anschließend durch Lösungs-basierte Verfahren in Mehrschichtarchitekturen auf dreidimensionalen Substraten aufgebracht und dabei durch die Vernetzung immobilisiert werden sollten.

Hierfür fanden die Derivate der Oxetan-funktionalisierten MIF-Monomere **170c-e** ihre Anwendung, welche sich durch die Länge der Alkylketten zwischen Oxetan und aromatischem Rückgrat unterscheiden. Die dargestellten und zusätzlich bei den Projektpartnern aufgereinigten Monomer-Verbindungen **170c-e** wurden anschließend durch die Firma MERCK KGaA im Rahmen von Polykondensationsreaktionen nach SUZUKI ( $A_2B_2$ -Typ) polymerisiert. Hierbei wurden durch Copolymerisation mit geeigneten Comonomeren zwei unterschiedliche



Funktionspolymere dargestellt, deren genaue Strukturen jedoch aus patentrechtlichen Gründen nicht bekannt gegeben werden dürfen:

- Das „Triplet Polymer Rot“ (TPR), welches aus einem löslichkeitsvermittelten Polymerrückgrat besteht, in welches die vernetzbaren MIF-Monomere **170c-e**, sowie eine Licht-emittierende Komponente eingebracht wurden,
- und dem „Inter Layer“-Polymer (IL), welches ebenfalls aus einem löslichkeitsvermittelnden Rückgrat, den vernetzbaren MIF-Monomeren **170c-e**, sowie einer Loch-leitenden Einheit besteht.

Ausgehend von den synthetisierten Polymeren gelang es anschließend im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) einen OLED-Demonstrator in Form eines dreidimensional geformten Leuchtelements eines Fahrzeugrücklichts herzustellen (Abbildung 4.3.2).

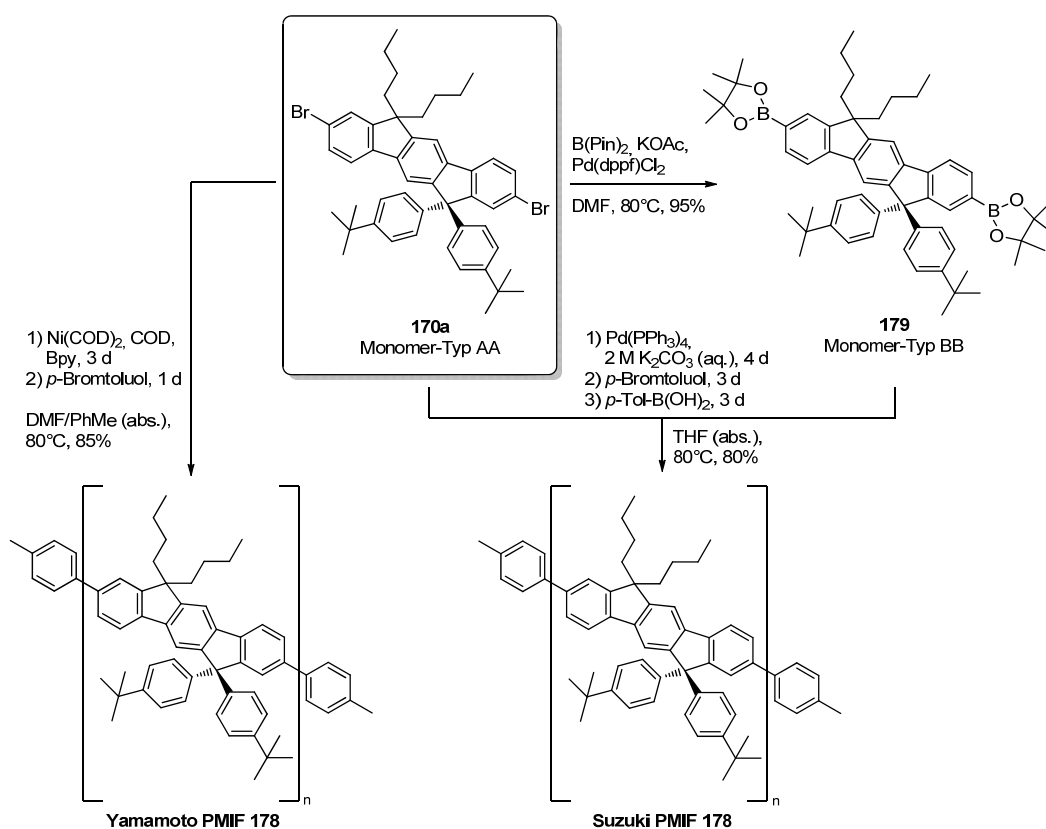


Abbildung 4.3.2: OLED-Demonstrator zum Projektabschluss des BMBF-Projekts „OLED-3D“ (Quelle: Audi).

Es ist somit gelungen unter Verwendung der synthetisierten Monomer-Verbindung **170c-e** Polymere herzustellen, welche das gestellte Projektziel erfüllten. Es konnten hierbei erstmals vernetzbare Funktionsmaterialien hergestellt werden, welche über Flüssigphasenprozesse in Mehrschichtarchitekturen auf dreidimensional geformten Glassubstraten aufgetragen werden konnten und zur Herstellung eines OLED-Demonstrators geeignet waren. Die Ergebnisse dieses Projekts unterstreichen das besondere Potential von flüssigphasenprozessierten OLEDs und inspirieren die Anwendung der Technologie in Bereichen, welche bislang nicht erschlossen waren.

### 4.3.5. Ermittlung geeigneter Polymerisationsbedingungen

Wie einleitend beschrieben, sollten die hergestellten Monomere **170** neben ihrer Anwendung in den Copolymeren des BMBF-Projekts „OLED-3D“, ebenfalls dazu genutzt werden den Einfluss der Vernetzung, sowie des gemischten Substitutionsmusters auf die Emissionseigenschaften von Poly(dihydroindenofluorenen) zu untersuchen. Hierzu wurden zunächst anhand der Herstellung unfunktionalisierter Homopolymere geeignete Polymerisationsbedingungen ermittelt, welche anschließend auf die vernetzbaren Derivate übertagen wurden. Auf Grund der einfachen Durchführbarkeit fanden hierbei die Kreuzkupplungsreaktionen nach YAMAMOTO und nach SUZUKI (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Typ) ihren Einsatz als Polymerisationsmethoden.



Schema 4.3.3: Darstellung der Referenz Homopolymere unter YAMAMOTO- (links) und SUZUKI-Bedingungen (rechts).

Die Darstellung des butyl-substituierten MIF-Homopolymers **178** unter YAMAMOTO-Bedingungen erfolgte in Anlehnung an ein Reaktionsprotokoll nach SETAYESH *et al.*<sup>[222]</sup> unter Verwendung eines Katalysatorsystems bestehend aus Bis(cyclooctadien)-nickel(0) und Bipyridin. Hierbei wurde das AA-funktionalisierte Monomer **170a** für drei Tage bei 80°C zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde 4-Bromtoluol als „End-Capping“-Gruppe hinzugegeben und das Gemisch für einen weiteren Tag erhitzt. Das entstandene Polymer **Yamamoto PMIF 178** wurde einmalig aus THF in Methanol gefällt und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Das

Größenausschluss-Eluogramm des unter YAMAMOTO-Bedingungen polymerisierten MIF-Homopolymers **178** zeigte hierbei eine breite Molekulargewichtsverteilung, welche einem erheblichen Anteil an oligomeren Verbindungen aufweist.

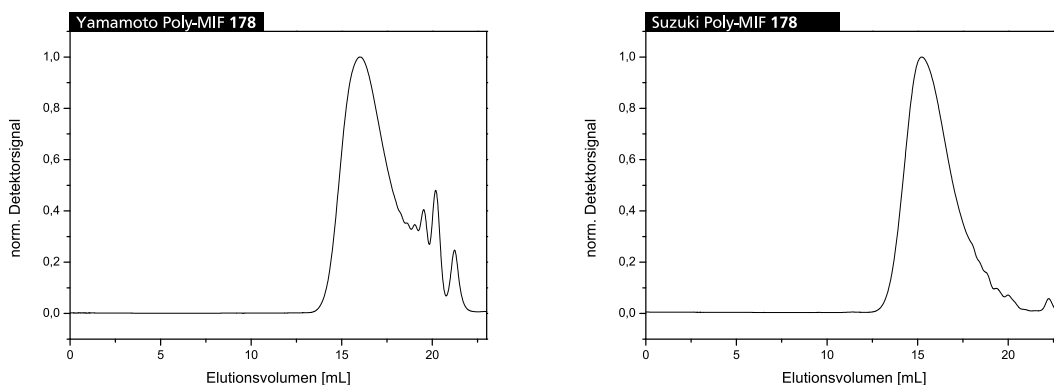


Abbildung 4.3.3: GPC-Eluogramme der polymerisierten Referenz-Polymere **178** (links: YAMAMOTO-Bedingungen, rechts: SUZUKI-Bedingungen).

Als Alternative zur Polykondensation nach YAMAMOTO stand die Polykondensationsreaktion nach SUZUKI über einen  $A_2B_2$ -Typ. Zur Erschließung des benötigten Komplementärmonomers wurde zunächst das Dibromid **170a** über eine MIYAJIMA-MASUDA-Borylierungsreaktion unter Palladium-Katalyse mit Bis(pinakol)diboran in den Diboronsäureester **179** überführt. Das BB-funktionalisierte Monomer **179** wurden anschließend mit dem Dibromid **170a** unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) in einem Gemisch aus THF/Wasser (v/v, 1:1) über mehrere Tage zur Reaktion gebracht (Schema 4.3.3). Das bereits während der Reaktion ausgefallene Polymer wurde im Zuge der Aufarbeitung in THF gelöst und einmalig in Methanol gefällt. Das hiernach isolierte Polymer wurde anschließend mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert. Anders als im Eluogramm des unter YAMAMOTO-Bedingungen erhaltenen Referenzpolymers **Yamamoto PMIF 178**, ließen sich im Eluogramm des unter SUZUKI-Bedingungen erhaltenen **Polymers Suzuki PMIF 178** weniger Verbindungen mit geringerem Molekulargewicht ausmachen.

Eine bekannte Schwierigkeit bei der Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen von stäbchenförmigen Polymeren mittels der Relativmethode der Größenausschlusschromatographie (GPC) ist ihre schlechte Vergleichbarkeit mit den üblicherweise verwendeten, knäulförmigen Größenstandards auf Polystyrolbasis. Wie in der Literatur beschrieben, findet hierbei, auf Grund der unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina der Polymere, in der Regel eine Überschätzung des tatsächlichen Molekulargewichts um etwa 25% statt.<sup>[235]</sup> Um diesem Verhalten nachzugehen, wurden die Referenzpolymere ebenfalls mit der Absolutmethode der statistischen Lichtstreuung charakterisiert und die erhaltenen

Molekulargewichte den mittels GPC (gegen einen Polystyrolstandard) ermittelten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 4.3.1: Zusammenfassung der Polymerisations-Ergebnisse (PS= Polystyrol-Standard, LS = statistische Lichtstreuung, \*) Abweichung auf Grund unterschiedlicher Auswertungsgrenzen,  $P_n$  = mittlerer Polymerisationsgrad).

| Methode                                 | Ausbeute [%] | $M_n \times 10^4$ [g/mol] (PS/LS) | $M_w \times 10^4$ [g/mol] (PS/LS) | PDI (PS) | $P_n$ (PS/LS) |
|-----------------------------------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------|---------------|
| Yamamoto (AA)                           | 85           | 1,65/1,07                         | 3,07/1,64                         | 1,86*    | 26,2/17,0     |
| Suzuki (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ) | 80           | 1,65/1,79                         | 5,76/2,25                         | 3,49     | 26,2/28,3     |

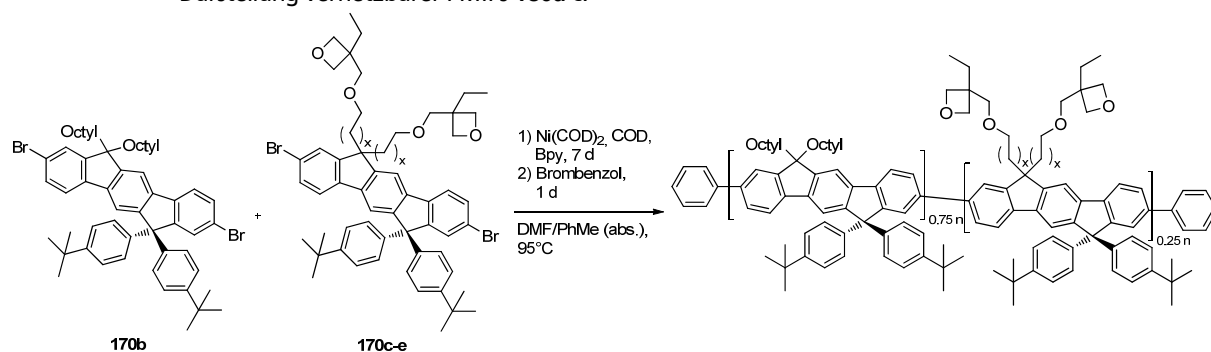
#### 4.3.6. Polymerisation zur Darstellung vernetzbarer Poly(dihydroindenofluorene)

Ausgehend von den hergestellten Monomeren **170** wurden unter YAMAMOTO-Bedingungen polymerisierte, vernetzbare Poly(dihydroindenofluorene) hergestellt. Um die Löslichkeit der Monomere und Polymere zu erhöhen und somit im Rahmen der Reaktionen höhere Polymerkettenlängen zu erzielen, fanden abweichend zur Darstellung des Referenzpolymers **178** Octyl-substituierte MIF-Monomere **170b** ihre Anwendung. Um darüber hinaus höhere Monomerumsätze und somit noch höhere Kettenlängen zu erreichen, wurde die Reaktionszeit und -temperatur der Polykondensationsreaktionen erhöht.

Zur Darstellung der vernetzbaren Polymere wurden zwei Konzepte verfolgt: Zum einen sollten die vernetzbaren Funktionen in Form eines Comonomers in die Polymerketten eingeführt werden. Alternativ hierzu sollten vernetzbare Endgruppen genutzt werden um das Homopolymer des Octyl-MIFs **170b** zu funktionalisieren.

Die Darstellung der Copolymere **180** erfolgte unter Verwendung von 25 mol% der vernetzbaren Monomere **170c-e**, welche sich durch die Länge ihrer aliphatischen Ketten unterscheiden (Tabelle 4.3.2). Hierbei konnten die drei Polymere **180a-c** nach achttägiger Reaktionszeit bei Reaktionstemperaturen von 95°C und der Verwendung von Brombenzol als Endgruppenreagenz, in guten Ausbeuten erhalten werden. Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgte mittels Größenausschlusschromatographie gegen einen Polystyrolstandard und ergab nach Abgleich mit dem Verhalten der Referenzpolymere tatsächliche Kettenlängen von etwa 45 Wiederholungseinheiten.

Tabelle 4.3.2: Copolymerisation der MIF-Monomere **170b** und **170c-e** unter YAMAMOTO-Bedingungen zur Darstellung vernetzbarer PMIFs **180a-c**.



| #           | Alkyl-Länge        | Ausbeute [%] | $M_n \times 10^4$ [g/mol] (PS) | $M_w \times 10^4$ [g/mol] (PS) | PDI (PS) | $P_n$ (PS) |
|-------------|--------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|------------|
| <b>180a</b> | Butyl ( $x = 3$ )  | 84,6         | 3,85                           | 27,49                          | 7,14     | 50,07      |
| <b>180b</b> | Pentyl ( $x = 4$ ) | 92           | 4,92                           | 14,91                          | 3,02     | 63,42      |
| <b>180c</b> | Hexyl ( $x = 5$ )  | 96,6         | 4,72                           | 13,74                          | 2,91     | 60,24      |

Der Erfolg der Copolymerisationsreaktionen konnte NMR-spektroskopisch bestätigt werden (Abbildung 4.3.4). Hierbei lassen sich in den  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren die Integrale markanter Signalgruppen bestimmen und gegeneinander ins Verhältnis setzen. Somit lässt sich, unter Beachtung der Molekülsymmetrie, für die Verschiebungsbereiche der Protonen der arylischen Seitenketten (rot markiert), der  $\alpha$ -ständigen Protonen der Oxetanringe (blau markiert), sowie der Protonen der *tert.*-Butyl-Gruppen (grün markiert) ein Intensitätsverhältnis von 32:8:72 bestimmen, welches das gewünschte Copolymerisationsverhältnis von drei unfunktionalisierten MIF-Segmenten auf eine vernetzbare Wiederholungseinheit bestätigt.

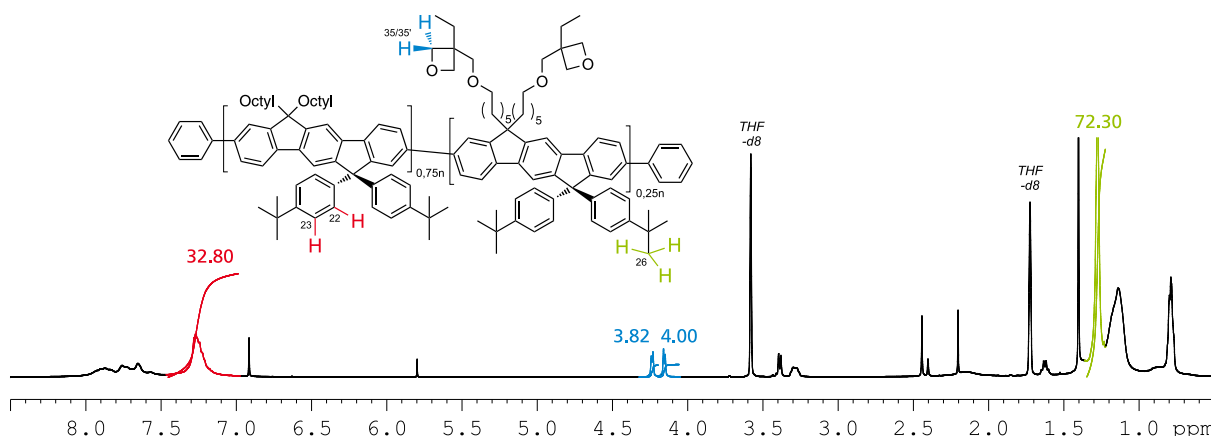


Abbildung 4.3.4:  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum des Hexyl-Oxetan-substituierten Copolymers **180c** (500 MHz, THF- $d_8$ , 300 K). Exemplarische Bestimmung des Einbauverhältnisses des Octyl-substituierten Monomers zu dem Oxetan-funktionalisierten Monomer **180c** (3:1).

Die GPC-Eluogramme der hergestellten und zweimalig gefällten Polymere zeigten eine breite, monomodale Kettenlängenverteilung, welche typisch für Stufenwachstumsreaktionen ist.

Verglichen zur YAMAMOTO-Polymerisation des Referenzpolymers **Yamamoto PMIF 178** wurde kein erhöhter Anteil an niedermolekularen Spezies beobachtet. Abweichend zum Butylsubstituierten Polymer **180a** zeigten die Elugramme des pentyl- und hexylsubstituierten Polymers **180b-c** hingegen einen geringen Anteil äußerst langkettiger Makromoleküle (Signal bei 10 mL), welche durch die Verknüpfung von bereits langen Polymerkettensegmenten entstehen können und anschließend ausfallen. In Hinblick auf diese Beobachtung und die breiten Molekulargewichtsverteilungen erscheint es somit möglich, dass sich durch die Anpassung der Reaktionsparameter möglicherweise noch längere Polymerketten erzeugen lassen.

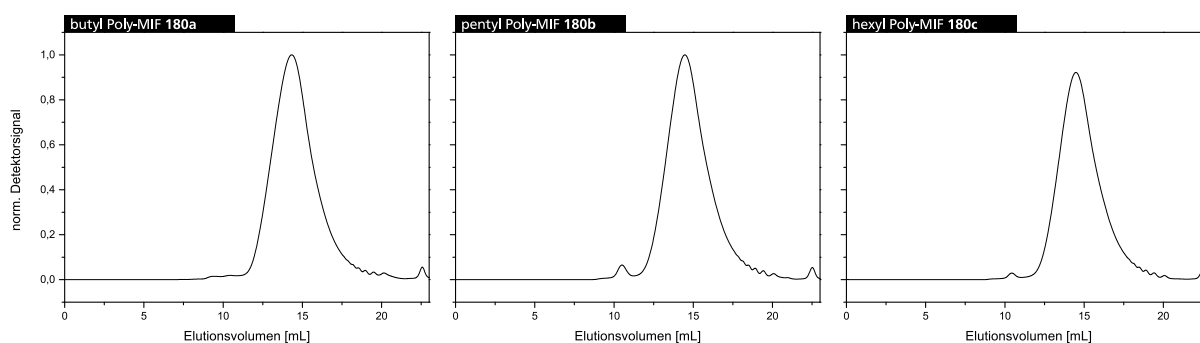
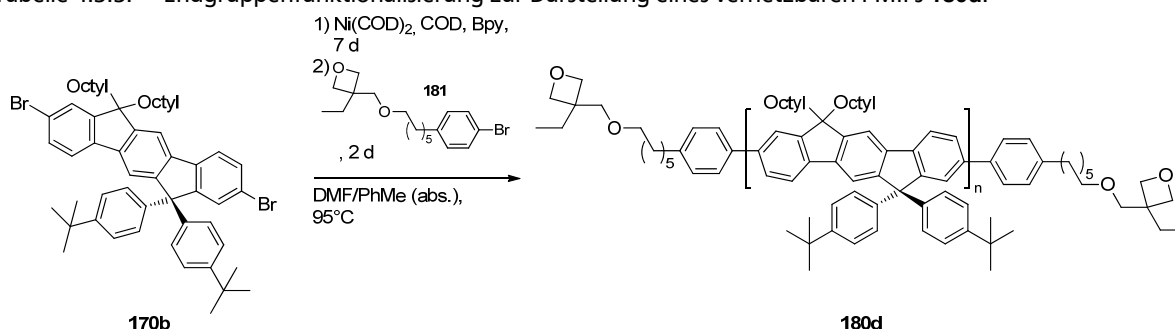


Abbildung 4.3.5: GPC-Elugramme der unter YAMAMOTO-Bedingungen polymerisierten Copolymere **180a-c**.

Die zweite Strategie der Herstellung vernetzbarer Poly(dihydroindenofluorene) bestand in der Einführung der vernetzbaren Oxetanfunktion über eine modifizierte Endgruppe. Hierzu wurde das Octyl-substituierte Monomer **170b** zunächst für sieben Tage bei 95°C unter YAMAMOTO-Bedingungen polymerisiert und anschließend durch die Zugabe der Endgruppe **181** funktionalisiert (Tabelle 4.3.3). Das Polymer konnte nach zweimaliger Fällung in Methanol und dem abschließenden Lyophilisieren in einer sehr guten Ausbeute von 96% erhalten werden.

Tabelle 4.3.3: Endgruppenfunktionalisierung zur Darstellung eines vernetzbaren PMIFs **180d**.



| #           |            | Ausbeute [%] | $M_n \times 10^4$ [g/mol] (PS) | $M_w \times 10^4$ [g/mol] (PS) | PDI (PS) | $P_n$ (PS) |
|-------------|------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|------------|
| <b>180d</b> | End-Capped | 96           | 7,36                           | 26,44                          | 3,59     | 99,4       |

Auf Grund der äußerst geringen Protonen-Signalverhältnisse der Endgruppe in Relation zum polymeren Rückgrat konnte der Erfolg der Synthese nicht zweifelsfrei mittels  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie belegt werden. Wie im Folgenden (Kapitel 4.3.10) jedoch gezeigt wird, konnte durch die Vernetzung des Polymers **180d** eine verringerte Löslichkeit der Filme erzielt werden. Diese Tatsache weist auf einen prinzipiellen Erfolg der Endfunktionalisierungsreaktion hin.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen bei den Referenzpolymeren wurde ein mittlerer Polymerisationsgrad von 74 Wiederholungseinheiten pro Polymerkette bestimmt. Das erhaltene GPC-Elugramm zeigte dabei eine Stufenwachstums-typische, breite Molekulargewichtsverteilung und das Ausbleiben eines Restanteils an niedermolekularen Verbindungen (Abbildung 4.3.6).

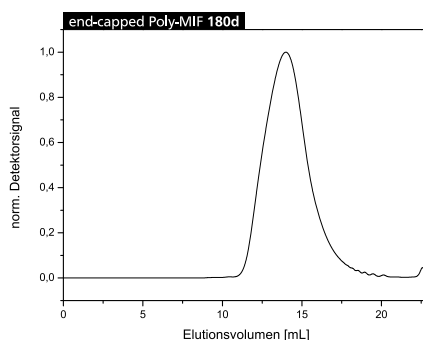


Abbildung 4.3.6: GPC-Elugramm des unter YAMAMOTO-Bedingungen polymerisierten Polymers **180d**.

#### 4.3.7. Entwicklung eines Aufarbeitungsprotokolls zur Reduzierung des Metallrestgehalts

Auf Grund der einfachen Zugänglichkeit der benötigten Monomerstrukturen ist die Polymerisation von arylischen Dibromiden unter YAMAMOTO-Bedingungen eine populäre Methode zur Darstellung von organischen Halbleiterpolymeren. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Reaktion im Themenfeld der organischen Elektronik ist jedoch die Notwendigkeit des Einsatzes von stöchiometrischen Mengen des Nickel-Katalysators. Es ist bekannt, dass bereits Spuren von Metallresten im Film organischer Emittermoleküle zum Quenchen der Photolumineszenz führen können.<sup>[236]</sup> Aus diesem Grund sehen die Aufbereitungsverfahren gängiger Reaktionsprotokolle das Entfernen der stöchiometrisch entstehenden Nickel(II)-Reste durch Fällung der Polymere in salzsaurem Methanol vor.

Bedingt durch die Säurelabilität der vernetzbaren Oxetan-Funktionen ist diese Art der Aufarbeitung im Rahmen der Darstellung von funktionalisierten Poly(dihydroindenofluorenen) jedoch nicht praktikabel, weshalb ein alternatives Aufbereitungsverfahren erarbeitet werden musste.

Ein geeignetes Verfahren stellt hierbei die Komplexierung der entstehenden Nickel(II)-Kationen mit dem Chelatbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) dar.<sup>[237]</sup> Die Reaktionsmischungen der Polymere wurden hierzu nach Abschluss der Reaktion mit einer gesättigten, wässrigen EDTA-Lösung gewaschen und die Polymere anschließend zweimalig in Methanol gefällt und lyophilisiert. Der verbleibende Metallrestgehalt der Polymere wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma – mass spectrometry*, ICP-MS) bestimmt und mit dem des konventionell hergestellten Referenzpolymers **Yamamoto PMIF 178** verglichen (Tabelle 4.3.4). Um die Größenordnung der erhaltenen Werte besser einordnen zu können, wurde der theoretisch maximale Metallrestgehalt der Polymere berechnet. Exemplarisch ergibt sich hier bei einem Einsatz von 2,4 Äquivalenten des Nickel-Katalysators, sowie einer Polymerausbeute von 85% ein theoretisch maximaler Nickelgehalt von  $2,15 \times 10^5$  ppm. Alle aufgearbeiteten Polymere zeigen Metallrestgehalte, welche deutlich unter den Werten der Theorie liegen.

Es konnte beobachtet werden, dass das Referenzpolymer **Yamamoto PMIF 178**, welches nach einem gängigen Reaktionsprotokoll nach SETAYESH *et al.*<sup>[222]</sup> und unter Fällung in salzsaurem Methanol erhalten wurde, einen Nickelrestgehalt von 342 ppm aufweist. Dem gegenüber zeigen die EDTA-behandelten Polymere **180** einen reduzierten Metallrestgehalt von weniger als 100 ppm Nickel. Während das Endgruppen-funktionalisierte Polymer **180d** hierbei einen geringen Nickelrestgehalt von 8,6 ppm enthält, verbleiben in den Butyl- und Pentyl-substituierten Polymeren **180a** und **180b** etwa 20 ppm des Metalls. Das hexylsubstituierte Polymer **180c** enthält hingegen einen vergleichsweise hohen Nickelgehalt von etwa 85 ppm.

Tabelle 4.3.4: Zusammenfassung des mittels ICP-MS bestimmten Nickelrestgehalts der hergestellten Polymere.

| # (Aufreinigungsprotokoll)          | Ni (ppm) |
|-------------------------------------|----------|
| Yamamoto PMIF <b>178</b> (HCl/MeOH) | 341,72   |
| Butyl-Ox PMIF <b>180a</b> (EDTA)    | 21,40    |
| Pentyl-Ox PMIF <b>180b</b> (EDTA)   | 17,58    |
| Hexyl-Ox PMIF <b>180c</b> (EDTA)    | 84,81    |
| End-Caped PMIF <b>180d</b> (EDTA)   | 8,64     |

Es zeigte sich somit, dass sich mit einem alternativen Aufarbeitsverfahren der zurückbleibende Metallrestgehalt der isolierten Polymere deutlich verringern lässt. Es ist somit möglich oxetanfunktionalisierte Polymere zu isolieren, welche über gängige Reaktionsprotokolle unter Fällung in salzsaurem Methanol nicht zugänglich wären.



### 4.3.8. Thermische Charakterisierung

Im Rahmen der thermischen Charakterisierung der hergestellten Polymere wurde das Verhalten der Polymerketten mittels dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht (Abbildung 4.3.7). Hierbei zeigten die Thermogramme der zweiten Heizphase im Messbereich bis 200°C lediglich schwache Phasenübergänge bei etwa 100°C, deren Ursprung in Glasübergängen gesehen werden kann. Die Thermogramme sind über den gesamten untersuchten Messbereich frei von Anzeichen markanter Phasenübergänge, was auf einen stabilen amorphen Zustand der starren Polymerketten schließen lässt.

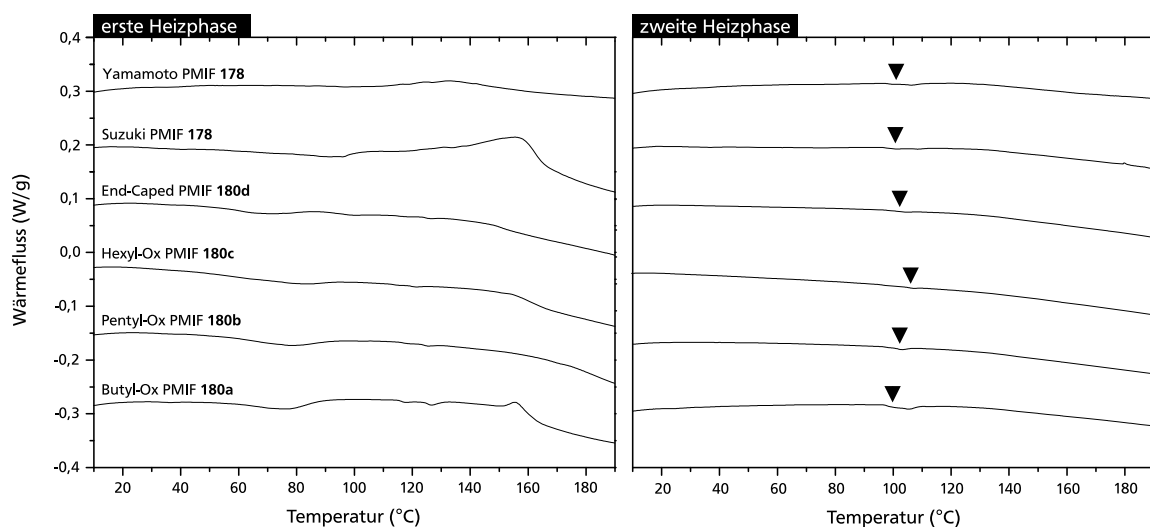


Abbildung 4.3.7: DSC-Thermogramme der hergestellten Polymere (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 10 K/s, schwarze Dreiecke markieren die schwachen Glasübergänge).

### 4.3.9. Optoelektronische Charakterisierung

Um die hergestellten Polymere als Emitter in mehrschichtigen OLED-Architekturen zu verwenden, sind Kenntnisse über die genaue energetische Lage der Grenzorbitale unabdingbar. Die Bestimmung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus erfolgte hierbei näherungsweise aus dem Ionisationspotential  $I_p$ , sowie der Elektronenaffinität  $E_a$  der Polymere, welche cyclovoltammetrisch ermittelt wurden. Hierzu wurde jeweils eine Glas-Kohlenstoff-Arbeits Elektrode mit einem Film des Polymers beschichtet und unter Verwendung einer Platin-Gegenelektrode, sowie einer Quasireferenzelektrode aus Silber in einer 0,1 M Lösung des Elektrolyten Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in absolutiertem Acetonitril (ACN) vermessen. Die Cyclovoltogramme wurden dabei auf das Formalpotenzial von Ferrocen (Fc/Fc<sup>+</sup>) bei 0,4 V (vs. SCE) kalibriert.<sup>[238]</sup> Die Bestimmung der Ionisationspotentiale  $I_p$  bzw. der Elektronenaffinitäten  $E_a$  erfolgte aus den *Onset*-Punkten der jeweiligen Oxidations- und Reduktionssignale. Hierbei wurden die folgenden Beziehungen verwendet<sup>[45]</sup>:

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

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

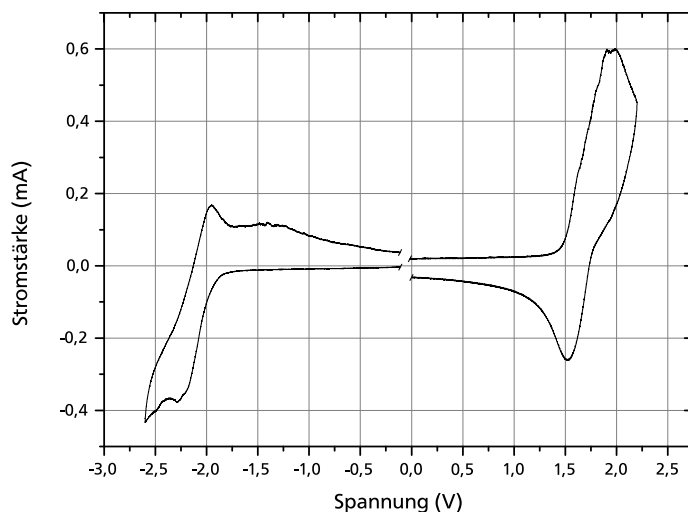


Abbildung 4.3.8: Exemplarisches Cyclovoltogramm eines Films des Polymer **End-Caped PMIF 180d** auf einer Glas-Kohlenstoff-Arbeits Elektrode (0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  in ACN (abs.), Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s, auf das Formalpotenzial von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei 0.4 V kalibriert).

Anhand des exemplarisch aufgeführten Cyclovoltgramms des Endgruppen-funktionalisierten Polymers **180d** lassen sich in der oxidativen und reduktiven Richtung zwei Hauptpotentiale erkennen, welche nach Erreichen der jeweiligen Umkehrpotentiale eine Reversibilität aufweisen (Abbildung 4.3.8). Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnten für alle Polymere ähnliche Grenzorbitallagen und Bandlücken ermittelt werden. Diese Ergebnisse stehen damit im Einklang zur effektiven Konjugationslänge von Dihydroindenofluorenen, welche von SETAYESH *et al.* auf sechs Wiederholungseinheiten bestimmt wurde und von den Kettenlängen aller untersuchter Polymere übertroffen wird.<sup>[222]</sup>

Tabelle 4.3.5: Cyclovoltametrische Bestimmung der Grenzorbitallagen sowie der elektrischen Bandlücke.

| #                          | $E_{\text{ox}}$ (V) | $E_{\text{red}}$ (V) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | $\Delta E_{\text{el}}$ (eV) |
|----------------------------|---------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------------------------|
| Butyl-Ox PMIF <b>180a</b>  | 1,549               | -1,94                | -5,80     | -2,31     | 3,49                        |
| Pentyl-Ox PMIF <b>180b</b> | 1,494               | -1,932               | -5,75     | -2,32     | 3,43                        |
| Hexyl-Ox PMIF <b>180c</b>  | 1,522               | -1,877               | -5,78     | -2,38     | 3,40                        |
| End-Caped PMIF <b>180d</b> | 1,496               | -1,965               | -5,72     | -2,29     | 3,43                        |

Um die optischen Eigenschaften der MIF-Homopolymere zu bestimmen, wurden die Polymere mittels UV(vis)- und Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht und hierbei das unfunktionalierte Referenzpolymer **Suzuki PMIF 178** mit den oxetanfunktionalisierten Derivaten **180** verglichen. Hierzu wurden jeweils Lösungen der Polymere in THF, sowie dünne Filme der Makromoleküle auf Glassubstraten hergestellt. Zusätzlich wurden die Polymerfilme in einer ULBRICHT-Kugel auf ihre Photolumineszenz-Quantenausbeute untersucht.

Der Vergleich der Spektren der THF-gelösten Polymere zeigt ein sehr ähnliches Bild (Abbildung 4.3.9). Die Absorptionsspektren verfügen über eine grob-strukturierte Hauptbande mit einem Maximum bei 418 nm, sowie einer Nebenbande bei 399 nm. Die scharfe Absorptionskante lässt sich auf 434 nm (2,84 eV) bestimmen. Die Photolumineszenzspektren der gelösten Polymere zeigen ein strukturiertes Signal, welches aus der Hauptbande des 0-0-Übergangs bei 434 nm, sowie zwei kleineren Signalen bei 458 nm und 488 nm besteht.

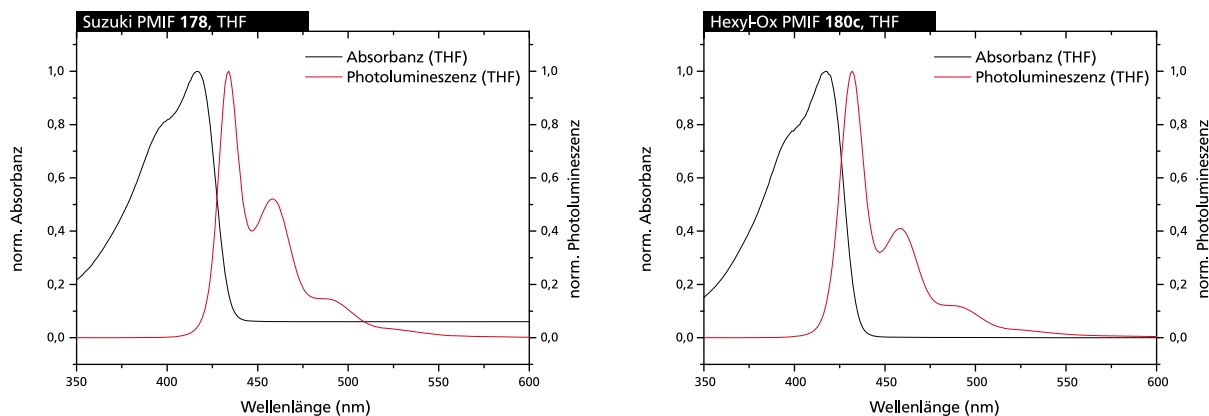


Abbildung 4.3.9: UV(vis)- und Photolumineszenzspektren der Polymerlösungen ( $10^{-6}$  M in THF, Anregung bei 410 nm).

Verglichen mit den Spektren der Polymere in verdünnten Lösungen, verlieren die Banden der Absorptionsspektren der Polymerfilme ihre Struktur (Abbildung 4.3.10). Es lässt sich für alle Polymere lediglich ein breites Signal mit einem Maximum bei etwa 400 nm beobachten. Die Absorptionskante der Polymere kann auf 437 nm bestimmt werden.

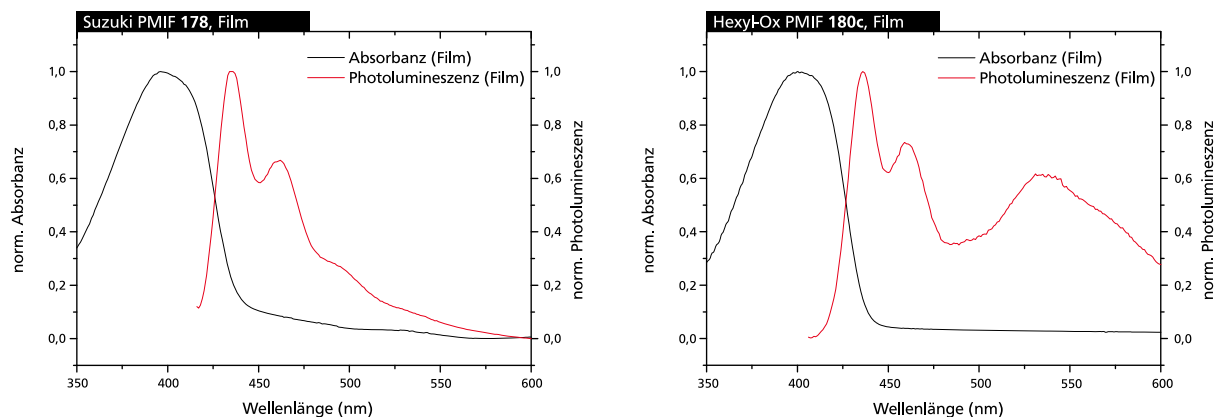


Abbildung 4.3.10: UV(vis)- und Photolumineszenzspektren der Polymerfilme (Anregung bei 397 nm).

Entsprechend der Absorptionsspektren der Polymerfilme, zeigen auch die Photolumineszenzspektren eine Verbreiterung der Signale. Während die Struktur des PL-Spektrums des unfunktionierten Referenz-Polymers **Suzuki PMIF 178** hierbei vergleichbar mit der des in Lösung aufgenommenen Spektrums ist und Signale bei 435 nm, 462 nm und 493 nm aufweist, verfügen die PL-Spektren aller oxetanfunktionalisierter Polymere **180** über eine weitere, sehr breite Bande bei etwa 530 nm. Ursächlich hierfür könnten ketonische

---

Defekte sein, welche ähnlich zu dem Phänomen der Fluorenondefekte (Kapitel 2.2.3), auf bereits geringe Mengen von Verunreinigungen aus der Synthese zurückzuführen wären.

Um die hergestellten Polymere als Emittermaterialien in OLEDs zu verwenden, sind Kenntnisse über ihre intrinsischen Emissionseigenschaften unabdingbar. Aus diesem Grund wurden die Filme der unterschiedlichen Polymere auf ihre Photolumineszenz-Quantenausbeute untersucht. Die Bestimmung dieser Werte erfolgte in Kooperation mit dem Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) in einer ULBRICHT-Kugel unter Anregung am Absorptionsmaximum. Es zeigte sich für die unfunktionalisierten Polymere **178** eine Quantenausbeute von etwa 30%, während diese im Falle der Oxetan-funktionalisierten Polymerfilme **180** lediglich auf etwa 15% bestimmt wurde.

#### **4.3.10.Vernetzung**

##### **Versuche unter Laboratmosphäre**

Um das allgemeine Vernetzungsverhalten der hergestellten Polymere zu überprüfen, wurden zunächst einführende Versuche unter Laboratmosphäre durchgeführt. Die Arbeiten erfolgten in Kooperation mit dem Arbeitskreis REHAHN (TU-Darmstadt). Um hierbei der Empfindlichkeit der Photosäure und der ablaufenden Vernetzungsreaktion gegenüber der Luftfeuchtigkeit und dem Atmosphärensauerstoff zu begegnen, wurden die Experimente unter Einsatz einer sehr hohen Photosäurekonzentration von 50 wt% durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen wurden so gewählt, dass sie die ermittelten Glasübergangstemperaturen der Polymere überschreiten. Somit sollte eine ausreichende Beweglichkeit der vernetzbaren Funktionen im Film während der Vernetzungsreaktion sichergestellt werden.

Es wurden Lösungen der Polymere in entgastem Toluol hergestellt und diese unmittelbar vor der Auftragung auf Glassubstrate mit einer Lösung der Photosäure in Toluol vermischt. Die Darstellung der Filme erfolgte anschließend durch ein Schleuderbeschichtungsverfahren bei 1000 U/min für 30 Sekunden. Die hergestellten Filme wurden hiernach für 30 Sekunden mit UV-Licht (254 nm und 310 nm) belichtet und daraufhin für zwei Minuten auf 120°C erhitzt. Nach der thermischen Behandlung wurde ein UV-Absorptionsspektrum des jeweiligen Films aufgezeichnet und die Intensität der Absorptionsbande mit der Intensität der entsprechenden Bande eines zweiten Spektrums verglichen, welches unmittelbar nach dem gründlichen Spülen des Films mit Toluol aufgenommen wurde. Aus der Intensitätsdifferenz der beiden Spektren am Absorptionsmaximum (400 nm) wurde die

Lösungsmittelbeständigkeit der hergestellten Filme abgeleitet, welche mit der Vernetzung der Moleküle im Film korreliert (Abbildung 4.3.11).

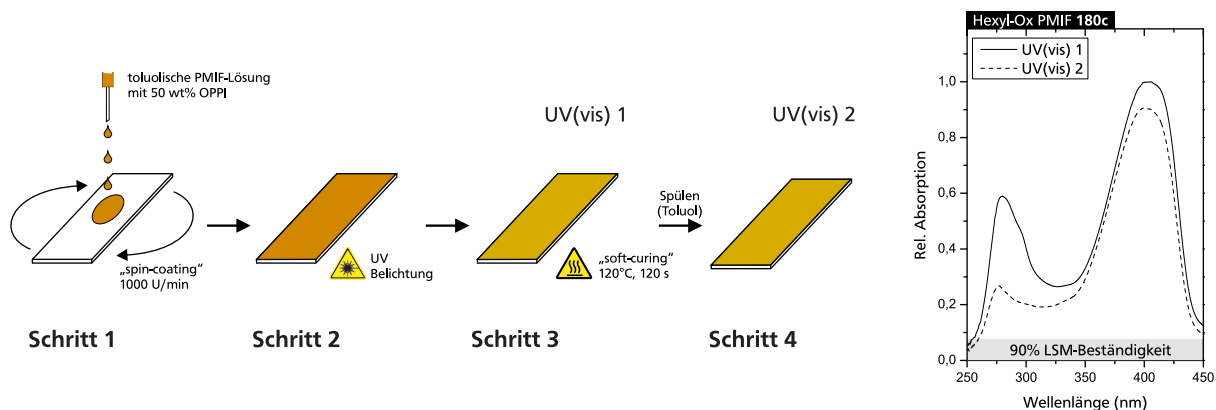


Abbildung 4.3.11: Methodik zur Bestimmung der Lösungsmittelbeständigkeit der vernetzten Polymerfilme (links: Illustration der durchgeführten Arbeitsschritte, rechts: exemplarische UV(vis)-Spektrern zur Bestimmung des Polymerrestgehalts im Film).

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnten für alle Copolymere **180** eine Lösungsmittelbeständigkeit von etwa 90% ermittelt werden, welche im Rahmen der verwendeten Methodik als vollständige Vernetzung angesehen werden kann. Dem gegenüber zeigte sich das endgruppenfunktionalisierte Polymer **180c** im Rahmen der Vernetzungsreaktion als reaktionsträge. Selbst nach einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 180°C, sowie einer Erhöhung der Reaktionszeit auf fünf Minuten, konnte lediglich eine Lösungsmittelbeständigkeit von 20% ermittelt werden. Dieses Verhalten kann auf die äußerst geringe Anzahl an vernetzbaren Oxetangruppen im Molekülfilm zurückgeführt werden. Während theoretisch bereits eine vernetzbare Funktion pro Makromolekül ausreicht um die Löslichkeit der Polymere drastisch zu verringern und diese Funktion auf Grund der eingesetzten, hohen Photosäurekonzentration auch aktiviert sein sollte, ist eine weitere Voraussetzung erfolgreich verlaufender Vernetzungsreaktionen die räumliche Nähe der reaktiven Gruppen im Film. Es zeigte sich, dass selbst die Erhöhung der Mobilität dieser reaktiven Gruppen durch die gesteigerte Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer nicht genügte um einen ausreichend vernetzten und somit unlöslichen Film zu erhalten.

### Versuche unter Schutzgas-Atmosphäre

Um die hergestellten Polymere in den vernetzten Emitterschichten mehrschichtiger OLEDs verwenden zu können, wurden unter Schutzgasbedingungen in einer *Glovebox* geeignete Mengen der Photosäure ermittelt, welche im Rahmen der Vernetzungsreaktion zur vollständigen Lösungsmittelbeständigkeit der Filme führen. Die Arbeiten wurden in Kooperation mit J. PASCHEK im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) durchgeführt. Auf Grund der einleitend beschriebenen Problematik von im Verlauf der „PIX“ (engl. *photoacid*

*initiated crosslinking*) entstehenden Nebenprodukten, der verbleibenden Photosäurezerfallsprodukte, sowie von möglicherweise emissionsquenchenden Ladungen in den Molekülfilmen, sollte die Menge der eingesetzten Photosäure für die Bauteilherstellung so gering wie möglich gehalten werden. Darüber hinaus musste sichergestellt werden, dass die vernetzten Filme die ursprüngliche Photolumineszenzintensität ihres unvernetzten Zustandes erreichen oder ob hierzu eine weitere Nachbehandlung bei erhöhten Temperaturen erforderlich ist und entwickelt werden müsste.

Als exemplarischen Vertreter der vernetzbaren Copolymere, welche unter Verwendung unterschiedlich langer „Abstandshalter“-Ketten hergestellt wurden, wurde das hexylsubstituierte Hexyl-Ox PMIF **180c** gewählt. Die toluolische Polymerlösung wurde unmittelbar nach dem Mischen mit der Photosäure-Lösung durch ein Schleuderbeschichtungsverfahren auf ein gereinigtes Glassubstrat aufgetragen und unter Verwendung unterschiedlicher Bedingungen vernetzt (Tabelle 4.3.6). Die Bestimmung der Lösungsmittelbeständigkeit der Filme erfolgte unter Verwendung eines Profilometers durch die Messung der absoluten Schichtdicken vor und nach dem Spülen der Filme mit Toluol.

Tabelle 4.3.6: Ermittlung geeigneter Vernetzungsbedingungen unter Verwendung der Photosäure OPPI **131** (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, [a] Bestimmung der Lösungsmittelresistenz durch profilometrische Messung der absoluten Schichtdicke vor und nach dem Spülen der Filme nach der Vernetzung, [b] Intensität der Photolumineszenz des unvernetzten Films wurde nicht vollständig erreicht).

| Verbindung                 | Photosäure | Bedingung    | Lösungsmittel-Resistenz <sup>[a]</sup> [%] |
|----------------------------|------------|--------------|--------------------------------------------|
| Hexyl-Ox PMIF <b>180c</b>  | 0,5 wt%    | 10 min 180°C | 35                                         |
|                            | 0,5 wt%    | 20 min 180°C | 40                                         |
|                            | 1 wt%      | 5 min 130°C  | 58                                         |
|                            | 1 wt%      | 5 min 180°C  | 84                                         |
|                            | 2 wt%      | 5 min 130°C  | 100                                        |
|                            | 2 wt%      | 5 min 180°C  | 98 <sup>[b]</sup>                          |
| End-Caped PMIF <b>180d</b> | 2 wt%      | 10 min 180°C | 0                                          |
|                            | 5 wt%      | 10 min 180°C | 0                                          |

Im Rahmen der durchgeführten Versuche konnte unter Verwendung von 2 wt% der Photosäure OPPI **131** eine vollständige Unlöslichkeit des hergestellten Films erzielt werden. Die Filme erreichten ohne eine zusätzliche thermische Behandlung ihre ursprüngliche Photolumineszenzintensität des nicht-vernetzten Zustands. Eine Erhöhung der Vernetzungstemperatur auf 180°C führte zwar zu einer Verringerung der benötigten

---

Photosäuremenge um ausreichend lösungsmittelbeständige Filme herzustellen, jedoch konnte durch den Vergleich zweier nicht-vernetzter Filme, welche für 5 Minuten bei 130°C und 180°C behandelt wurden, bereits eine Minderung der Photolumineszenzintensität festgestellt werden. Dieses Verhalten kann auf mögliche, bereits bei diesen Temperaturen auftretende Materialdegradationsprozesse hinweisen.

Gegensätzlich zum hexylsubstituierten Copolymer **180c** gelang es selbst unter Verwendung von 5 wt% der Photosäure, sowie bei Reaktionstemperaturen von 180°C für 10 Minuten keine Lösungsmittelbeständigkeit der Endgruppen-funktionalisierten Polymerfilme zu erzielen. Eine Erklärung hierfür kann in dem reaktionsträgen Verhalten der Polymere liegen, das bereits bei den einleitenden Versuchen unter Laboratmosphäre beobachtet wurde. Hierbei gestaltet sich der Abstand der reaktiven Gruppen im Film zu groß, so dass die Oxetanfunktionen nicht in der Lage sind ein ausreichend lösungsmittelbeständiges Polymernetzwerk aufzubauen. Auf Grund des beobachteten Verhaltens wurde für die nachfolgende Bauteilherstellung lediglich das Copolymer Hexyl-Ox PMIF **180c** verwendet.

#### 4.3.11. Anwendung in OLEDs

Auf der Grundlage der erzielten Ergebnisse erfolgte der Einsatz des Hexyl-substituierten Poly-MIFs **180c** in den Emitterschichten mehrlagiger OLEDs, welche in Kooperation mit JOHANNA PASCHEK im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) hergestellt wurden. Um den Einfluss der Vernetzung auf das Verhalten des Materials im Bauteil zu untersuchen, wurden vier unterschiedliche Bauteilarchitekturen gewählt. In einem Aufbau bestehend aus einer PEDOT:PSS-beschichteten ITO-Anode und den beiden vernetzten Elektronenlochtransportmaterialien OTPD **133** und QUPD **136** (siehe Abbildung 4.3.12), wurden Schichten des Polymers aufgetragen, welche sowohl in ihrem vernetzten, als auch in ihrem unvernetzten Zustand verwendet wurden. Auf Grund der hohen LUMO-Energielage des Emittermaterials wurde als Kathode Aluminium verwendet, welches auf eine dünne Elektroneninjektionsschicht aus Cäsiumfluorid aufgedampft wurde.

Darüber hinaus gestattete die Vernetzung der Emitterschicht die Auftragung einer zusätzlichen Elektronentransportschicht, für welche das Material TPBi **8** verwendet wurde. Um dem Einfluss möglicher Ladungstransport- und -injektionslimitationen nachzugehen, wurde die Schichtdicke der Emissionsschicht dieser Bauteilkonfigurationen variiert. Auf Grund des Auftretens von möglichen Interferenzeffekten wurden hierbei die Gesamtschichtdicke des Emitters und der Elektronentransportmaterials so gewählt, dass sich

ein annähernd identischer Abstand  $a$  des Mittelpunktes der Emitterschicht zur reflektierenden Kathode ergibt. Dieser wurde unter Verwendung des Emissionswellenlängenmaximums  $\lambda_{em,max}$  und unter der Annahme eines Brechungsindex  $n$  von 1,7 über die folgende empirische Beziehung festgelegt:

$$a = \lambda_{em,max} / (4 \times n)$$

Es ist zu betonen, dass sich auf Grund der verringerten Gesamtbauteildicke der Konfigurationsvarianten **C** und **D**, welche ohne die Verwendung einer zusätzlichen TPBi-Schicht hergestellt wurden, eine geringe Vergleichbarkeit zu den Bauteilen der Konfiguration **A** und **B** ergibt. Die Ergebnisse der Anwendung des Emittersmaterials wurden ohne die weitere Optimierung der Schichtdicken erhalten.

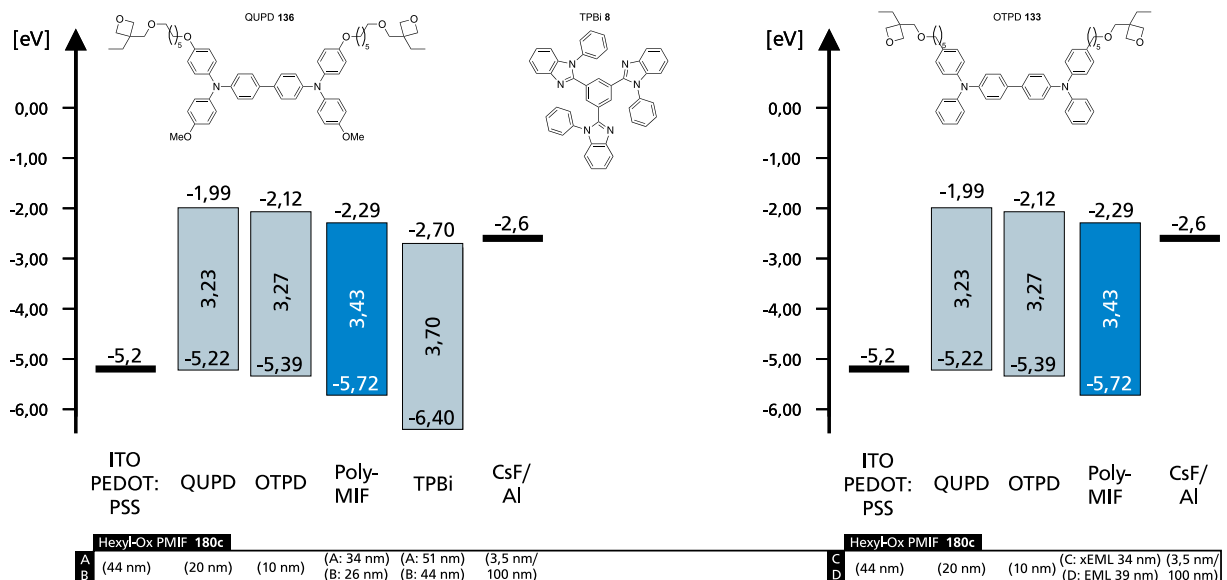


Abbildung 4.3.12: Energiediagramm der verwendeten Mehrschichtarchitekturen der hergestellten OLEDs mit PMIF 180c Emittlern (xEML = vernetzte Emitterschicht, EML = nicht-vernetzte Emitterschicht).

Anhand der aufgezeichneten Strom-Spannungs-Licht-Kurven (engl. *light-current-voltage*, LIV) der vier hergestellten Dioden-Architekturen lassen sich klare Tendenzen in den Leistungsfähigkeiten der unterschiedlichen Molekülschichtstapel erkennen. Es zeigt sich, dass die Verwendung einer zusätzlichen Elektronentransportschicht aus TPBi zu Dioden des Typs **A** und **B** mit einer erhöhten Einschaltspannung von etwa 3,9 V, sowie zu einer deutlichen Minderung der erreichbaren Stromdichte führt. Die geringen Stromdichten resultieren, verglichen zu den Bauteilen der Konfigurationen **C** und **D**, in Dioden, welche lediglich verringerte Helligkeiten aufweisen. Ursächlich hierfür können Elektroneninjektionslimitationen auf Grund der vorhandenen Energiebarriere zwischen der Elektronentransportschicht und der lichtemittierenden Schicht der Dioden sein. Darüber



hinaus handelt es sich bei TPBi um ein Material, welches nicht für die Verarbeitung aus der flüssigen Phase entwickelt wurde und dessen Verarbeitung ohne die weitere Optimierung der Prozessierungsbedingungen zu unvorteilhaften Filmmorphologien führen kann.<sup>[239]</sup> Die Variation der Emitterschichtdicke resultierte in einer geringen Verbesserung der Diodenkennlinienform des Bauteils **A** gegenüber dem Bauteil **B**, führte jedoch allgemein zu keiner signifikanten Veränderung im Bauteilverhalten.

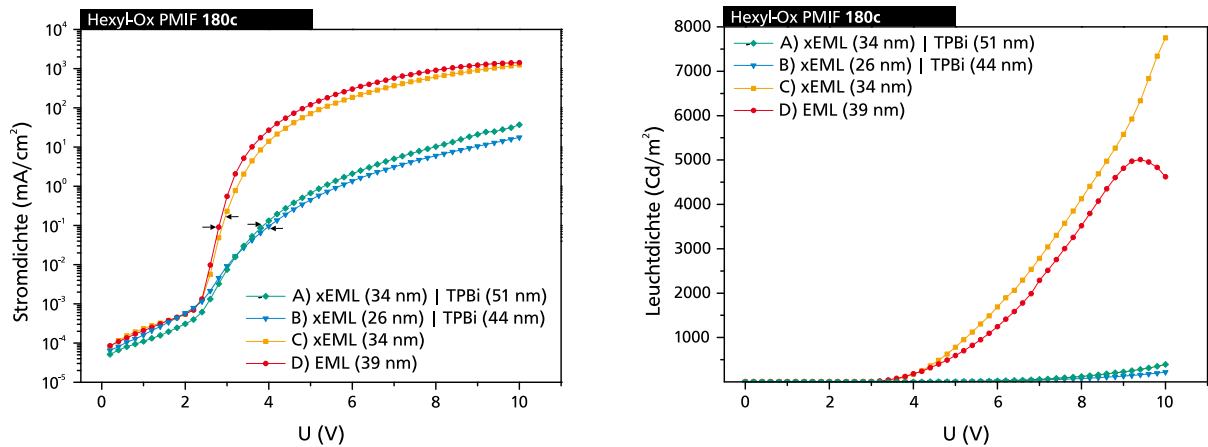


Abbildung 4.3.13: LIV-Kurven der hergestellten OLEDs (Pfeile markieren Einschaltspannungen bei 1 cd/m<sup>2</sup>, xEML = vernetzte Emitterschicht, EML = unvernetztes Emitterschicht).

Entgegen dem beschriebenen Verhalten zeigen die Dioden des Typs **C** und **D**, welche ohne die Verwendung einer zusätzlichen Elektronentransportschicht hergestellt wurden, gute Kenndaten. Die Diode verfügt im unvernetzten Fall der Emitterschicht (Konfiguration **D**) über eine Einschaltspannung von 2,81 V, welche sich nach der Vernetzung (Typ **C**) nur geringfügig auf 2,89 V erhöht. Darüber hinaus lassen sich bereits bei Betriebsspannungen von 3,70 V (Typ **D**) und 3,79 V (Typ **C**) Leuchtdichten von 100 cd/m<sup>2</sup> erzielen. Während das Bauteil **D**, des unvernetzten Polymerfilms, seine maximale Leuchtdichte von 5009 cd/m<sup>2</sup> bei einer Spannung von 9,4 V erreicht und die Helligkeit mit zunehmender Spannung wieder abnimmt, erreicht die Diode **C**, des vernetzten Polymers seine höchste gemessene Leuchtdichte von 7751 cd/m<sup>2</sup> bei einer Betriebsspannung von 10 V. Bis zu dieser Betriebsspannung ist kein Abfallen der Lichthelligkeit zu beobachten.

Anhand der aufgezeichneten, Betriebsspannungs-abhängigen Elektrolumineszenzspektren lassen sich für die hergestellten OLEDs Emissionsmaxima bei Wellenlängen von 439 nm bestimmen (Abbildung 4.3.14). Diese Emissionsbanden werden jedoch von zusätzlichen breiten, niederenergetischen Banden begleitet. Hierbei zeigen die Bauteile **A** und **B**, welche unter Verwendung einer zusätzlichen ETL konstruiert wurden, eine sehr breite Emissionsbande mit einem Emissionsmaximum bei 575 nm, welche streng mit der Betriebsspannungs-abhängigen Intensität der Banden im blauen Wellenlängenbereich skaliert.

Diese niederenergetische Emissionsbande konnte bereits in den Photolumineszenzspektren der Polymerfilme beobachtet werden (Abbildung 4.3.14, Insert) und könnte in Anlehnung an die in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Beobachtungen bei alkylsubstituierten Fluorenen, auf die Bildung von ketonischen Defekten zurückgeführt werden. Die additive Farbmischung der nativen PMIF-Emission bei 439 nm mit der breiten Emissionskomponente im grünen Spektralbereich führt zu Dioden, welche Licht erzeugen, das mit seinen CIE-Farbkoordinaten sehr nahe am idealen Weißpunkt (0,33, 0,33) liegt und für die Entwicklung von weiß-emittierenden OLEDs interessant sein könnte.

Anders als bei den Dioden der Typen **A** und **B** zeigen die Bauteile **C** und **D**, welche ohne die Verwendung einer zusätzlichen ETL hergestellt wurden, im Bereich geringer Betriebsspannungen zunächst die zusätzliche Emissionsbande bei 560 nm, welche mit zunehmender, angelegter Spannung an Intensität verliert. Hierbei entwickeln sich in den Fällen beider Bauteile zwei weitere Banden mit Wellenlängen von 495 nm und 530 nm, welche die Emissionsspektren im Bereich hoher Betriebsspannungen dominieren.

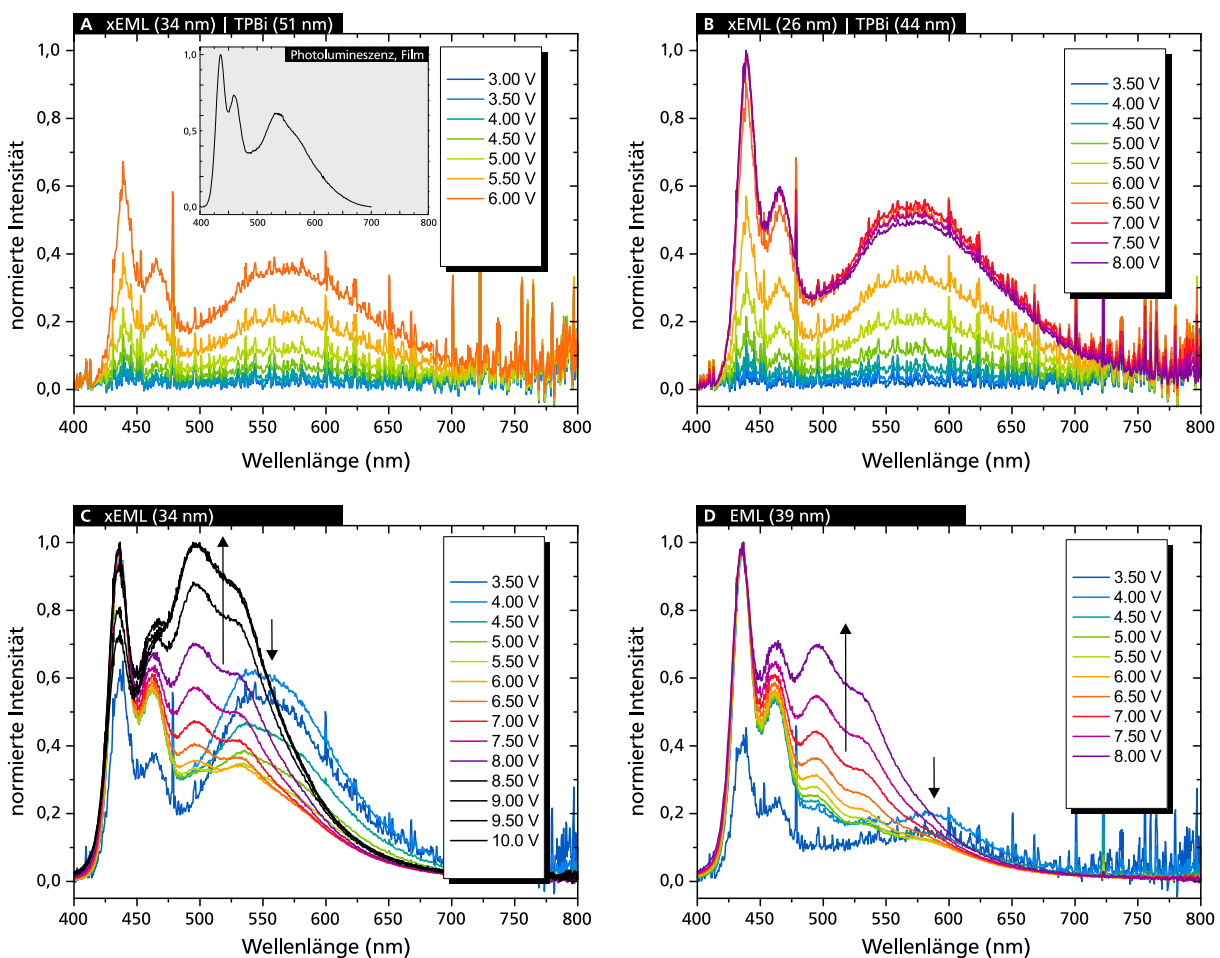


Abbildung 4.3.14: Spannungs-abhängige Elektrolumineszenzspektren der hergestellten OLEDs des Hexyl-Ox PMIF **180c** (Insert: normierte Photolumineszenz im unvernetzten Film).

In Anlehnung an die Beobachtungen von GAMERITH *et al.* bei Polyfluoren-basierten Emittern, können die entstehenden Emissionsbanden bei 495 nm und 530 nm auf chemische Defekte zurückgeführt werden, welche in räumlicher Nähe zur Kathode und ausschließlich unter Verwendung von reaktiven Metallen wie Ca oder Al entstehen.<sup>[240]</sup> Die genaue Ursache dieses Phänomens ist bislang nicht geklärt. Es ist zu beobachten, dass die Emission der entsprechenden Defekte hierbei höherenergetischer als die Emission der bekannten, ketonischen Defekte ist und von diesen unterschieden werden kann. Es zeigt sich somit, dass der Einsatz einer zusätzlichen Elektronentransportschicht in den Dioden **A** und **B** zu einer Rekombinationzone der Ladungsträger führt, welche einen größeren räumlichen Abstand zur Kathode aufweist und dem energetischen Profil der Photolumineszenz entspricht. Dem entgegen erfolgt die Rekombination der Ladungsträger in den Bauteilen der Konfigurationen **C** und **D** in unmittelbarer Nähe zur Kathode, was eine weitere Veränderung der Emissionsfarbe zur Folge hat. Es ergibt sich somit, dass zur Herstellung farbstabiler OLEDs sowohl die Bildung ketonischer Defekte der Emittermaterialien, beziehungsweise des Anregungstransfers auf diese Defektstellen, unterbunden werden sollte, als auch dass die Rekombination der Ladungsträger in einem Bereich des Bauteils erfolgen muss, welcher einen größeren Abstand zur metallischen Kathode aufweist.

Die Ergebnisse der Bauteilherstellung unter Verwendung des Emitters Hexyl-Ox PMIF **180c** in den verschiedenen Bauteilkonfigurationen sind in der nachfolgenden Tabelle 4.3.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.3.7: Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung von Polymer **180** als Emittermaterial ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/QUPD(20nm)/OTPD(10nm)/Konfigurationsvariante/ CsF(3,5nm)/Al(100nm), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m<sup>2</sup>).

| Bauteil <sup>[a]</sup>             | U <sub>on</sub><br>[V]<br><sup>[b]</sup> | EL <sub>max</sub><br>[nm] | L <sub>max</sub><br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>(U@<br>Lmax) | LE<br>[cd/A]<br>@100<br>cd/m <sup>2</sup> | PE<br>[lm/W]<br>@100<br>cd/m <sup>2</sup> | U [V]                             |                                    |                                   |                                    | CIE @<br>8V     |
|------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|
|                                    |                                          |                           |                                                          |                                           |                                           | @<br>10<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>cd/<br>m <sup>2</sup> | @<br>1000<br>cd/<br>m <sup>2</sup> |                 |
| xPolymer<br>(34nm)/<br>TPBi (51nm) | 3,89                                     | 439                       | 392<br>(10V)                                             | 0,97                                      | 0,41                                      | 7,72                              | -                                  | 7,72                              | -                                  | (0,33,<br>0,33) |
| xPolymer<br>(26nm)/<br>TPBi (44nm) | 3,96                                     | 439                       | 219<br>(10V)                                             | 1,26                                      | 0,47                                      | 8,91                              | -                                  | 8,47                              | -                                  | (0,32,<br>0,31) |
| xPolymer<br>(34nm)                 | 2,96                                     | 437                       | 6157<br>(10V)                                            | 1,08                                      | 0,87                                      | 3,93                              | 5,41                               | 3,91                              | 5,46                               | (0,23,<br>0,29) |
| Polymer<br>(39nm)/                 | 2,81                                     | 436                       | 5009<br>(9,4V)                                           | 0,72                                      | 0,63                                      | 3,6                               | 4,85                               | 3,70                              | 5,67                               | (0,21,<br>0,28) |

---

#### 4.3.12. Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten konnten Monomerstrukturen synthetisiert werden, welche zur Erfüllung des Projektziels „OLED-3D“ beitragen konnten. Hierbei konnten vernetzbare Polymere dargestellt werden, welche erstmals ihre Anwendung in mehrschichtigen, rot-emittierenden OLEDs auf dreidimensional geformten Glaträgern fanden.

Darüber hinaus konnte die Darstellung von vernetzbaren MIF-Copolymeren mit geringem Metallrestgehalt erreicht werden, welche auf ihre optischen, elektronischen und thermischen Eigenschaften, sowie auf ihr Vernetzungsverhalten untersucht wurden. Hierbei zeigten die Polymere eine große Bandlücke, welche die Emission im blauen Spektralbereich zur Folge hat. Die Verbindungen zeigten einen schwachen Glasübergang bei einer Temperatur von etwa 100°C und konnten erfolgreich und unter Erreichen der Ursprungsintensität ihrer Photolumineszenz vernetzt werden.

Es folgte die Anwendung eines repräsentativ ausgewählten Copolymers in den Emitterschichten mehrlagiger, blau-emittierender OLEDs unterschiedlicher Bauteilkonfigurationen. Hierbei zeigten die Dioden des Polymers zum Teil gute Leuchtdichten, wobei das Bauteil der vernetzten Emitterschicht höhere Lichthelligkeiten als sein unvernetztes Äquivalent erzeugte. Der weitere Vergleich der elektrischen Eigenschaften des vernetzten und unvernetzten Bauteils zeigte einen geringen Einfluss der Vernetzung, welcher sich in einer leicht erhöhten Einschaltspannung und in geringfügig verringerten Stromdichten bei gleichen Betriebsspannungen bemerkbar machte. Dieses Verhalten kann auf eine reduzierte Ladungsträgermobilität auf Grund der Vernetzung zurückgeführt werden, welche jedoch auf Grund der relativ großen Maschenweite des gebildeten, unlöslichen Netzwerks nur einen schwachen Einfluss hat. Das Auftreten ungewünschter Excimere konnte nicht beobachtet werden. Die hergestellten OLEDs zeigten dennoch erhebliche Instabilitäten der Emissionsfarbe. Diese konnten durch den Literaturvergleich mit dem Verhalten von Polyfluorenen auf das Auftreten von Ketodefekten, sowie auf Defekte, welche in unmittelbarer Nähe zur Kathode entstehen, zurückgeführt werden. Es zeigt sich somit, dass für die Herstellung stabil emittierender OLEDs sowohl die Bildung von, beziehungsweise der Anregungstransfer zu, Ketodefekten unterbunden werden muss und darüber hinaus auch die Bildung von Defekten nahe der Elektrode verhindert werden sollte.

Um diesen Anforderungen durch materialeitige Konzepte zu begegnen ergeben sich unterschiedliche Strategien. Die Einführung von Arylaminen in die elektronische Struktur der Funktionsmaterialien führt zu einer verstärkten Lokalisierung der HOMO-Grenzorbitale auf

---

diesen Molekülbereichen,<sup>[241]</sup> was zu einer Entlastung der Dihydroindenofluorenstruktur und somit zu einer verminderten Ketodefektemission führen könnte.<sup>[242-244]</sup> Darüber hinaus erscheint es möglich über eine Erhöhung der Vernetzungsdichte der Moleküle im Film eine weitere Verminderung des Anregungstransfers auf gebildete Ketodefektstellen zu erzielen, so dass diese einen geringeren Beitrag zur Emission liefern. Eine weitere Strategie umfasst, analog der Polymere des Projekts „OLED-3D“, die Verwendung von ausgewählten Akzeptormotiven, welche in die elektronische Struktur der Funktionsmaterialien eingeführt werden und als gezielte Fallenstellen wirken. Diese können darüber hinaus die Mobilität der injizierten Elektronen im Film verbessern, was zu einer Rekombination der Ladungsträger führt, welche in größerem Abstand zur Kathode erfolgt.

Darüber hinaus erscheint es interessant vernetzbare *small molecules* zu verwenden, da diese eine bessere Möglichkeit zur strukturellen Modifikation, sowie zur Aufreinigung bieten. Die nachfolgenden Kapitel verfolgen die vorgestellten Strategien.

---

## 4.4. Vernetzbare Bis(diphenylamin)-substituierte Dihydroindenofluorene

---

### 4.4.1. Einleitung

Polymere sind auf Grund ihrer guten filmbildenden Eigenschaften die in der Literatur am häufigsten verwendete Verbindungsklasse, welche durch lösungsbasierte Verfahren ihren Einsatz in Bauteilen der organischen Elektronik findet. Problematisch ist hierbei jedoch die Aufreinigung der synthetisierten Polymere. Darüber hinaus gestaltet sich die Reproduzierbarkeit der Synthese und Aufbringungsverfahren, auf Grund der Nicht-Uniformität der Polymere (bedingt durch ihre Kettenlängenverteilung), als komplex. Die dargestellten Polymere weisen dabei nicht selten von Charge zu Charge geringfügige Variationen der thermischen und rheologischen Eigenschaften auf, welche sich negativ in streng reproduzierbaren, industriellen Prozessen auswirken können.

Eine Alternative stellen lösliche, niedermolekulare Systeme dar, welche sich auf Grund ihrer definierten Struktur durch gängige Methoden aufreinigen lassen. Lösliche, vernetzbare Verbindungen sind bislang nur ungenügend untersucht. Für die Prozessierung von „kleinen Molekülen“ mittels Druckverfahren sind die rheologischen und filmbildenden Eigenschaften der verwendeten Materialien von großer Bedeutung. Um ein grundlegendes Verständnis über den Einfluss dieser Eigenschaften auf die Verarbeitbarkeit in den unterschiedlichen Prozessen, sowie auf die Anwendung im Bauteil zu erhalten, sind Modellsysteme erforderlich, welche ein gezieltes Einstellen von prozessrelevanten Substanzeigenschaften wie etwa der Viskosität, dem Schmelzpunkt oder der Glasübergangstemperatur, auf molekularer Ebene erlauben. Die Entwicklung eines solchen Systems erfolgte im Rahmen dieser Dissertation und ist ein Bestandteil des BMBF-Projekts „POESIE“.

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln genannt, bietet das Strukturmotiv des Dihydroindenofluorens für die Entwicklung von neuartigen, aus Lösung verarbeitbaren Materialien ein hohes Potential. Dihydroindenofluorene (IF) sind als effiziente Emittermaterialien bekannt, wobei sowohl tetraalkylierte, als auch tetraarylierte Derivate bereits vielfach Anwendung als polymere, sowie niedermolekulare Halbleitermaterialien fanden.<sup>[143, 221, 222]</sup> Dem gegenüber ist bislang nur wenig über gemischt-substituierte (paarweise alkyliert und aryliert) Dihydroindenofluorene, sog. *mixed indenofluorenes* (MIF) bekannt. MIFs fanden bisher ihre Anwendung als Comonomere in organischen Polymeren für

hoch effiziente Laser.<sup>[230]</sup> Hierbei zeichneten sie sich insbesondere durch ihren niedrigen ASE-Grenzwert (engl. *amplified spontaneous emission*) und ihre intrinsisch hohe Quantenausbeute in Kombination mit einer hohen Ladungsträgermobilität für Löcher aus. Dieser Sachverhalt wurde im Rahmen der Untersuchung von Multiphotonen-Absorptionsvorgängen von Bis-Diphenylamin-substituierten (Bis-DPA), tetraarylierten Dihydroindenofluorenen und höherer homologer Derivate bestätigt.<sup>[245]</sup> Darüber hinaus fanden Bis-DPA-substituierte Dihydroindenofluorene bereits ihre Anwendung als Lochtransportmaterialien in hoch-effizienten, grün-emittierenden OLEDs.<sup>[246]</sup>

Im Kontext der Verwendung der vernetzbaren PMIFs des vorherigen Kapitels 4.3 wurden vernetzbare, arylaminsubstituierte Dihydroindenofluorene als Materialsystem genannt, welches zu einer stabilen Emission von Licht im blauen Spektralbereich führen kann. Hierbei erscheint es möglich durch die Einführung von Arylaminsubstituenten eine verstärkte Lokalisierung des HOMO-Grenzorbitals auf diesem elektronenreichen Molekülsegment zu erzielen<sup>[241]</sup> und somit die Emission von Ketodefekten zu vermindern.<sup>[242-244]</sup> Darüber hinaus erscheint es möglich anhand der Vernetzungsdichte der herzustellenden Molekülfilme den Anregungstransfer auf fluorenonartige Defektstellen zu limitieren.

#### 4.4.2. Zielstrukturen und Synthesepaltung

Eine äußerst geeignete Verbindungsklasse stellen somit die vernetzbaren, Arylaminsubstituierten *mixed indenofluorenes* dar (Abbildung 4.4.1). Auf Grund ihres baukastenartigen Strukturprinzips, bestehend aus dem, für seine morphologische Stabilität bekannten, gemischt-substituierten *mixed indenofluorene*-Grundkörper und der funktionalisierbaren lateralen Diphenylamin-Komponente, lassen sich synthetisch eine Vielzahl unterschiedlicher Derivate erschließen, welche das gezielte Einstellen der erforderlichen Materialeigenschaften erlauben sollten, ohne dabei die elektronischen Eigenschaften der Halbleitermoleküle grundlegend zu verändern.

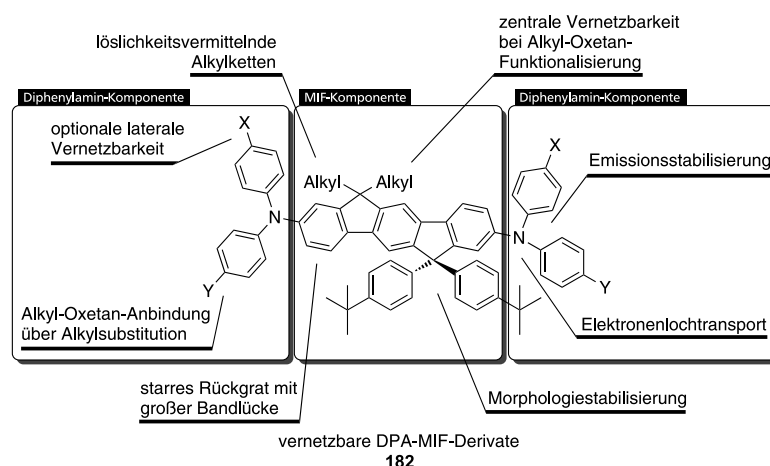


Abbildung 4.4.1: Zielstrukturen und Molekülgestaltung der vernetzbaren DPA-MIF-Derivate **182**.

---

Konkrete Variationsmöglichkeiten ergeben sich syntheseseitig aus dem Ort der Anbringung (zentral oder lateral) und der Anzahl der alkylkettensubstituierten, vernetzbaren Oxetan-Funktionen pro Molekül. Des Weiteren können durch die Art und die Länge der löslichkeitsvermittelnden Gruppen gezielt Substanzeigenschaften manipuliert werden. Die Länge der Alkylketten zwischen den vernetzbaren Einheiten und dem aromatischen Rückgrat könnte darüber hinaus die Einflussnahme auf das Vernetzungsverhalten (Diffusionsvermögen der funktionalen Einheiten) der zukünftigen Funktionsschicht erlauben und würde sich auf den intermolekularen Abstand und die Freiheitsgrade der Moleküle zur Reorganisation im Film auswirken.

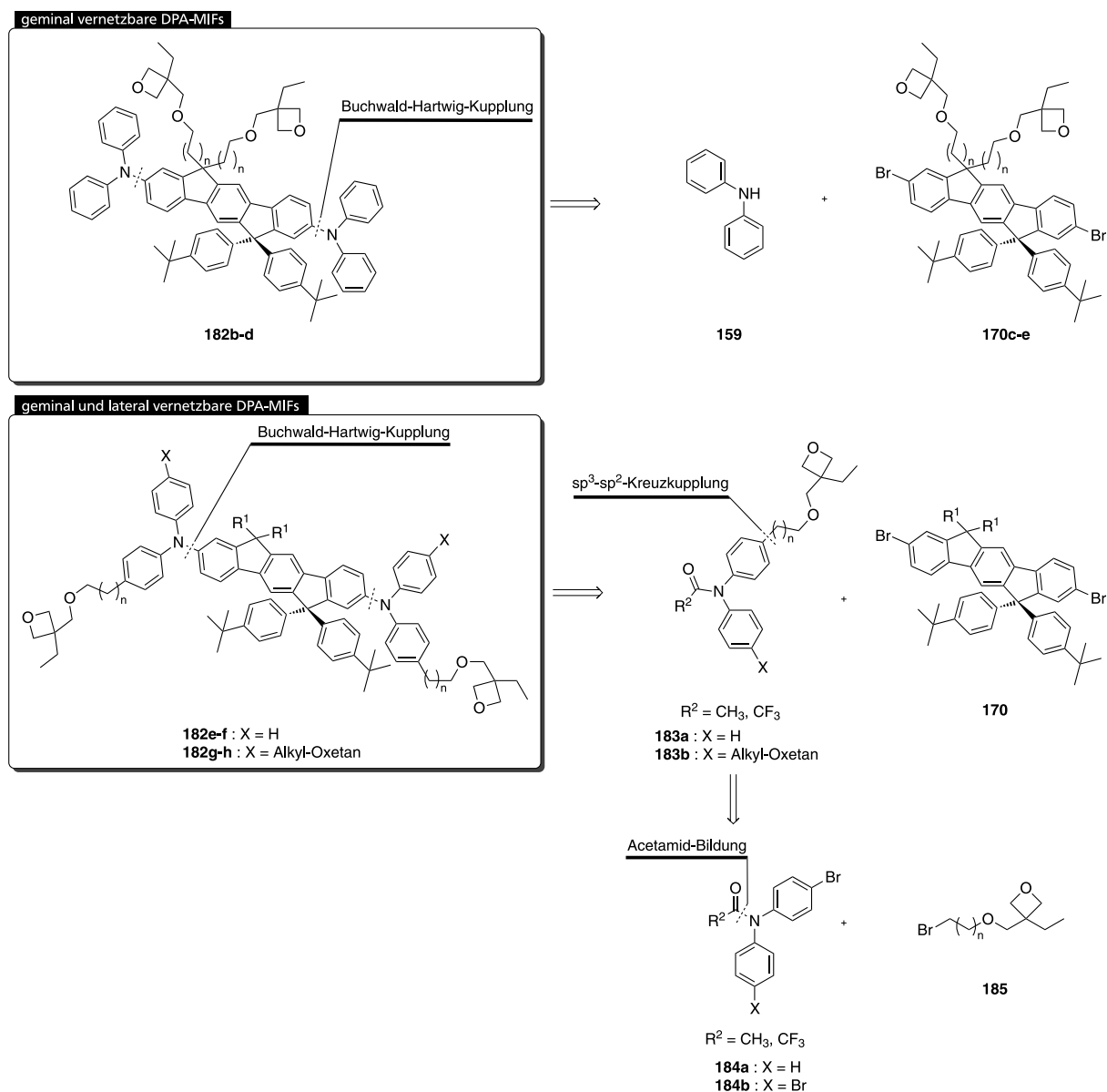
Im Rahmen der durchgeführten Synthesen wurde zwischen zwei grundlegenden Substitutionsmustern unterschieden (Schema 4.4.1). Hierbei handelt es sich zum einen um Bis-DPA-MIF Derivate des Typs **182b-d**, welche die vernetzbaren Oxetan-Funktionalitäten in einer molekülzentralen Position tragen. Die vernetzbaren Einheiten sind hierbei durch unterschiedlich lange Alkylketten ( $n = 3-5$ ; butyl bis hexyl) vom aromatischen Grundkörper getrennt.

Als zweites Substitutionsmuster sollten Verbindungen des Typs **182e-h** dargestellt werden, welche die vernetzbaren Funktionen in einer lateralen Position des halbleitenden Moleküls tragen. Die retrosynthetische Zerlegung dieser Bis(diphenylamin)-substituierten MIFs **182e-h** folgt der Idee des modularen Aufbaus. Sie eröffnet mit der Darstellung der Zielverbindungen **182e-h** über die doppelte BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung des MIF-Dibromids **170** mit den funktionalisierten Diphenylamin-Komponenten. Um die Darstellung annähernd isoelektronischer DPA-MIF-Derivate zu ermöglichen, sollen Letztere wiederum durch eine Übergangsmetall-katalysierte  $C(sp^3)$ - $C(sp^2)$ -Kreuzkupplungsreaktion aus den entsprechenden Arylamin-Halogeniden **183** und den jeweiligen Oxetan-Alkylhalogeniden **185** erschlossen werden. Zwei der diesbezüglich leistungsfähigsten Methoden stellen die Kreuzkupplungsreaktionen nach KUMADA und NEGISHI dar. Während KUMADA-Kupplungen auf der Verwendung von hochreaktiven Organomagnesiumverbindungen basieren, finden bei der Kreuzkupplungsreaktion nach NEGISHI vor allem zinkorganische Nucleophile ihren Einsatz. Diese zeichnen sich neben ihrer hohen Reaktivität vor allem durch ihre gute Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen und die große Vielfalt an möglichen Metallierungsmethoden aus.<sup>[247]</sup>

Da die Verwendung von  $C(sp^3)$ -Elektrophilen im Allgemeinen zu vergleichsweise langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten im Zuge der oxidativen Addition an das Übergangsmetall führt und darüber hinaus die Bildung von Homokupplungsprodukten, sowie



unerwünschte  $\beta$ -Hydrideleminierungsreaktionen begünstigt werden, wurde im Zuge der Reaktionsplanung die  $C(sp^3)$ -Komponente als nukleophiler, metallierter Kreuzkupplungspartner gewählt.<sup>[248]</sup>



Schema 4.4.1: Retrosynthetische Analyse der DPA-MIF-Derivate **182**.

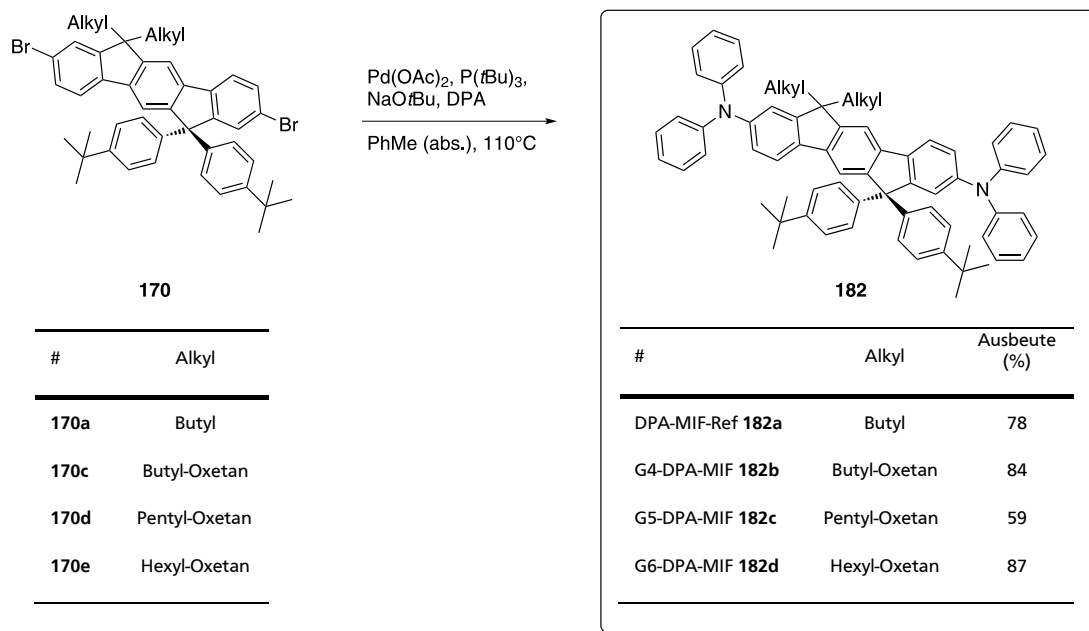
Aufgrund seiner Basizität ist eine mangelnde Kompatibilität des benötigten Zinkorganyls mit dem Kupplungspartner, dem freien sekundären Diarylamin, zu befürchten. Hierbei könnte durch die unerwünschte Deprotonierung ein Stickstoffnukleophil entstehen, welches in der Palladium-katalysierten Reaktion zu Nebenreaktionen führen kann. Daher ist eine Schützung des freien Amins für die geplante Reaktionsroute essentiell. Eine attraktive Strategie stellt dabei die Schützung der Diphenylamine als Acetamide dar, welche eine ausreichende Stabilität gegenüber dem benötigten Zinkorganyl-Nukleophil bieten sollten. Zudem erscheint es möglich unter Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen der BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion,

sowie unter der Verwendung von Trifluoracetamiden, eine *in situ* Abspaltung der Schutzgruppenfunktionen mit anschließender Kreuzkupplung des entstehenden Stickstoffnucleophils zu erzielen. In diesem Fall könnten die gewünschten Zielverbindungen **182** unter Einsparung des Reaktionsschritts einer separaten Entschützung erschlossen werden.

#### 4.4.3. Synthese

##### 4.4.3.1. Darstellung geminal vernetzbarer DPA-MIF Derivate

Dem Synthesepfad entsprechend erfolgte die Darstellung der unfunktionierten DPA-MIF-Referenz-Verbindung **182a**, sowie der zentral-vernetzbareren DPA-MIF-Derivate **182b-d** ausgehend von den bereits in Kapitel 4.3.3 beschriebenen MIF-Monomer-Bausteinen **170** (Schema 4.4.2). Die doppelte BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung zu den Zielverbindungen **182a-d** erfolgt in Anlehnung an die Literatur<sup>[249]</sup> mit guten Ausbeuten.



Schema 4.4.2: Reaktionssequenz zur Darstellung der geminal quervernetzbareren Bis-DPA-MIFs **182a-d**.

Das unfunktionierte DPA-MIF-Derivat **182a** konnte hierbei als kristalliner Festkörper isoliert werden, aus welchem Einkristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse gewonnen werden konnten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , wobei eine Elementarzelle zwei koplanar angeordnete, gegeneinander verschobene Moleküle enthält. Es ergibt sich ein minimaler intermolekularer Abstand von 7,3 Å.

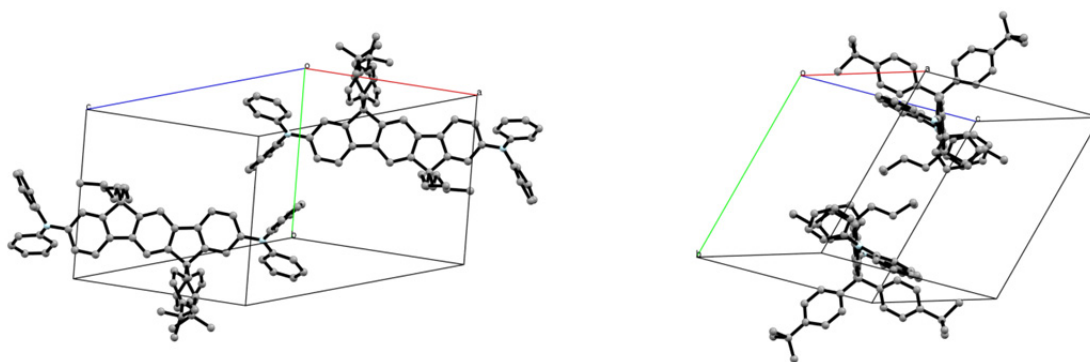
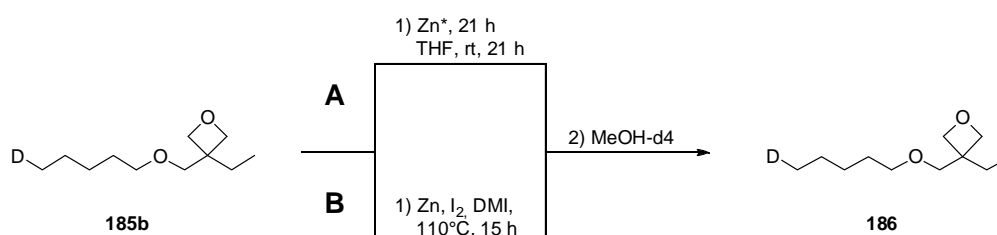


Abbildung 4.4.2: Einkristallröntgenstrukturanalyse des unfunktionierten DPA-MIFs **182a** (triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ).

#### 4.4.3.2. Darstellung lateral vernetzbarer DPA-MIF Derivate

Die Darstellung der lateral vernetzbaren DPA-MIF Derivate sollte über die Anbindung Oxetan-funktionalisierter Diphenylamine an die zentralen Bausteine der MIF-Dibromide **170** erfolgen. Da *para*-ständige Substituenten einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen haben, wurde im Sinne der Herstellung annähernd isoelektronischer Derivate eine direkte, alkyliche Anbindung der Substituenten an den Aromaten verfolgt. Entsprechend der retrosynthetischen Zerlegung sollte diese Art der Funktionalisierung anhand von Übergangsmetallkatalysierten  $C(sp^3)$ - $C(sp^2)$ -Kreuzkupplungsreaktionen an als Acetamid geschützten, halogenierten Diphenylaminen erfolgen.

Um eine Kompatibilität der Oxetan-Funktion mit den Reaktionsbedingungen des Metallierungsschritts zu überprüfen, wurden zunächst Deuterierungsexperimente durchgeführt (Schema 4.4.3). Hierzu wurde das Oxetan-Alkylbromid **185b** unter Verwendung eines Reaktionsprotokolls nach RIEKE *et al.*<sup>[250]</sup> (Methode A), sowie entsprechend einer Methode nach HOU ET. AL.<sup>[251]</sup> (Methode B) in das intermediär entstehende Zinkorganyl überführt, welches anschließend durch Zugabe von teildeutertem Methanol terminal einfach deuteriert wurde.



Schema 4.4.3: Metallierungs-Deuterierungs-Sequenz des Oxetan-Alkylbromids **185**.

Die erhaltenen Verbindungen wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht (Abbildung 4.4.3). Hierbei konnte anhand der veränderten Multiplizität des ehemaligen Protonensignals der Position 1 festgestellt werden, dass die Darstellung der gewünschten Zinkspezies in quantitativem Maß möglich ist. Die Oxetan-Funktion bleibt hierbei weitestgehend intakt. Es ist die Bildung eines geringen Nebenproduktspektrums zu beobachten. Beide Metallierungsmethoden führten zu dem gleichen Ergebnis.

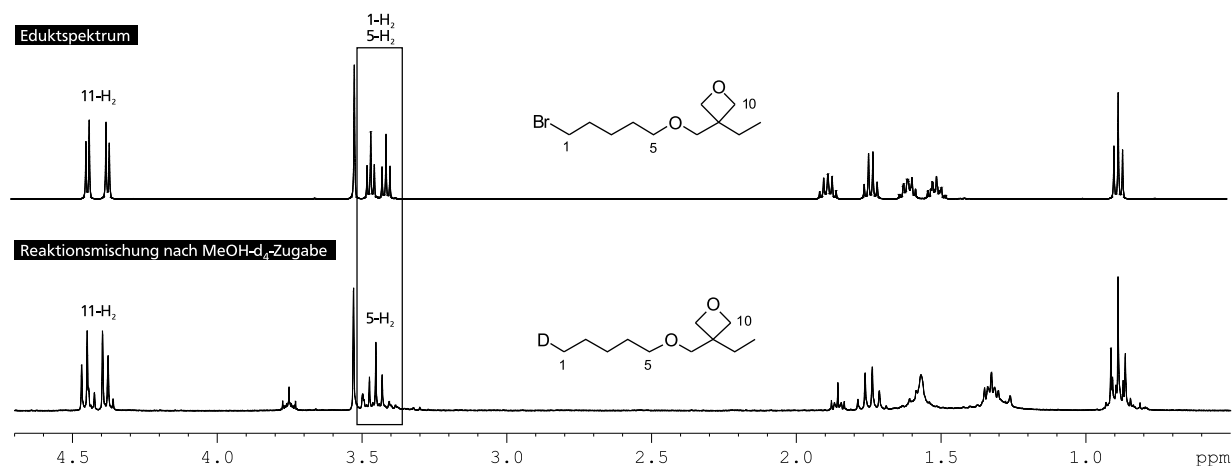
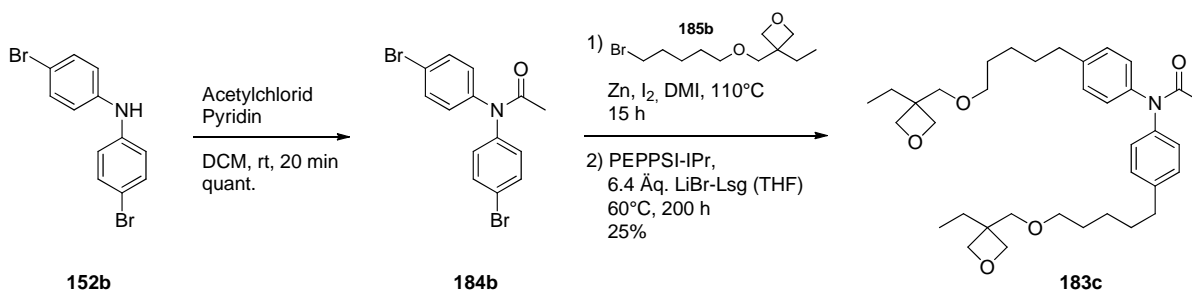


Abbildung 4.4.3:  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Vergleich des Deuterierungsexperiments des Oxetan-Alkylbromids **185b** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K, oben: 500 MHz, unten: 300 MHz).

Die Acetyl-Schätzung des dibromierten Diphenylamins **152b** erfolgte in Anlehnung an die Literatur<sup>[252]</sup> unter Verwendung von Acetylchlorid und Pyridin in DCM mit quantitativer Ausbeute (Schema 4.4.4). Das hierbei erhaltene Acetamid stand der anschließenden  $\text{C}(\text{sp}^2)$ - $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Kreuzkupplungsreaktion nach NEGISHI zur Verfügung. Die Darstellung des benötigten Zink-Organyls erfolgte hierbei ausgehend von dem Alkylhalogenid **185b** und in Anlehnung an die Arbeiten von HOU *et al.*<sup>[251]</sup> unter Verwendung von Zinkstaub und Iod in DMI bei  $110^\circ\text{C}$ . Das Metallorganyl wird anschließend der NEGISHI-Kreuzkupplungsreaktion mit dem dibromierten Acetamid **184b** zugeführt, welche in Anlehnung an ein Reaktionsprotokoll nach ORGAN *et al.*<sup>[253]</sup> erfolgte. Hierbei konnte die gewünschte Zielverbindung **183c** mit einer Ausbeute von 25% erhalten werden. Im Produktgemisch ließen sich erhebliche Mengen des entschützten Diphenylamins **152b** nachweisen.



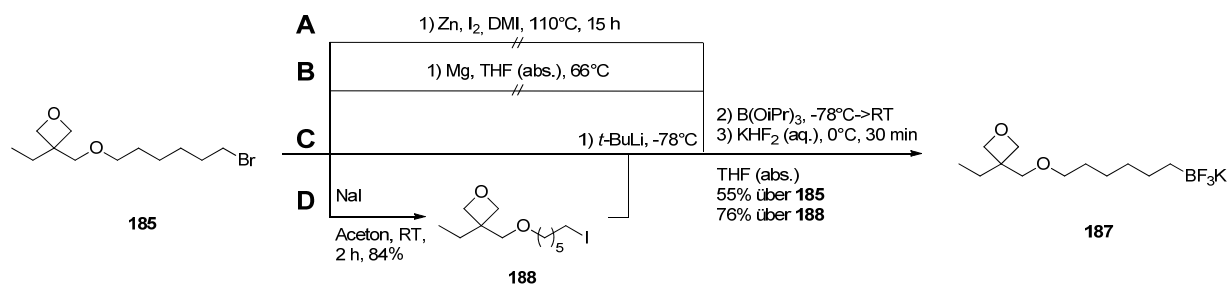
Schema 4.4.4: Reaktionssequenz zur Darstellung des Acetyl-geschützten Dibrom-diphenylamins **183c**.

Da im resultierenden Produktgemisch erhebliche Mengen des entschützten Diphenylamins **152b** nachgewiesen werden konnten, ließ dies auf eine Inkompatibilität der Acetylschutzgruppe mit dem nukleophilen Charakter des Zinkorganyls unter den gewählten Reaktionsbedingungen schließen. Eine alternative Reaktion zur Knüpfung von  $sp^3$ - $sp^2$ -Kohlenstoffbindungen stellt in Anlehnung an die Arbeiten von MOLANDER *et al.*<sup>[254]</sup> die SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion von insbesondere elektronenreichen Arylhalogeniden unter Verwendung von Alkyl-Trifluoroboraten dar.

Ausgehend von den Erfahrungen mit der Darstellung des für die NEGISHI-Kupplung benötigten Zinkorganyls in Anlehnung an die Arbeiten von HUO *et al.*<sup>[251]</sup> wurde die dargestellte Zinkverbindung, einem Standard-Reaktionsprotokoll zur Darstellung von  $BF_3K$ -Salzen folgend, mit Borsäuretriisopropylester bei  $-78^\circ C$  umgesetzt und der hierbei gebildete Alkylboronsäureester *in situ* mit Kaliumhydrogenfluorid gespalten (Schema 4.4.5, Reaktionspfad A). Das gewünschte  $BF_3K$ -Salz **187** konnte hierbei NMR-spektroskopisch jedoch nicht nachgewiesen werden.

Alternativ zum Zinkorganyl wurde versucht Verbindung **187** über die Zwischenstufe der präparativ einfach zugänglichen Alkylgrignardverbindung zu synthetisieren (Reaktionspfad B). Auch hierbei konnte Verbindung **187** NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung metallierter Alkylverbindung ist die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Alkylolithium-Verbindungen. Wie aus den Arbeiten von BAILEY *et al.* ersichtlich wird, zeigen dabei Alkyljodide schnellere Reaktionsverläufe mit Butyllithium als Alkylbromide.<sup>[255]</sup> Aus diesem Grund wurde in einer Versuchsreihe das Oxetan-funktionalisierte Hexylbromid **185** zunächst in das entsprechende Alkyljodid **188** überführt und anschließend die sukzessive Umsetzung der unterschiedlichen Alkylhalogenide mit *tert.*-Butyllithium, Borsäuretriisopropylester und Kaliumhydrogenfluorid zur Darstellung des  $BF_3K$ -Salzes verglichen (Reaktionspfade C und D). Das gewünschte  $BF_3K$ -Salz **187** konnte ausgehend vom Bromid **185** in 55%iger Ausbeute und ausgehend vom Iodid **188** mit einer Ausbeute von 76% erschlossen werden.



Schema 4.4.5: Versuche zur Darstellung des Oxetan-funktionalisierten Alkyl- $BF_3K$  Salzes **187**.

Das erhaltene  $\text{BF}_3\text{K}$ -Salz wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert (Abbildung 4.4.4). Hierbei lässt sich das Signal der Protonen der Position 1 bei einer charakteristischen chemischen Verschiebung von  $-0,66$  ppm beobachten. Darüber hinaus wurde die chemische Verschiebung des Boratoms auf  $4,89$  ppm und die der Fluoratome auf  $-136,9$  ppm bestimmt. Das Kupplungsreagenz **187** stand somit der weiteren Umsetzung in einer SUZUKI-Kupplung zur Verfügung.

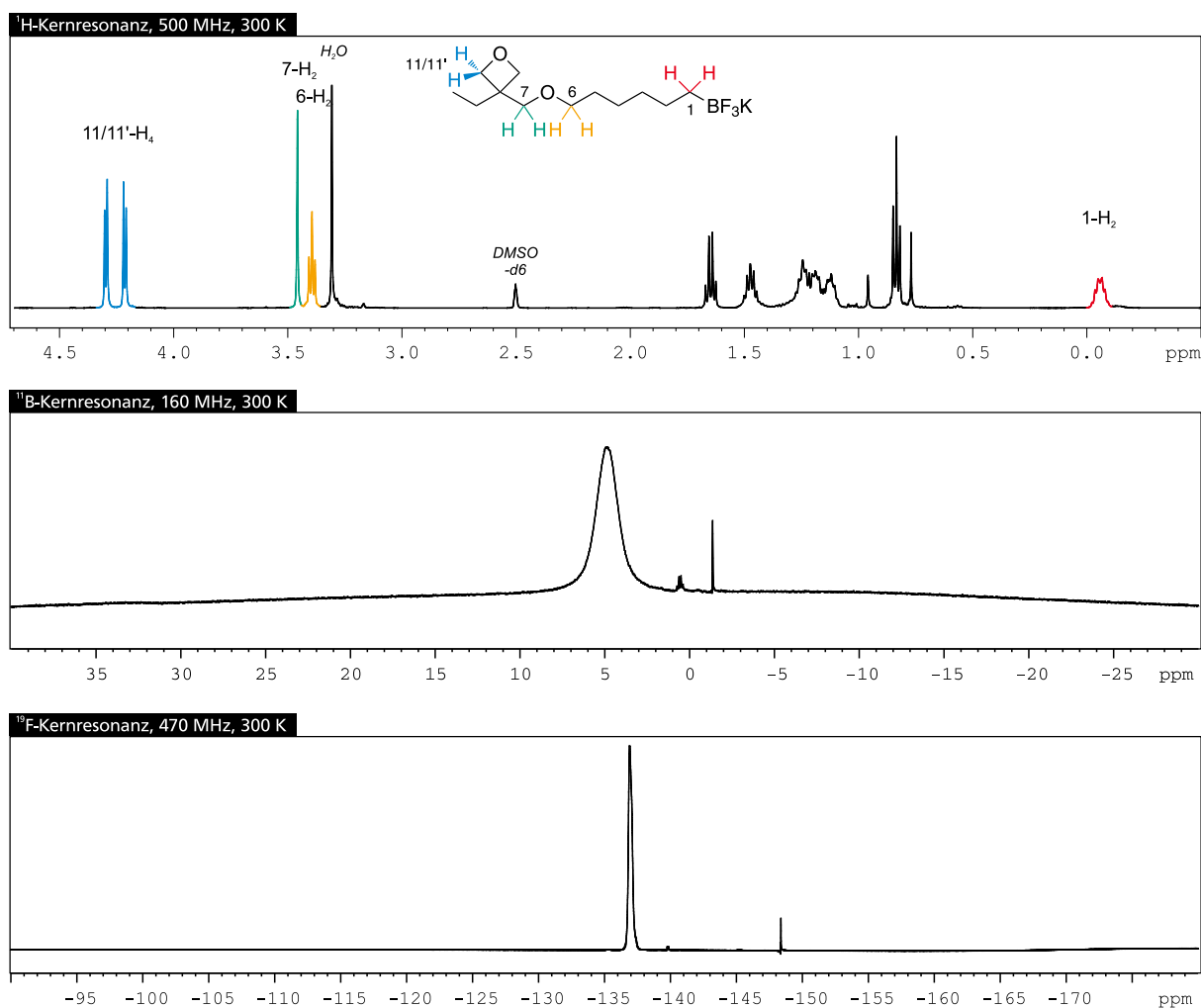
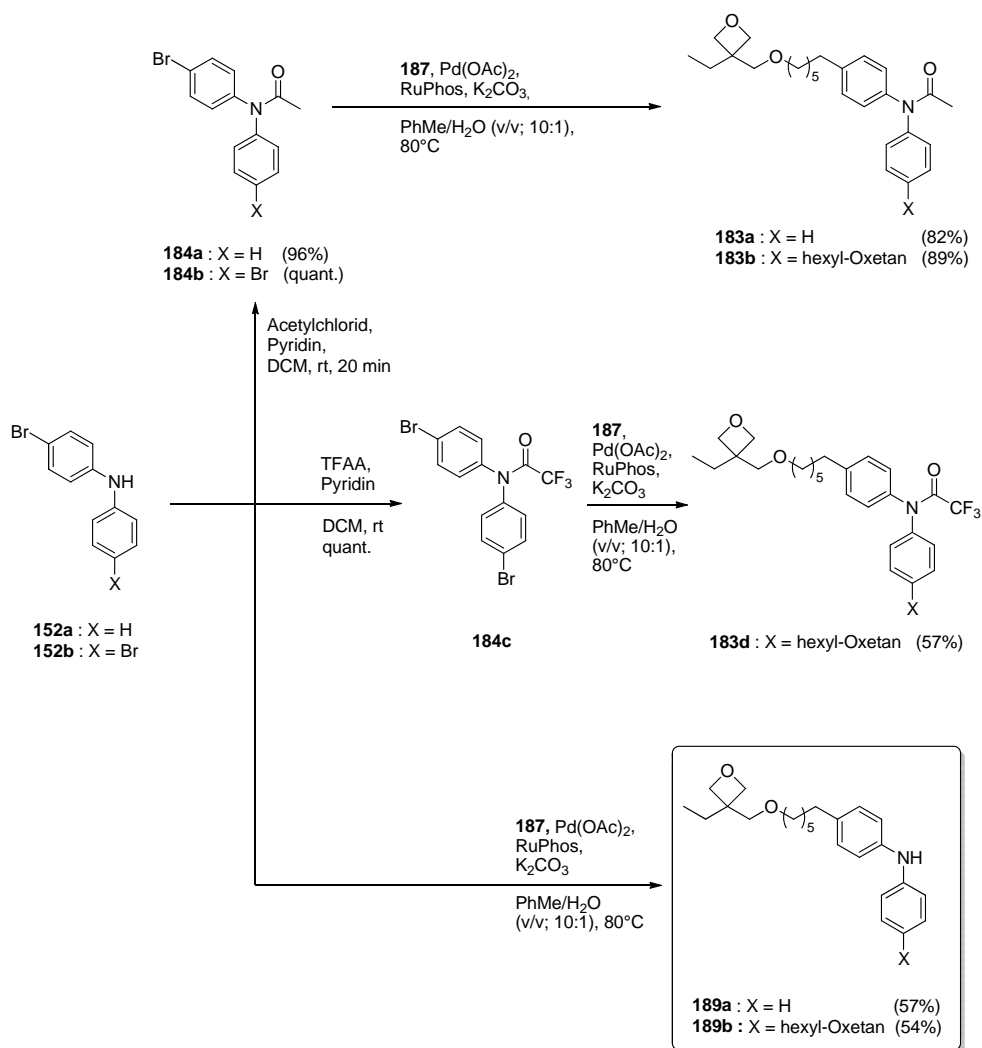


Abbildung 4.4.4: NMR-Spektren des Oxetan-hexyl- $\text{BF}_3\text{K}$ -Salzes **187** ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300 K).

Die Darstellung des Oxetan-funktionalisierten Acetamids **183** über eine doppelte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von MOLANDER *et al.*<sup>[254]</sup> in 89%iger Ausbeute (Schema 4.4.6). Die Bildung von entschützten Nebenprodukten konnte nicht beobachtet werden. Analog hierzu war es möglich das mono-funktionalisierte Acetamid **183a**, ausgehend von 4-Brom-*N*-Phenylanilin **152a** über eine Reaktionssequenz bestehend aus der Acetamidbildung und anschließender SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion zu erschließen. Die Reaktion zum Acetamid **183a** erfolgte hierbei mit einer Ausbeute von 82%.



Schema 4.4.6: Reaktionssequenzen zur Darstellung der Diphenylamin-Kupplungskomponenten **183** und **189**.

Um der Möglichkeit einer *in situ* Entschützung der Diphenylacetamide unter den Reaktionsbedingungen der doppelten BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktion nachzugehen, wurde das doppelt Oxetan-funktionalisierte Trifluoroacetamid **183d** synthetisiert. Hierzu wurde 4,4'-Dibromdiphenylamin **152b** zunächst unter Verwendung von Trifluoroacetanhydrid in das korrespondierende Trifluoroacetamid **184c** überführt und dieses anschließend in Anlehnung an MOLANDER *et al.*<sup>[254]</sup> zur Schlüsselkomponente **183d** umgesetzt. Die doppelte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion mit dem  $\text{BF}_3\text{K}$ -Salz **187** führte hierbei in 57%iger Ausbeute zum Trifluoroacetamid **183d**.

Auf Grund der verminderten Nukleophilie von  $\text{BF}_3\text{K}$ -Salzen im Vergleich zu Zinkorganyle, sowie den milden Reaktionsbedingungen ihrer Darstellung wurde die direkte Synthese der freien, Oxetan-funktionalisierten, sekundären Amin-Komponente **189** ausgehend von den Bromiden **152** möglich. Die hergestellten Amine könnten ohne zusätzliche, Schutzgruppenbedingte Reaktionsschritte in den abschließenden doppelten BUCHWALD-HARTWIG-Reaktionen

---

zu den Zielverbindungen **182** eingesetzt werden. Die etablierte Reaktion verläuft hierbei unter Verwendung von Kaliumcarbonat, welches Diphenylamin nicht deprotonieren und somit zu keinen ungewünschten Nebenprodukten führen sollte (Diphenylamin  $pK_B = 0,79$ ).

Aus diesem Grund wurde das dibromierte Diphenylamin **152b** in einer doppelten SUZUKI-Kupplung in das funktionalisierte, freie Diphenylamin **189b** überführt. Verbindung **189b** konnte hierbei mit einer Ausbeute von 54% erhalten werden. Analog hierzu ließ sich das mono-funktionalisierte Diphenylamin **189a** ausgehend von dem Monobromid **152b** mit einer Ausbeute von 57% erhalten.

#### 4.4.3.3. BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungen zur Darstellung lateral vernetzbarer DPA-MIFs

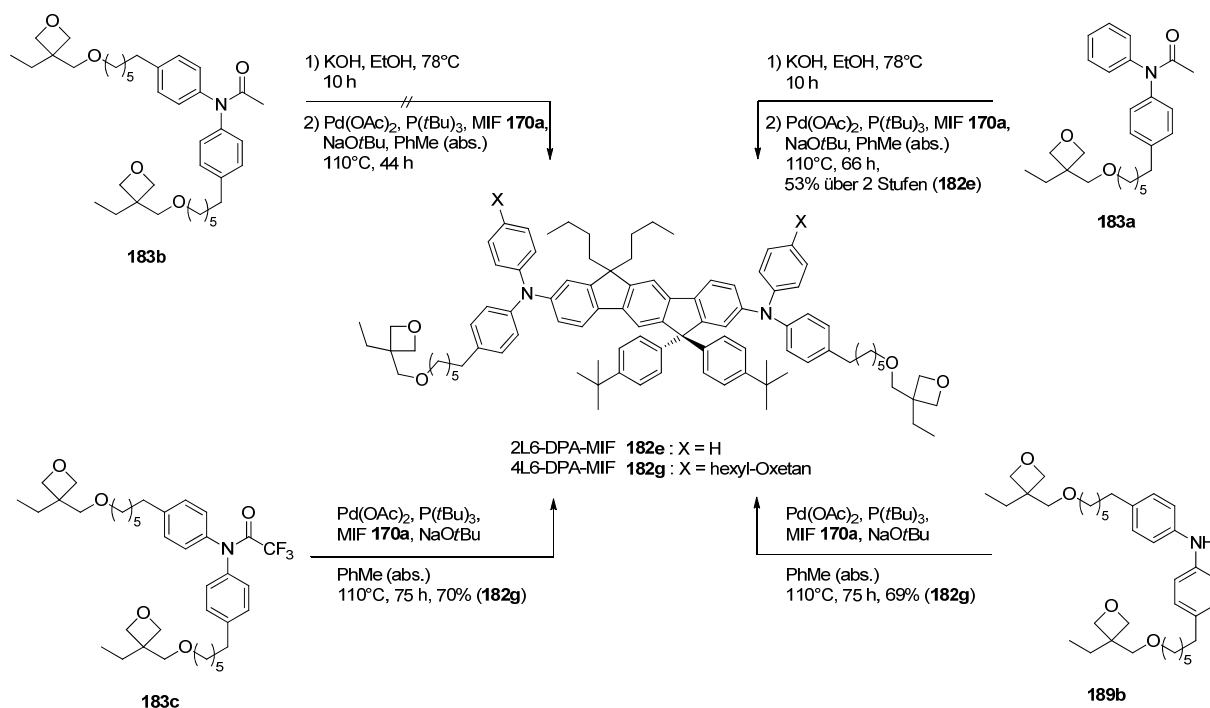
Dem Synthesepfad folgend sollte die Darstellung der lateral funktionalisierten Bis-Diphenylamin-substituierten MIFs durch die abschließende doppelte BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion des Dibromids **170** mit den Acetamiden **183** erfolgen. Es zeigte sich, dass das bis-funktionalisierte Acetamid **183b** durch den Einsatz von Kaliumhydroxid in Ethanol nicht in das korrespondierende freie Diphenylamin überführt werden konnte.

Allerdings gelang es das mono-funktionalisierte Acetamid **183a** zu entschützen und das hierbei erhaltene Amin in der doppelten BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktion mit einer Ausbeute von 53% zur Zielverbindung **182e** umzusetzen.

Anders als beim bis-funktionalisierten Acetamid **183b** gelang es das bis-funktionalisierte Trifluoracetamid **183d** unter den Reaktionsbedingungen der BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung *in situ* zu entschützen und mit einer Ausbeute von 70% zur gewünschten Zielverbindung **182g** umzusetzen.

Analog hierzu konnte das bis-funktionalisierte freie Diphenylamin **189b** im Rahmen der doppelten BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion mit einer Ausbeute von 69% in die Zielverbindung **182g** überführt werden.

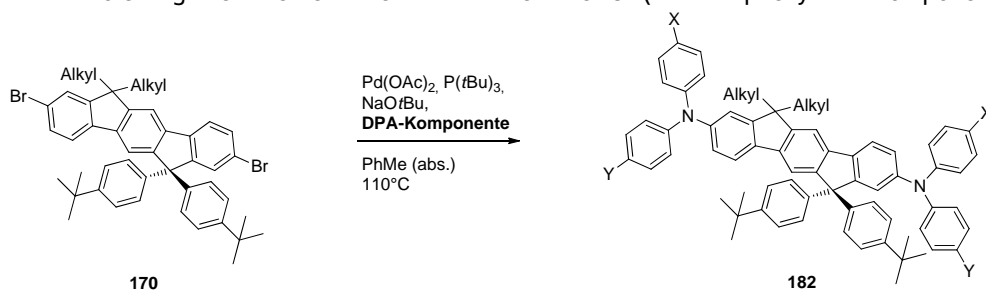




Schema 4.4.7: Übersicht synthetischer Zugangswege zu lateral vernetzbaren DPA-MIFs **182g** und **182i**.

Durch die gezielte Variation der hergestellten, funktionalisierten Diphenylamine **189**, sowie der zentralen MIF-Dibromid-Komponenten **170** konnten entsprechend dem gewünschten modularen Aufbau alle Zielverbindungen sämtlicher möglichen Kombinationen erschlossen werden. Die Ergebnisse dieser weiteren Synthesen sind in Tabelle 4.4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.4.1: Darstellung lateral vernetzbarer DPA-MIF-Derivate **182** (DPA = Diphenylamin-Komponente).



|                   | Produkt                    | MIF         | DPA         | X | Y | Alkyl | Ausbeute (%) |
|-------------------|----------------------------|-------------|-------------|---|---|-------|--------------|
| lateral           | 2L6-DPA-MIF <b>182e</b>    | <b>170a</b> | <b>189a</b> |   | H | butyl | 72           |
| geminal + lateral | 2L6-G6-DPA-MIF <b>182f</b> | <b>170e</b> | <b>189a</b> |   | H |       | 68           |
|                   | 4L6-G6-DPA-MIF <b>182h</b> | <b>170e</b> | <b>189b</b> |   |   |       | 52           |

#### 4.4.4. Optoelektronische Charakterisierung

Zur Bestimmung der energetischen Grenzorbitallagen wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Hierzu wurde die DPA-MIF Referenzverbindung **182a** als Lösung in DCM mit dem Elektrolyten Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat vermessen und mit dem unsubstituierten Butyl-MIF **164b** verglichen (Abbildung 4.4.5). Die Messungen wurden unter Verwendung einer Glas-Kohlenstoff-Arbeits Elektrode, einer Platin-Gegenelektrode, sowie einer Quasireferenzelektrode aus Silber durchgeführt. Die Cyclovoltagramme wurde auf das Formalpotenzial von Ferrocen ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) in DCM bei 0,46 V (vs. SCE) kalibriert.<sup>[238]</sup>

Die Bestimmung der Energie des HOMO-Grenzorbitals erfolgte mit der Annahme, dass diese aus dem Ionisationspotential  $I_p$  ermittelt werden kann, welches aus dem *Onset*-Punkt des ersten Oxidationssignals bestimmt wurde. Hierzu wurde die folgende Beziehung verwendet<sup>[45]</sup>:

$$\text{HOMO} = I_p = -(E_{\text{Ox,onset}} + 4,4)$$

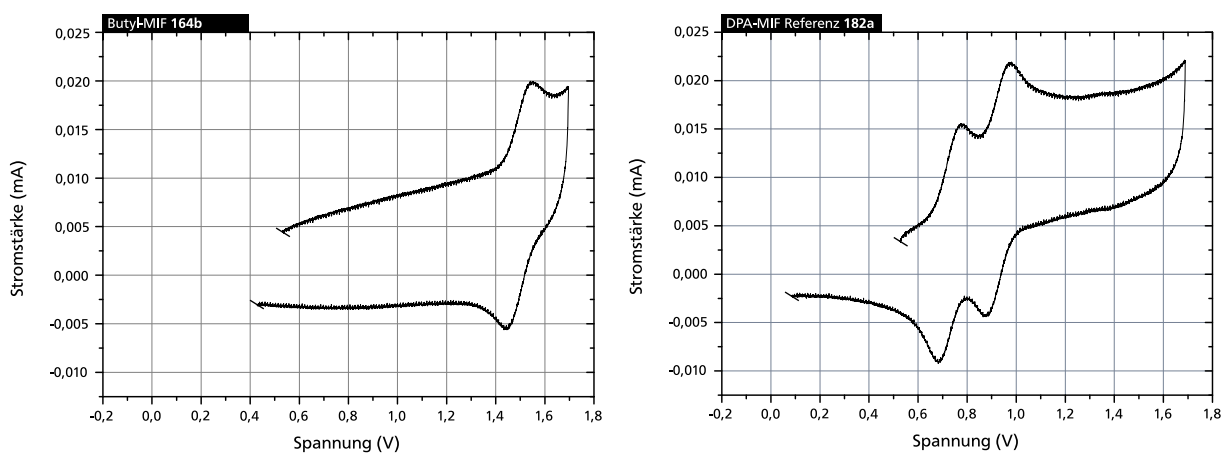


Abbildung 4.4.5: Vergleich der Cyclovoltagramme des unsubstituierten Butyl-MIFs **164b** und des DPA-MIFs **182a**. Messungen von Lösung der Verbindungen in DCM in oxidativer Richtung (Glas-Kohlenstoff-Arbeits Elektrode, 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  in DCM (abs.), Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s, auf das Formalpotenzial von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in DCM bei 0,46 V kalibriert).

Während das Cyclovoltogramm des Butyl-MIFs **164b** in oxidativer Richtung ein einzelnes Signal bei 1,42 V ( $\text{HOMO} = -5,82$  eV) aufzeigt, welches der Oxidation des Dihydroindenofluoren-Grundkörpers zugeordnet werden kann<sup>[140, 225]</sup>, lassen sich im Cyclovoltogramm des DPA-MIFs **164b** zwei Signale erkennen (0,68 V und 0,85 V,  $\text{HOMO} = -5,08$  eV), welche nach dem Erreichen des Umkehrpotentials ebenfalls eine Reversibilität aufweisen. Diese Signale können in Anlehnung an die Literatur auf die erleichterte, sukzessive Oxidation der beiden Arylamingruppen zurückgeführt werden und sind auf Grund der elektronenreichen Natur der Substituenten, sowie der vergrößerten Konjugation des aromatischen Systems, zu niedrigeren Potentialen verschoben.<sup>[256]</sup>

Da unter den gewählten Messbedingungen keine Signale im reduktiven Bereich ermittelt werden konnten, erfolgte die Bestimmung der energetischen Lage des LUMO-Grenzorbitals unter Bezug auf die optische Bandlücke. Es wurden UV-Spektren des DPA-MIFs **182a** als Lösung in THF, sowie im Film aufgezeichnet. Die Ermittlung der optischen Bandlücke erfolgte aus der der Absorptionskante und wurde auf 2,96 eV bestimmt. Nach Abzug der optischen Bandlücke von der elektrisch ermittelten HOMO-Energie, wurde die Energie des LUMO-Grenzorbitals auf -2,12 eV bestimmt.

Tabelle 4.4.2: Zusammenfassung der optoelektrischen Eigenschaften des DPA-MIFs **182a** im Vergleich zum unfunktionalisierten Butyl-MIF **164b** ([a] aus dem Onset-Punkt des ersten Oxidationssignals der CV bestimmt (DCM Lösung), [b] durch Abzug der optischen Bandlücke von der HOMO-Energie erhalten, [c] aus der Absorptionskante ermittelt).

| #                           | $E_{Ox,1}$<br>(V) | $E_{Ox,2}$<br>(V) | $\lambda_{abs, max}$<br>(nm) | $\lambda_{PL, max}$<br>(nm) | HOMO<br>(eV) <sup>[a]</sup> | LUMO<br>(eV) <sup>[b]</sup> | $\Delta E_{opt}$<br>(eV) <sup>[c]</sup> |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| Butyl-MIF<br><b>164b</b>    | 1,42              | -                 | 344                          | 349                         | -5,82                       | -2,29                       | 3,53                                    |
| DPA-MIF-<br>Ref <b>182a</b> | 0,68              | 0,85              | 402                          | 422                         | -5,08                       | -2,12                       | 2,96                                    |

Anhand der aufgezeichneten Spektren ließ sich erkennen, dass die Emission des DPA-MIFs **182a** in Lösung spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum ist und auf Grund der geringen STOKES-Verschiebung einen energetischen Überlapp zu diesem aufweist (Abbildung 4.4.6). Das Emissionsspektrum der Verbindung **182a** im Film zeigt eine deutliche Verbreiterung im Vergleich zur Messung in Lösung, was durch die Amorphizität der Moleküle im Film begründet ist.

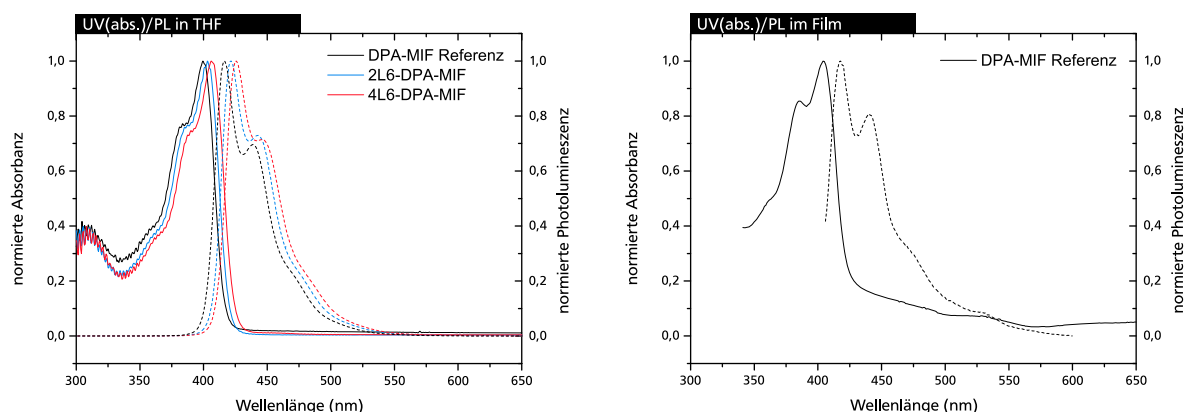


Abbildung 4.4.6: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Photolumineszenzspektren (gestrichelte Linien) verschiedener DPA-MIF Derivate (rechts: Einfluss des Substitutionsmusters auf die elektronischen Eigenschaften der DPA-MIFs (Messung in THF); links: Absorption und Photolumineszenz der unfunktionalisierten DPA-MIF Referenzverbindung **182a** im Film (Anregung bei 380 nm)).

---

Durch die gemeinsame Auftragung der Absorptions- und Photolumineszenzspektren der Derivate DPA-MIF **182a**, 2L6-DPA-MIF **182e** und 4L6-DPA-MIF **182g** lässt sich der Einfluss der Anzahl der lateralen Alkylkettensubstituenten auf die elektronischen Eigenschaften der Moleküle beobachten (Abbildung 4.4.6). Hierbei zeigt sich, dass auf Grund der *para*-ständigen Substitution entlang der Molekülreihe DPA-MIF **182a**, 2L6-DPA-MIF **182e**, 4L6-DPA-MIF **182g** eine bathochrome Verschiebung der Absorptionskante um jeweils 3 nm (20 meV) erfolgt. Diese Verschiebung setzt sich entsprechend in der Emissionswellenlänge der Verbindungen fort. Der elektronische Einfluss der Alkylsubstituenten auf den DPA-MIF-Grundkörper ist somit als sehr gering zu bewerten.

Die Photolumineszenzspektren der hergestellten Verbindungen im Film zeigten die intrinsische Emission der Materialien bei einer Wellenlänge von 422 nm (Abbildung 4.4.7). Die Emissionsbanden sind hierbei sehr breit und zeigen zusätzliche Emissionskomponenten im grünen Spektralbereich. Während diese niederenergetische Emission in den Fällen der Derivate G6-DPA-MIF **182d**, 2L6-DPA-MIF **182e** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h** nur schwach ausgeprägt ist, werden die Spektren der Verbindungen 4L6-DPA-MIF **182g** und 2L6-G6-DPA-MIF **182f** von einer breiten Emissionsbande bei 517 nm dominiert. Die Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens ist nicht bekannt. Eine mögliche Erklärung könnte jedoch in der unterschiedlichen Alterung der Materialien liegen. Hierbei ist es bekannt, dass der Einfluss von UV-Licht und Atmosphärensauerstoff die Bildung von grünemittierenden Defekten in verbrückten PPP-Derivaten begünstigen kann.<sup>[127, 257]</sup>

Um die hergestellten Verbindungen in der Emitterschicht einer OLED verwenden zu können, wurde die Photolumineszenzquantenausbeute der Materialien im Film ermittelt. Die Bestimmung dieser Werte erfolgte in Kooperation mit dem Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) in einer ULBRICHT-Kugel unter Anregung am Absorptionsmaximum. Die Filme der Verbindungen zeigten lediglich geringe Quantenausbeuten von 13%, was ihren Einsatz in der Emitterschicht einer OLED erschwert. Es könnte somit vorteilhaft sein die DPA-MIF-Derivate in einer Ladungstransportschicht einzusetzen.

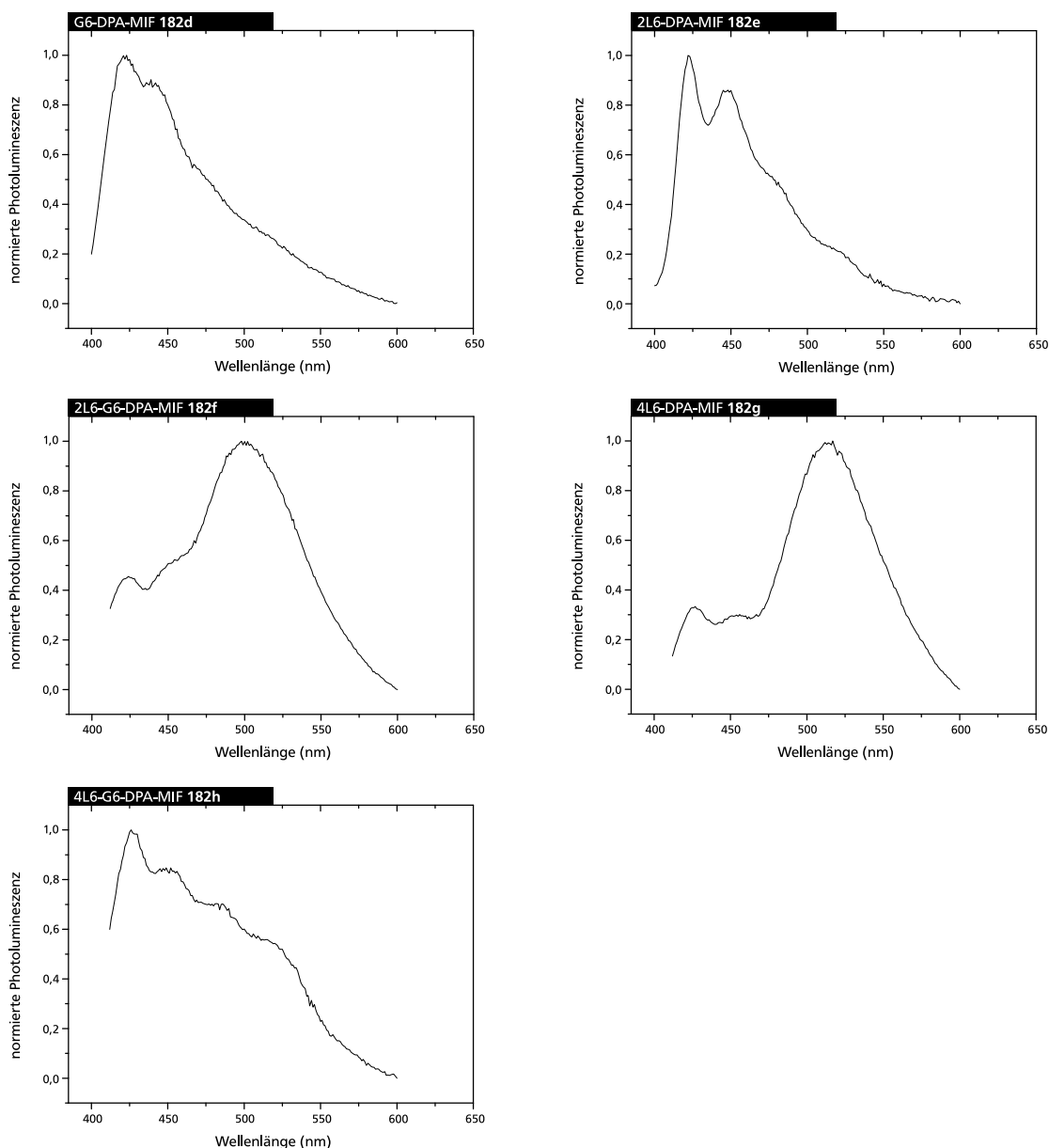


Abbildung 4.4.7: Photolumineszenzspektren der DPA-MIF-Derivate **182** im Film (Anregung bei 390 nm).

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte somit die Grenzorbitallage der hergestellten DPA-MIFs, sowie deren optisches Verhalten beobachtet werden. Die Verbindungen verfügen über eine erhöhte HOMO-Energielage von  $-5,08$  eV, was auf Grund der Verkleinerung möglicher Energiebarrieren eine verbesserte Injektion von Defektelektronen in die Funktionsschicht ermöglichen sollte. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Anzahl der lateralen Alkylkettensubstituenten nur einen geringen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen hat, so dass eine gute Vergleichbarkeit der Materialien im Bauteil möglich ist. Die aufgezeichneten Photolumineszenzspektren lassen auf vorhandene Defekte schließen. Im Rahmen der einleitend beschriebenen Stabilisierung der Emissionsfarbe durch den Einsatz von Arylaminen, sollten diese Defekte unter elektrischer Anregung im Bauteil jedoch keinen direkten Einfluss haben.

---

#### 4.4.5. Thermische Eigenschaften

Um das thermische Verhalten der hergestellten DPA-MIF-Derivate in Abhängigkeit ihres Substitutionsmusters zu bestimmen und ihre Eignung für die Prozessierung und Anwendung in organischen Licht-emittierenden Dioden zu ermitteln, wurden thermogravimetrische (TGA) und differenzkalorimetrische (DSC) Untersuchungen unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Zum Vergleich der thermischen Stabilität der unterschiedlichen Derivate wurde hierbei die Zersetzungstemperatur  $T_d^{95}$  ermittelt, welche einem degradationsbedingten, relativen Massenverlust von 5 wt% entspricht. Hierbei ist zu betonen, dass die Verwendung dieses Wertes lediglich der Orientierung dienen sollte, da eine Fragmentierung der unterschiedlichen Derivate in Bezug auf ihre unterschiedlichen Molekulargewichte einen erheblichen Einfluss auf die Größe des Parameters haben kann. Neben der Bestimmung ihrer thermischen Stabilität wurden die Verbindungen auf ihre morphologische Stabilität und ihre Glasübergangstemperaturen untersucht, welche einen weiteren wichtigen Parameter bei der Auftragung und Vernetzung dünner Filme darstellen. Eine Zusammenfassung der ermittelten Daten ist in Abbildung 4.4.9 aufgeführt.

Im Rahmen der durchgeführten thermogravimetrischen Messungen zeigte das unfunktionalisierte DPA-MIF Referenzmaterial **182a** bereits ab 100°C ein deutliches Degradationsverhalten, welches auf die Thermolabilität der zentralangebrachten, geminalen *n*-Butylketten-Substituenten zurückgeführt wurde (Abbildung 4.4.8). Im Temperaturbereich von 150°C bis 350°C zeigten sich hingegen keine weiteren Zersetzungssignale, was auf die hohe thermische Stabilität des DPA-MIF-Grundkörpers schließen lässt.

Es zeigte sich, dass längerkettige geminale Substituenten wie die butyl-, pentyl- und hexylgebundenen Oxetane zu einer besseren Thermostabilität der jeweiligen Derivate führen. Die entsprechenden Verbindungen **182b-d** zeigten im gesamten Messbereich kein Auftreten von expliziten Degradationsereignissen. Alle geminal-funktionalisierten Derivate **182b-d** zeichnen sich durch ihre hohen Zersetzungstemperaturen  $T_d^{95}$  von über 350°C aus.

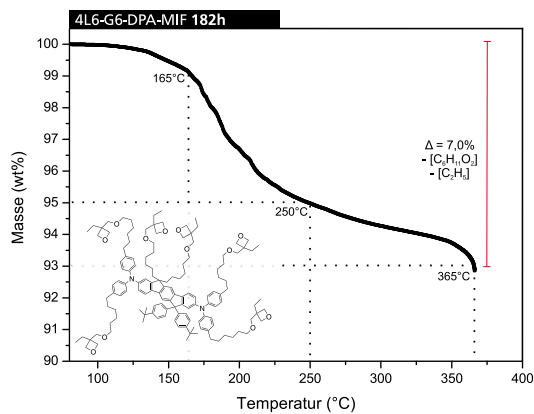
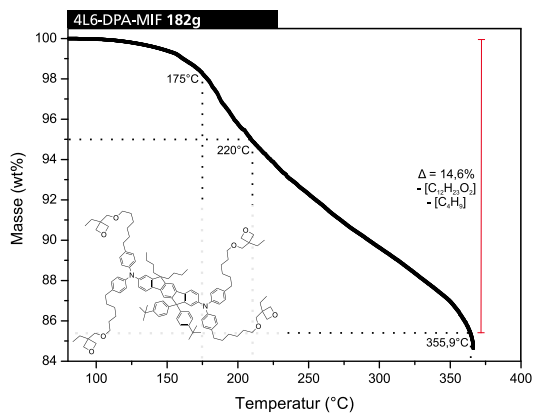
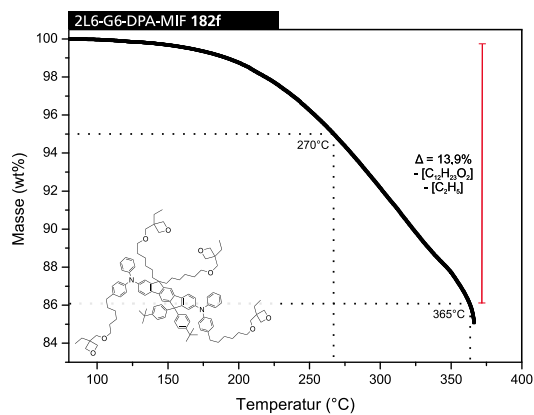
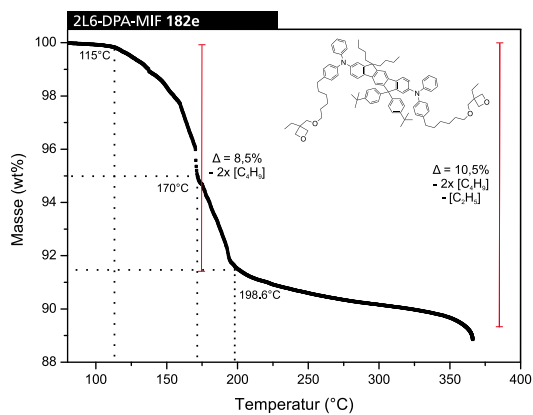
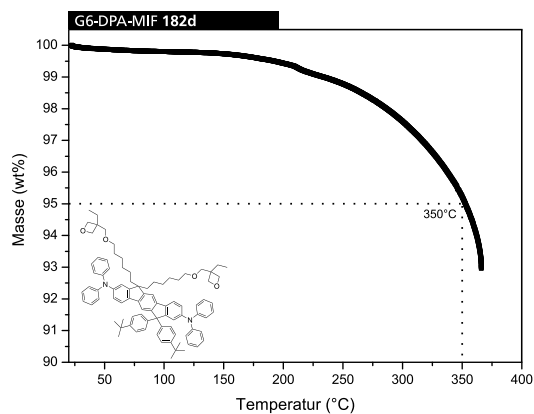
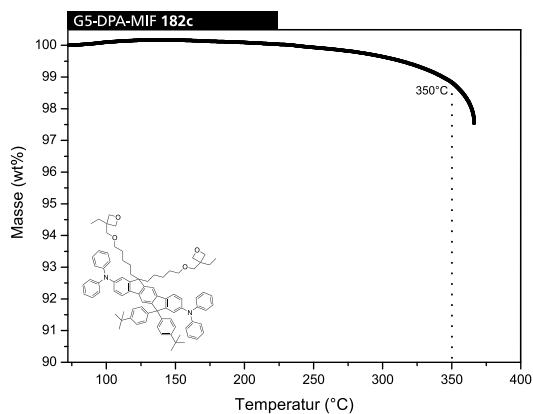
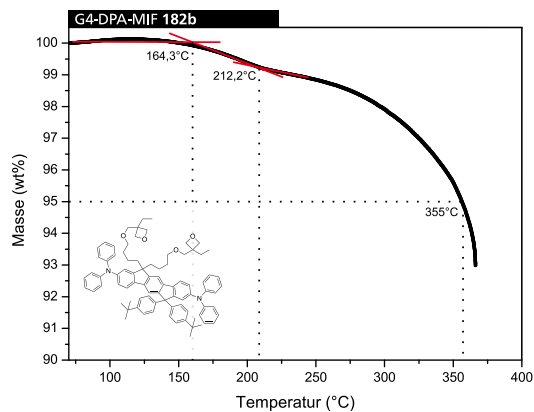
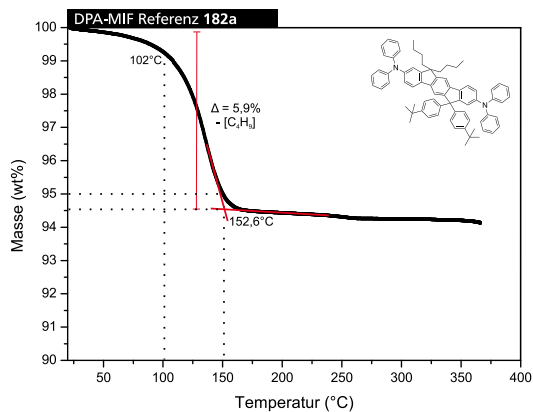


Abbildung 4.4.8: Thermogravimetrische Untersuchung der hergestellten DPA-MIF Derivate **182** (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 10 K/min).

---

Die thermische Instabilität der geminalen Butyl-Substituenten ließ sich ebenfalls bei den lateral oxetanfunktionalisierten Derivaten 2L6-DPA-MIF **182e** und 4L6-DPA-MIF **182g** beobachten. Hierbei zeigten die entsprechenden Derivate im Temperaturbereich bis 200°C Degradationsprozesse, welche auf die thermisch induzierte Abspaltung der Butylketten schließen lässt. Darüber hinaus ließen sich bis zu einer Temperatur von 350°C ebenfalls Anzeichen der Thermolabilität der lateralen Oxetan-Funktionen ausmachen. Hierbei konnte im Fall des zweifach funktionalisierten Derivat 2L6-DPA-MIF **182e** ein Massenverlust von weiteren 2 wt% beobachtet werden, welcher dem terminalen Ethylfragment der Oxetan-Komponenten zugeordnet wurde. Das vierfach funktionalisierte Derivat 4L6-DPA-MIF **182g** zeigte hingegen bis zu einer Temperatur von 350°C den Verlust von 14,6 wt% seiner Ausgangsmasse, was auf die Abspaltung eines Butylfragments, sowie einer lateralen Hexylketten-gebundenen Oxetan-Funktion zurückgeführt wurde.

Im Gegensatz zu den geminal butylsubstituierten Derivaten konnten für das 2L6-G6-DPA-MIF **182f** keine definierten Zersetzungsprozesse beobachtet werden. Der gesamte Massenverlust von 13,9 wt% bis zu einer Temperatur von 365°C lässt jedoch auf die Abspaltung einer hexyl-substituierten Oxetankette, sowie eines weiteren Ethylfragments schließen. Auf Grund seines höheren Molekulargewichts wirkt sich die Abspaltung dieses Fragments geringer auf die ermittelte Zersetzungstemperatur  $T_d^{95}$  (270°C) aus, als bei dem zweifach funktionalisierten Derivat 2L6-DPA-MIF **182e** (170°C). Der Vergleich zum vierfach lateral funktionalisierten Derivat 4L6-DPA-MIF **182g** ( $T_d^{95} = 220^\circ\text{C}$ ) lässt jedoch auf eine überlegene Thermostabilität des 2L6-G6-Substitutionsmusters schließen.

Die Thermolabilität der Alkylketten-gebundenen Oxetansubstitution ließ sich auch im Falle des hochsubstituierten 4L6-G6-DPA-MIFs **182h** beobachten. Die Verbindung zeigte im Temperaturbereich bis 350°C ein komplexes Zersetzungsbild, welches auf Grund des Massenverlusts von 7 wt% auf die Abspaltung eines Oxetanalkohol-Fragments [ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$ ], sowie einer Ethylgruppe schließen lässt.

Anhand der thermogravimetrischen Untersuchung zeigt sich somit, dass die geminale Substitution der DPA-MIFs mit hexylsubstituierten Oxetanketten gegenüber der lateralen Funktionalisierung zu bevorzugen ist. Im Besonderen sollte in Hinblick auf die Thermostabilität der Materialien auf eine zentrale Anbringung von Butylketten verzichtet werden.

Für die Ermittlung geeigneter Verarbeitungsbedingungen ist die Höhe der Glasübergangstemperatur der Materialien von großer Bedeutung. Die Ergebnisse der



differenzkalorimetrischen Messungen der unterschiedlichen DPA-MIF-Derivate folgen hierbei einem klaren Trend (Abbildung 4.4.9).

Im Falle der geminalen Funktionalisierung der Derivate **182b-d** ist eine Zunahme der Glasübergangstemperaturen mit abnehmender Länge der angebrachten Alkylketten zu beobachten. Während die zentralfunktionalisierten Derivate dabei Glasübergangstemperaturen im Bereich von 70°C bis 100°C aufweisen, wirkt sich die laterale Anbringung der Alkylketten-gebundenen Oxetane erheblich aus. Die Thermogramme des zweifach lateral funktionalisierten Derivats 2L6-DPA-MIFs **182e**, sowie der zweifach lateral und geminal funktionalisierten Verbindung 2L6-G6-DPA-MIFs **182f** zeigen Glasübergänge bei Temperaturen von 38°C und 36°C. Es ist somit zu erkennen, dass die geminale Substitution gegenüber der lateralen Anbringung von Alkylketten-gebundenen Oxetanen eine untergeordnete Rolle in Bezug auf die intermolekularen Wechselwirkungen aufweist.

Die Anbringung von vier lateralen, Alkylketten-gebundenen Oxetanen führt hingegen zu einer weiteren deutlichen Erniedrigung der Glasübergangstemperaturen. Während das vierfach funktionalisierte Derivat 4L6-DPA-MIF **182g** eine Glasübergangstemperatur von 18°C aufweist, konnte diese für das sechsfach funktionalisierte Derivat 4L6-G6-DPA-MIF **182h** auf 15°C bestimmt werden. Die vierfach lateral substituierten Derivate **182g** und **182h** zeigen somit Glasübergangstemperaturen, welche unterhalb von 25°C liegen und sich somit aus Sicht ihres thermischen Verhaltens besonders für die Herstellung homogener, vernetzter Filme eignen.<sup>[258, 259]</sup>

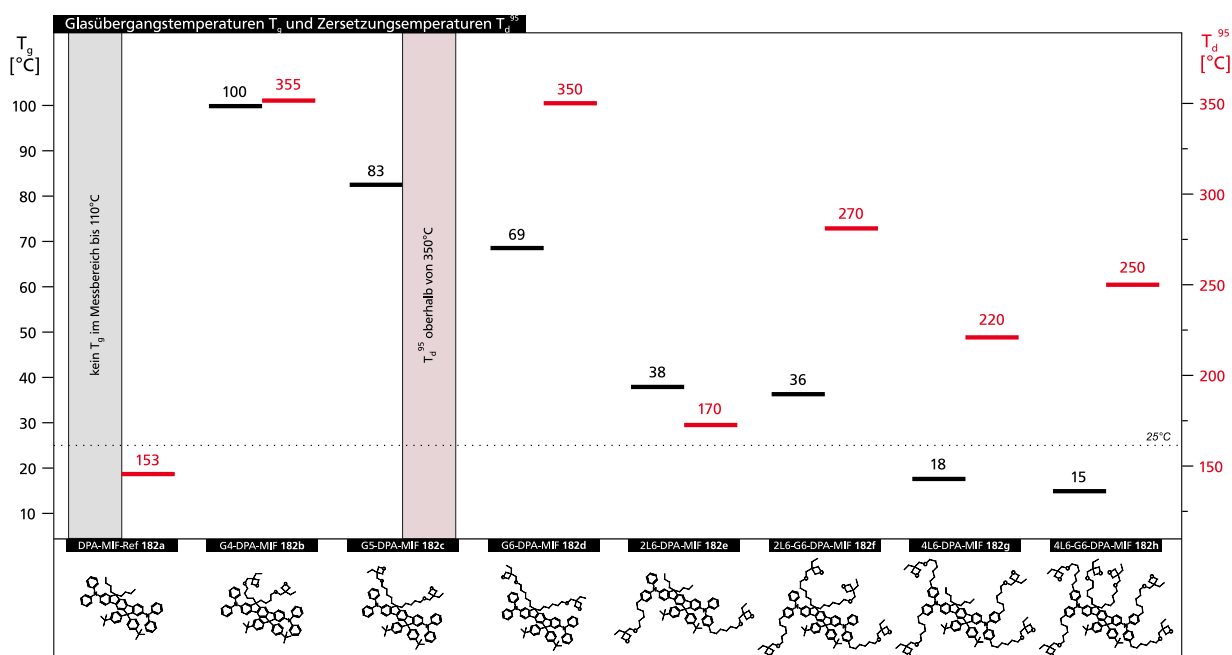


Abbildung 4.4.9: Gegenüberstellung der Glasübergangs- und Zersetzungstemperaturen  $T_g$  und  $T_d^{95}$  der hergestellten DPA-MIF Derivate **182** (DSC und TGA unter  $N_2$ -Atmosphäre mit 10 K/min,  $T_d^{95}$  entspricht der Temperatur bei 5%igem Massenverlust).

Anhand der erhaltenen Ergebnisse der beiden thermischen Untersuchungsmethoden zeigt sich, dass für die Entwicklung vernetzbarer Materialien ein Kompromiss aus thermischer Stabilität und der Höhe der Glasübergangstemperatur getroffen werden muss. Es ergibt sich hierbei, dass die Verbindung des G6-DPA-MIFs **182c** eine hohe thermische Belastbarkeit mit einer attraktiven Glasübergangstemperatur verbindet. Letztere kann durch die laterale Anbringung von Alkylketten bis zu Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur abgesenkt werden. Diesbezüglich zeigte das hochsubstituierte Derivat 4L6-G6-DPA-MIF **182h** einen Glasübergang bei einer niedrigen Temperatur von 15°C und verfügt darüber hinaus über eine gute thermische Belastbarkeit. Die genannten Derivate stellen somit interessante Moleküle dar, welche im Rahmen der hergestellten Reihe eine besondere Beachtung verdienen.

#### 4.4.6. Vernetzungsverhalten

##### Vernetzungsversuche unter Laboratmosphäre

Um das allgemeine Vernetzungsverhalten der hergestellten DPA-MIFs zu überprüfen, wurden zunächst einführende Versuche unter Laboratmosphäre durchgeführt. Auf Grund der Empfindlichkeit der Photosäure-initiierten CROP gegenüber Luftfeuchtigkeit und Atmosphärensauerstoff, wurden die Experimente unter Verwendung von sehr hohen Konzentrationen der Photosäure durchgeführt. Die Filme der unterschiedlichen Derivate wurden durch das Aufschleudern eines gelösten Gemischs des jeweiligen Funktionsmaterials mit der Photosäure auf Glassubstrate hergestellt, welche anschließend für 30 Sekunden mit UV-Licht (254 nm und 310 nm) bestrahlt wurden. Daraufhin wurden die Filme auf einer Heizplatte für 2 Minuten auf 110°C erhitzt und die Lösungsmittelbeständigkeit entsprechend der Methodik aus Kapitel 4.3.10 mittels UV(vis)-Spektroskopie überprüft (Tabelle 4.4.3).

Tabelle 4.4.3: Ermittlung der Lösungsmittelbeständigkeit der DPA-MIFs **182b-h** unter Verwendung von 50 wt% der Photosäure OPPI unter Labor-Atmosphäre ([a] Bestimmung der Lösungsmittelresistenz durch Vergleich der UV(vis)-Intensitäten vor und nach dem Spülen der vernetzten Filme mit Toluol).

| Verbindung                 | Lösungsmittel-Resistenz <sup>[a]</sup> [%] |
|----------------------------|--------------------------------------------|
| G4-DPA-MIF <b>182b</b>     | 90                                         |
| G5-DPA-MIF <b>182c</b>     | 53                                         |
| G6-DPA-MIF <b>182d</b>     | 98                                         |
| 2L6-DPA-MIF <b>182e</b>    | 96                                         |
| 2L6-G6-DPA-MIF <b>182f</b> | 95                                         |
| 4L6-DPA-MIF <b>182g</b>    | 51                                         |
| 4L6-G6-DPA-MIF <b>182h</b> | 68                                         |

Es zeigte sich, dass sich alle hergestellten Verbindungen vernetzen lassen. Anhand der bestimmten Lösungsmittelbeständigkeit der Filme konnte jedoch kein eindeutiger Trend innerhalb der Molekülreihe beobachtet werden.

Anschließend wurde die Oberflächentopographie der hergestellten Filme mittels Rasterkraft- und optischer Mikroskopie untersucht (Abbildung 4.4.10). Auch wenn durch den Einsatz der sehr großen Photosäuremenge eine Beeinflussung der Filmmorphologie wahrscheinlich ist, so lassen sich die Filme der Reihe dennoch untereinander vergleichen. Es konnte beobachtet werden, dass die Filme mit zunehmender Anzahl an vernetzbaren Gruppen pro Molekül zunehmend unregelmäßigere Oberflächen ausbilden. Darüber hinaus konnte unter der Verwendung des sechsfach funktionalisierten Derivats 4L6-G6-DPA-MIF **182h** die Ausbildung von Rissen innerhalb der Filme beobachtet werden.

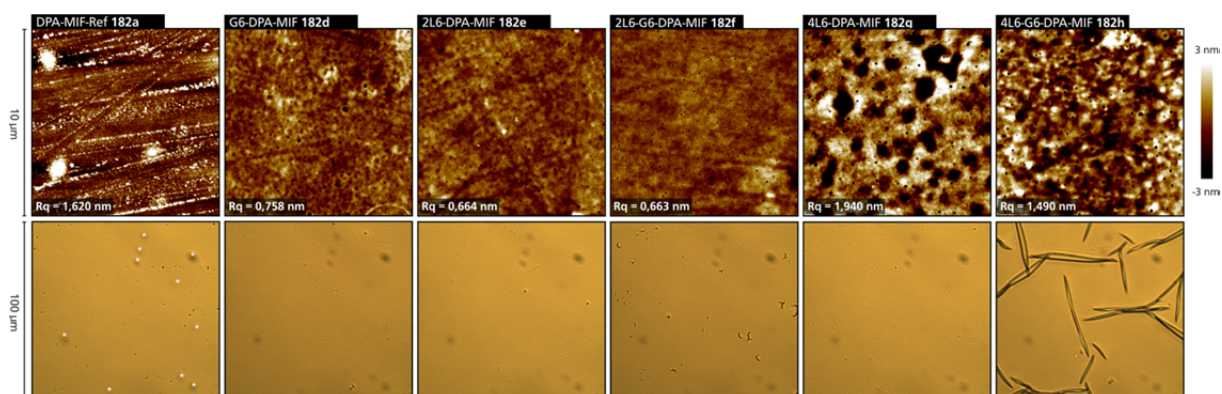


Abbildung 4.4.10: Topographien vernetzter DPA-MIF-Filme unter Verwendung von 50 wt% der Photosäure OPPI (auf Glasträgern, oben: AFM-Aufnahmen  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  im kontaktfreien Modus; unten: optische Mikroskopie  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  mit optischen Artefakten, welche ausschließlich im linken Bild weiß markiert sind, jedoch in jedem weiteren Bild zu finden sind).

Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, dass die Anzahl der Vernetzungspunkte im Film, beziehungsweise die theoretische Maschenweite des entstehenden Netzwerks, einen Effekt auf die Qualität der resultierenden Filme haben kann. Hierbei konnte anhand der erzielten Ergebnisse nicht geklärt werden, ob es sich bei den beobachteten Phänomenen um Dilatationseffekte handelt, welche auf die Polymerisationsreaktion der Oxetanfunktionen zurückzuführen sind, oder ob es auf Grund der theoretisch hohen Vernetzungsdichte der Filme und im Rahmen der verwendeten Verarbeitungsbedingungen zu thermischem Stress und zur Rissbildung der Filme gekommen ist.

Um die hergestellten Verbindungen in den Funktionsschichten von elektrischen Bauteilen verwenden zu können, wurden im Folgenden in Kooperation mit J. PASCHEK im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) optimierte Vernetzungsbedingungen unter Schutzgasatmosphäre ermittelt. Ziel war es die benötigte Menge der Photosäure OPPI zu minimieren.

---

## Vernetzungsversuche unter Schutzgas-Atmosphäre

Bei der Bestimmung optimaler Vernetzungsbedingungen der „PIX“ (engl. *photoacid-initiated crosslinking*) handelt es sich um eine komplexe Aufgabenstellung. Das Ziel ist es unlösliche Filme der vernetzten Materialien zu erhalten und hierbei so wenig Photosäure wie möglich einsetzen zu müssen. Wie in Kapitel 2.3.3.2. beschrieben, führt der Zerfall der Photosäure im Rahmen der Polymerisationsinitiierung zum Verbleib von Ladungen im Film, welche die Emission der Materialien beeinflussen können und ggf. eine thermische Nachbehandlung erfordern.<sup>[198]</sup> In Abhängigkeit des jeweiligen Materials sollten jedoch während der Vernetzung keine zu hohen Temperaturen verwendet werden, da diese zur Materialzersetzung führen können. Gegenseitlicher Weise erfordern Vernetzungsreaktionen jedoch erhöhte Temperaturen, da es im Verlauf der Polymerisation zu Vergelungs- und Verglasungseffekten kommen kann, welche die Reaktion einschränken.<sup>[260]</sup>

Entscheidend ist somit die Mobilität der funktionellen Gruppen im vernetzenden Film, welche mit der Größe der Glasübergangstemperatur korreliert werden kann. In diesem Zusammenhang zeigte sich beim Vergleich der Vernetzung der vierfach funktionalisierten Derivate 4L6-DPA-MIF **182h** und 2L6-G6-DPA-MIF **182f**, dass die Verbindung **182h**, welche eine geringere Glasübergangstemperatur aufweist, unter identischen Bedingungen zu Filmen mit einer höheren Lösungsmittelbeständigkeit führte (Tabelle 4.4.4). Der Vergleich der zweifach funktionalisierten Derivate G6-DPA-MIF **182d** und 2L6-DPA-MIF **182e** konnte nicht erfolgen, da unter den aufgeführten Bedingungen keine lösungsmittelbeständigen Filme des Derivats 2L6-DPA-MIF **182e** erhalten werden konnten.

Einen weiteren wichtigen Parameter stellt die Anzahl an vernetzbaren Funktionen pro Molekül dar, welche einen großen Einfluss auf das Netzwerkbildungsverhalten haben können.<sup>[260]</sup> Hierbei zeigte sich im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen, dass die benötigte Menge des Initiators mit zunehmender Anzahl an verfügbaren Oxetanen im Film abnimmt. Der Grund hierfür könnte in der erhöhten Dichte reaktiver Stellen und in der somit gesteigerten Wahrscheinlichkeit der erfolgreichen Reaktion der vernetzbaren Einheiten liegen. Somit sind weniger Initiierungspunkte der Kettenwachstumsreaktion im Film nötig.

Eine Zusammenfassung der ermittelten Vernetzungsbedingungen ist in Tabelle 4.4.4 gegeben.

Tabelle 4.4.4: Ermittlung geeigneter Vernetzungsbedingungen der DPA-MIFs **182** unter Verwendung der Photosäure OPPI (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, [a] Bestimmung der Lösungsmittelresistenz durch profilometrische Messung der absoluten Schichtdicke vor und nach dem Spülen der Filme nach der Vernetzung).

| Verbindung                 | T <sub>g</sub> [°C] | OPPI   | Bedingung    | Lösungsmittel-Resistenz <sup>[a]</sup> [%] |
|----------------------------|---------------------|--------|--------------|--------------------------------------------|
| G6-DPA-MIF <b>182d</b>     | 69                  | 2 mol% | 5 min, 130°C | 0                                          |
|                            |                     | 2 mol% | 5 min, 150°C | 16                                         |
|                            |                     | 4 mol% | 5 min, 150°C | 100                                        |
| 2L6-DPA-MIF <b>182e</b>    | 38                  | 2 mol% | 5 min, 100°C | 0                                          |
|                            |                     | 2 mol% | 5 min, 130°C | 0                                          |
|                            |                     | 4 mol% | 5 min, 150°C | 0                                          |
| 4L6-DPA-MIF <b>182g</b>    | 18                  | 2 mol% | 5 min, 130°C | 93                                         |
|                            |                     | 3 mol% | 5 min, 130°C | 100                                        |
| 2L6-G6-DPA-MIF <b>182f</b> | 36                  | 2 mol% | 5 min, 130°C | 79                                         |
|                            |                     | 3 mol% | 5 min, 130°C | 77                                         |
|                            |                     | 4 mol% | 5 min, 130°C | 88                                         |
| 4L6-G6-DPA-MIF <b>182h</b> | 15                  | 2 mol% | 5 min, 150°C | 100                                        |

Es ist somit gelungen, Bedingungen zur Vollvernetzung der Materialien G6-DPA-MIF **182d**, 4L6-DPA-MIF **182g** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h** im Film zu ermitteln. In Hinblick auf die interessanten thermischen Eigenschaften der Verbindungen G6-DPA-MIF **182d** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h**, sowie unter dem Gesichtspunkt den Einfluss der Anzahl der vernetzbaren Funktionen auf das Bauteilverhalten zu untersuchen, wurden diese beiden Derivate für eine Anwendung in OLEDs ausgewählt.

---

#### 4.4.7. Anwendung von DPA-MIFs in mehrschichtigen OLEDs

Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen, sollte die Anwendung der unterschiedlich vernetzbaren DPA-MIFs **182** als Funktionsmaterialien in mehrschichtigen OLEDs überprüft werden. Die Herstellung der Dioden erfolgte in Kooperation mit J. PASCHEK im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln). Hierbei wurden die Derivate G6-DPA-MIF **182d** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h** ausgewählt um den Einfluss des Vernetzungsvermögens auf die Eigenschaften der resultierenden Bauteile zu untersuchen. Die unterschiedlich stark vernetzbaren Materialien wurden hierzu in den Emissionsschichten mehrlagiger OLED-Architekturen eingesetzt und das resultierende Bauteilverhalten miteinander verglichen. Um den Einfluss der Vernetzung auf die Ladungstransporteigenschaften zu untersuchen, fanden die Materialien darüber hinaus ihre Anwendung in den Lochtransportmaterialien standardisierter OLED-Schichtstapel. Hierbei erfolgte eine Referenzierung gegen die etablierten, vernetzbaren Lochtransportmaterialien OTPD **133** und QUPD **136** aus dem Arbeitskreis MEERHOLZ.<sup>[200]</sup>

##### 4.4.7.1. Anwendung von DPA-MIFs als Emittermaterialien

Die Anwendung der ausgewählten DPA-MIF-Derivate **182d** und **182h** als Emittermaterialien in flüssigphasenprozessierten, mehrschichtigen OLEDs erfolgte unter Verwendung verschiedener Konfigurationsvarianten, welche auf einer PEDOT:PSS-beschichteten ITO-Anode und einer vernetzten Elektronentransportschicht (engl. *hole transport layer*, HTL) des Materials QUPD basierten (Abbildung 4.4.11). Auf Grund der Vernetzbarkeit der DPA-MIF Derivate **182d** und **182h** war es möglich OLED-Schichtstapel aufzubauen, in welchen auf die vernetzte Emitterschicht (engl. *emitting layer*, EML) eine weitere Funktionsschicht (engl. *electron transport layer*, ETL) des Elektronentransportmaterials TPBi **8** aufgetragen werden konnte. Um den Einfluss von Ladungstransport- und -injektionslimitationen auf die Eigenschaften der Dioden nachzugehen, wurden hierbei zwei Bauteilkonfigurationen hergestellt, welche sich in den Schichtdicken der Emitterschicht unterschieden.

Zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Bauteileigenschaften, wurde in zwei weiteren Konfigurationsvarianten auf die Verwendung einer zusätzlichen Elektronentransportschicht verzichtet. Die Materialien wurden hierbei auf die Schicht des Lochtransportmaterials QUPD **136** aufgebracht und in ihrem vernetzten und unernetzten Zustand eingesetzt. Als Kathodenmaterial wurde für alle Bauteilkonfigurationen Aluminium verwendet, welches auf eine dünne Elektroneninjectionsschicht aus Cäsiumfluorid aufgedampft wurde. Eine besondere Schwierigkeit ergab sich hierbei durch die hohe LUMO-Energielage des Emittermaterials. Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde eine entstehende Energiebarriere akzeptiert.

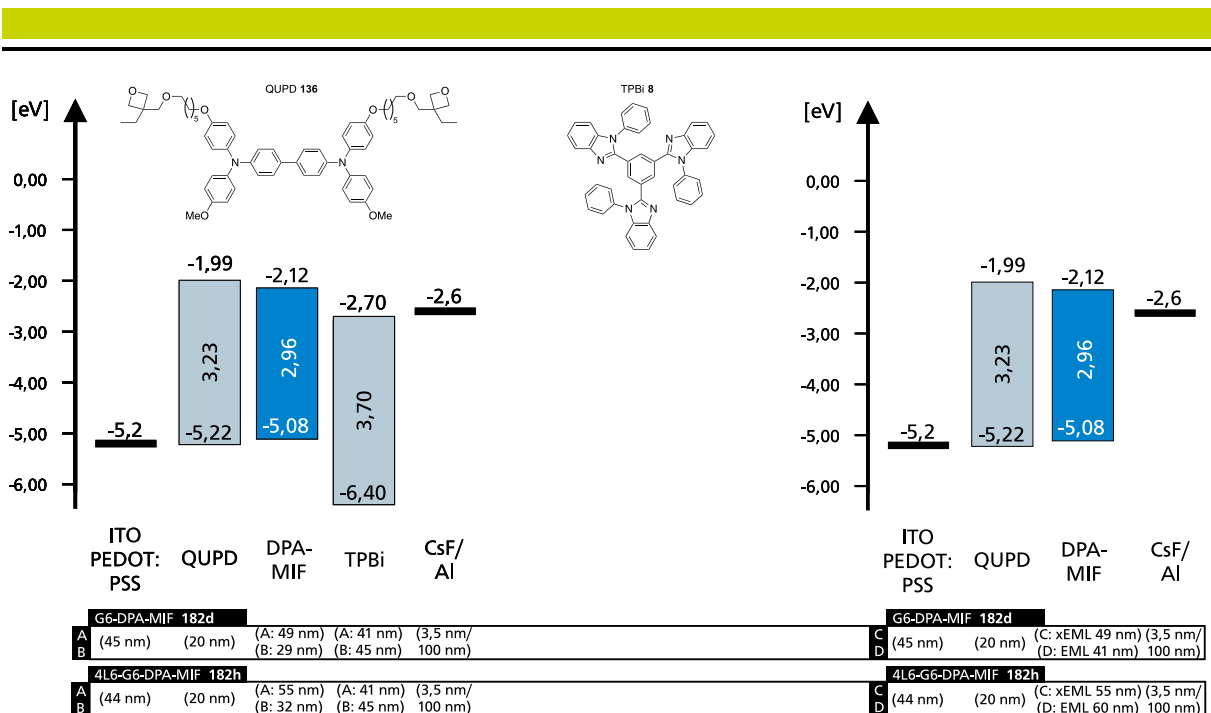


Abbildung 4.4.11: Schematischer Mehrschichtaufbau der hergestellten Dioden unter Verwendung von G6-DPA-MIF **182d** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h** als EML.

Der Vergleich der Bauteile der beiden Derivate G6-DPA-MIF **182d** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h** zeigt, dass die Einschaltspannungen der Leuchtdioden allgemein mit dem Vernetzungsvermögen der Materialien zunehmen (Abbildung 4.4.12). Hierbei erfordern die Bauteilvarianten **B** der beiden Materialien, unter Verwendung der dünneren EML- sowie unter Einsatz einer zusätzlichen ETL-Schicht, grundsätzlich geringere Einschaltspannungen als die Konfigurationen **A** der dickeren Emitterschichten.

Es kann beobachtet werden, dass das zweifach funktionalisierte Derivat **182d** im unvernetzten Zustand der Konfigurationen **D** eine etwas höhere Einschaltspannung als das sechsfach vernetzbare Derivat **182h** aufweist. Beide Derivate **182d** und **182h** benötigen in den unvernetzten Bauteilkonfigurationen **D** ähnliche Betriebsspannungen von 4,14 V/4,27 V (G6-DPA-MIF **182d** / 4L6-G6-DPA-MIF **182h**) und 5,99 V/5,81 V (G6-DPA-MIF **182d** / 4L6-G6-DPA-MIF **182h**) um die Stromdichten von 10 mA/cm<sup>2</sup> und 100 mA/cm<sup>2</sup> zu erzeugen, was auf die ähnlichen elektronischen Eigenschaften der Derivate zurückzuführen ist und den geringen Einfluss der Alkylkettensubstitution bestätigt.

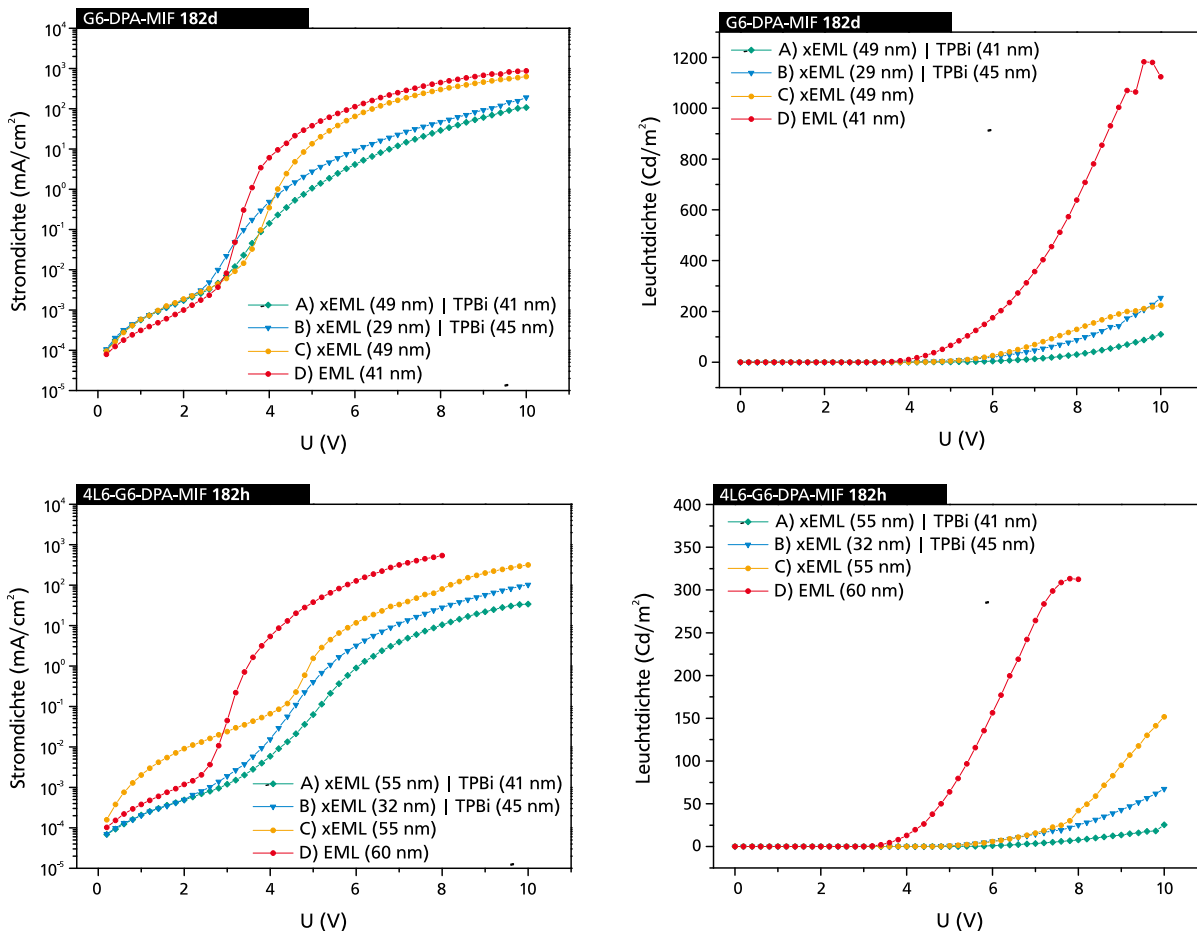


Abbildung 4.4.12: Strom-Spannung-Leuchtdichte-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung des G6-DPA-MIFs **182d** und 4L6-G6-DPA-MIFs **182h** als Emittiermaterial.

Verglichen mit dem Verhalten der unvernetzten Materialien, sind die Unterschiede der vernetzten Materialien in den Bauteilen der Konfiguration **C** recht groß. Um eine Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> zu erzielen, benötigt das zweifach vernetzbare Derivat **182d** eine Betriebsspannung von 4,86 V, wohingegen das sechsfach vernetzte Derivat **182h** hierfür eine Betriebsspannung von 6,12 V erfordert. Für Stromdichten von 100 mA/cm<sup>2</sup> benötigt das Derivat G6-DPA-MIF **182d** eine Betriebsspannung von 6,40 V, das Derivat 4L6-G6-DPA-MIF **182h** hingegen 8,64 V. Dieser Trend setzt sich bei den ETL-basierten Bauteilen der Konfigurationsvarianten **A** und **B** weiter fort.

Die Verwendung des Derivats G6-DPA-MIF **182d** in den hergestellten Dioden führt allgemein zu höheren Leuchtdichten, als es bei den Dioden der Derivate 4L6-G6-DPA-MIF **182h** unter den gleichen Stromdichten der Fall ist. Der Vergleich der betriebsspannungsabhängigen Elektrolumineszenzspektren der beiden Derivate lässt ein ähnliches Verhalten beobachten (Abbildung 4.4.13).



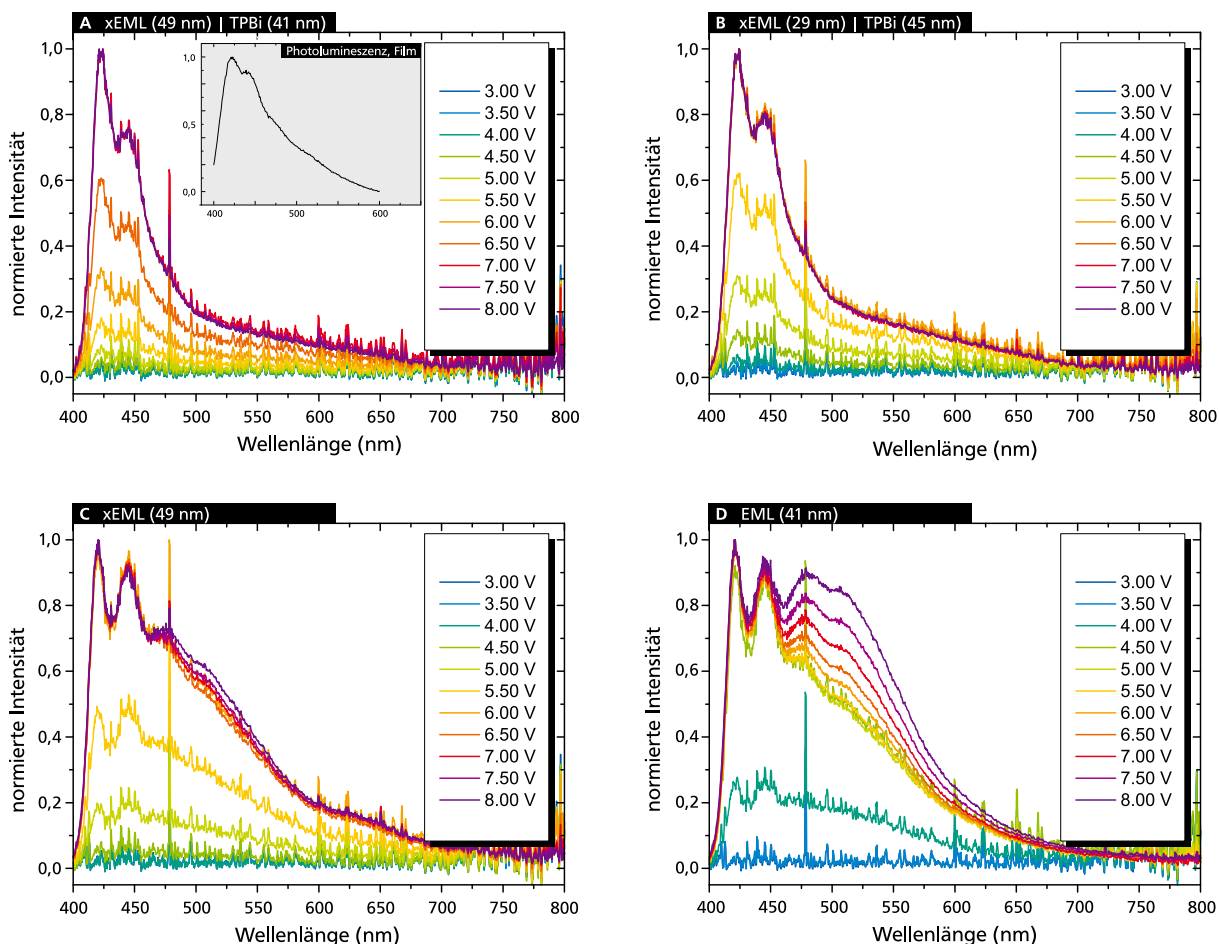


Abbildung 4.4.13: Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung des G6-DPA-MIFs **182d** als Emittiermaterial (Insert: normierte Photolumineszenz im unvernetzten Film).

Während die Bauteilkonfigurationen **A** und **B** unter Verwendung einer zusätzlichen ETL-Schicht jeweils zur stabilen Emission im blauen Spektralbereich führen, welche die niederenergetischen Emissionskomponenten der Photolumineszenzspektren nicht abbilden, enthalten die Elektrolumineszenzspektren der Bauteilvarianten **C** und **D** der beiden Derivate zusätzliche Komponenten bei etwa 480 nm und 510 nm. Der Ursprung dieser Emissionsbanden kann, analog zu den hergestellten PMIFs (Kapitel 4.3.11) und in Anlehnung an die Beobachtungen, welche bei Polyfluorenen gemacht wurden, auf eine Defektbildung zurückgeführt werden, welche in unmittelbarer Nähe zu Metallkathoden aus Ca oder Al verursacht wird.<sup>[240]</sup> Der Einsatz einer zusätzlichen ETL in den Dioden der Konfigurationen **A** und **B** führt demnach zwar zu schlechteren elektrischen Eigenschaften, wirkt jedoch in Bezug auf die zusätzliche Defektemission schützend. Neben der genannten Defektemissionsbande lassen sich bei den Bauteilen des vernetzten 4L6-G6-DPA-MIFs **182h** weitere Emissionsbanden bei 640 nm beobachten, welche bei den Dioden der Verbindung G6-DPA-MIF **182d** nur sehr gering ausgeprägt sind (Abbildung 4.4.14). Der Ursprung dieser Emissionsbanden ist nicht bekannt.

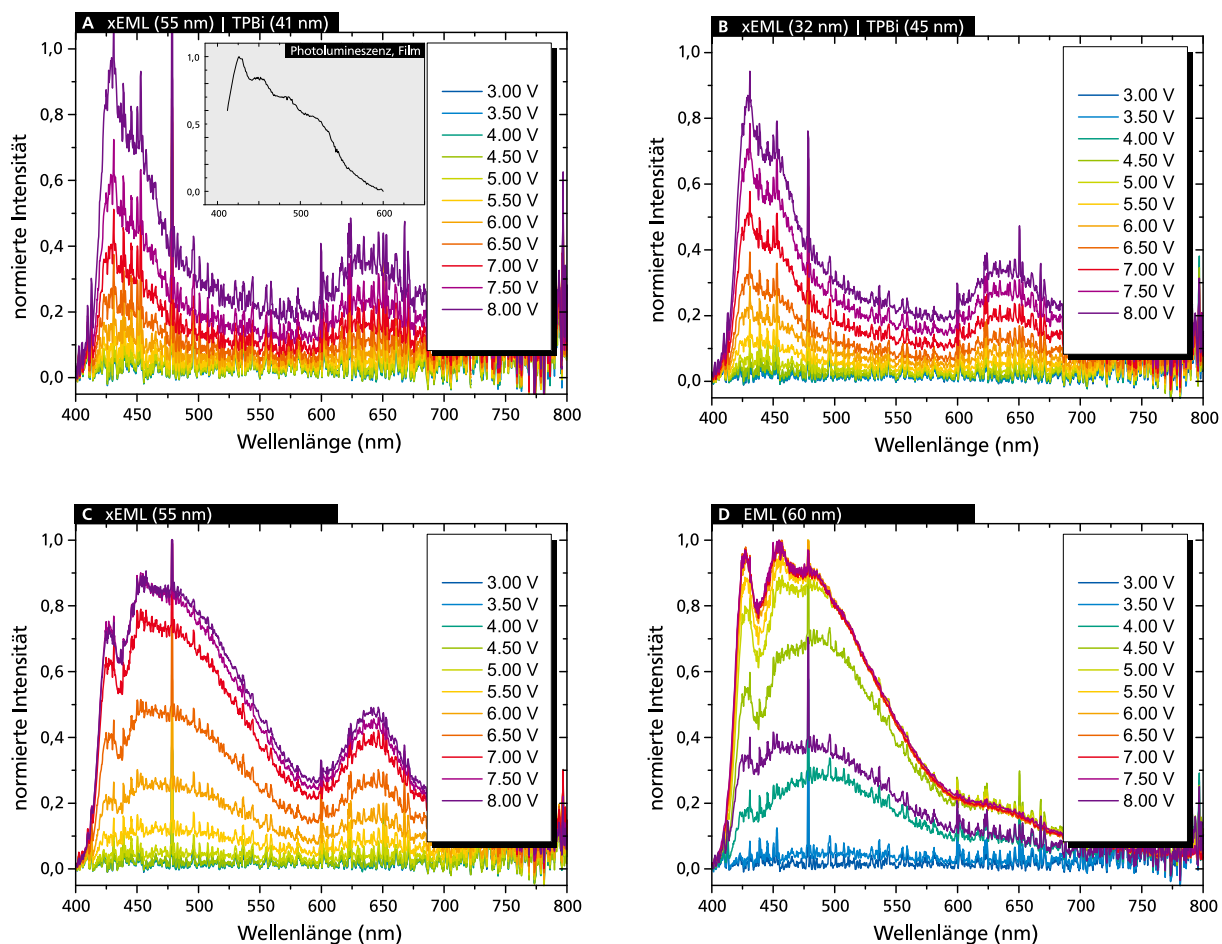


Abbildung 4.4.14: Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung des 4L6-G6-DPA-MIFs **182h** als Emittiermaterial (Insert: normierte Photolumineszenz im unvernetzten Film)..

Anhand der erzielten Ergebnisse wird ersichtlich, dass mit der Einführung der Arylaminsubstituenten die niederenergetische Emission von Ketodefekten unterbunden werden konnte und somit die verfolgte Strategie erfolgreich war. Auch wenn die Helligkeit und Effizienz der hergestellten Bauteile auf Grund ihrer geringen internen Quantenausbeute nicht hoch war, so konnte mit den ETL-basierten Bauteilen des Derivats G6-DPA-MIF **182d** dennoch eine stabile, defektfreie Emission im blauen Spektralbereich ermöglicht werden. Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung der Emission ist der Einsatz von ausgewählten Akzeptormotiven. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in Kapitel 4.5 vorgestellt.

Eine Zusammenfassung der erzielten OLED-Kennwerte der DPA-MIF-Emitter ist in Tabelle 4.4.5 aufgeführt. Hierbei ist zu betonen, dass sich auf Grund der Farbveränderung der Emission lediglich eine schlechte Vergleichbarkeit der Dioden ergibt.

Tabelle 4.4.5: Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung G6-DPA-MIF **182d** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h** als Emittermaterialien ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/QUPD(20nm)/ Konfigurationsvariante/CsF(3,5nm)/ Al(100nm)), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m<sup>2</sup>, die Farben der Tabelle entsprechen der jeweiligen Bauteilkonfiguration).

| Bauteil <sup>[a]</sup>                    | U <sub>on</sub><br>[V]<br>[b] | EL <sub>max</sub><br>[nm] | L <sub>max</sub><br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>(U@<br>Lmax) | LE<br>[cd/A]<br>@100<br>cd/m <sup>2</sup> | PE<br>[lm/W]<br>@100<br>cd/m <sup>2</sup> | U [V]                             |                                    |                                   |                                    | CIE @<br>8V     |
|-------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|
|                                           |                               |                           |                                                          |                                           |                                           | @<br>10<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>cd/<br>m <sup>2</sup> | @<br>1000<br>cd/<br>m <sup>2</sup> |                 |
| xG6-DPA-MIF<br>(49nm)/<br>TPBi(41nm)      | 5,0                           | 423                       | 112<br>(10 V)                                            | 0,09                                      | 0,03                                      | 6,84                              | 9,62                               | 9,77                              | -                                  | (0,21,<br>0,16) |
| xG6-DPA-MIF<br>(29nm)/<br>TPBi(45nm)      | 4,1                           | 423                       | 210<br>(10 V)                                            | 0,18                                      | 0,07                                      | 6,32                              | 9,12                               | 8,61                              | -                                  | (0,21,<br>0,17) |
| xG6-DPA-MIF<br>(49nm)                     | 4,4                           | 421                       | 224<br>(10 V)                                            | 0,04                                      | 0,02                                      | 4,86                              | 6,40                               | 7,53                              | -                                  | (0,22,<br>0,25) |
| G6-DPA-MIF<br>(41nm)                      | 3,6                           | 421                       | 1183<br>(9,6 V)                                          | 0,17                                      | 0,1                                       | 4,14                              | 5,99                               | 5,44                              | 9,59                               | (0,23,<br>0,29) |
| x4L6-G6-DPA-<br>MIF (55nm)/<br>TPBi(41nm) | 5,96                          | 431                       | 25<br>(10 V)                                             | -                                         | -                                         | 7,96                              | -                                  | -                                 | -                                  | (0,27,<br>0,21) |
| x4L6-G6-DPA-<br>MIF (32nm)/<br>TPBi(45nm) | 5,1                           | 429                       | 67<br>(10 V)                                             | 0,06                                      | 0,02                                      | 6,97                              | 10,16                              | 11,3                              | -                                  | (0,27,<br>0,22) |
| x4L6-G6-DPA-<br>MIF (55nm)                | 5,15                          | 454                       | 152<br>(10 V)                                            | 0,05                                      | 0,02                                      | 6,12                              | 8,64                               | 9,92                              | -                                  | (0,26,<br>0,29) |
| 4L6-G6-DPA-<br>MIF (60nm)                 | 3,28                          | 456                       | 313<br>(7,8 V)                                           | 0,15                                      | 0,1                                       | 4,27                              | 5,81                               | 5,46                              | -                                  | (0,24,<br>0,29) |

#### 4.4.7.3. Anwendung von DPA-MIFs als Lochtransportmaterialien in OLEDs

Um die Verwendungsmöglichkeit der vernetzbaren DPA-MIF Derivate in den Lochtransportschichten Flüssigphasen-prozessierter, mehrlagiger OLEDs zu überprüfen, wurden die Materialien in standardisierten OLED-Aufbauten konstanter Bauteildicke eingesetzt und gegen die etablierten vernetzbaren Transportmaterialien OTPD **133** und QUPD **136** referenziert (Abbildung 4.4.15). Hierzu wurden OLED-Schichtstapel verwendet, in welchen ITO-strukturierte Glasträger mit dem Lochinjektionsmaterial PEDOT:PSS beschichtet wurden, auf welches wiederum die unterschiedlichen HTL-Konfigurationen aufgetragen wurden. Nach der Vernetzung der Transportschicht wurde eine Schicht des Emitterpolymers F8BT aufgetragen, auf welches abschließend eine dünne Elektroneninjectionsschicht aus Cäsiumfluorid, sowie die Kathode aus Aluminium aufgedampft wurden.

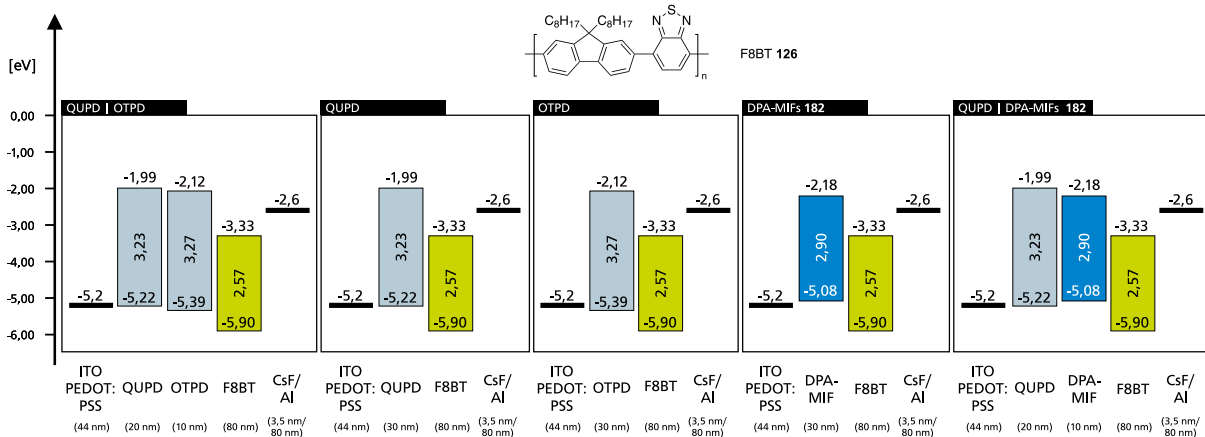


Abbildung 4.4.15: Konfigurationen der OLED-Schichtstapel unter Verwendung verschiedener Lochtransportmaterialien.

Im Bereich geringer Betriebsspannungen zeigen sich die Diodenkonfigurationen vorteilhaft, welche unter Verwendung des Transportmaterials QUPD **136** konstruiert werden (Abbildung 4.4.16). Auf Grund der geringen Energiebarrieren zwischen den Funktionsschichten zeigen die Dioden geringere Einschaltspannungen, sowie steilere anfängliche Verläufe der aufgezeichneten Strom-Spannungskurven.

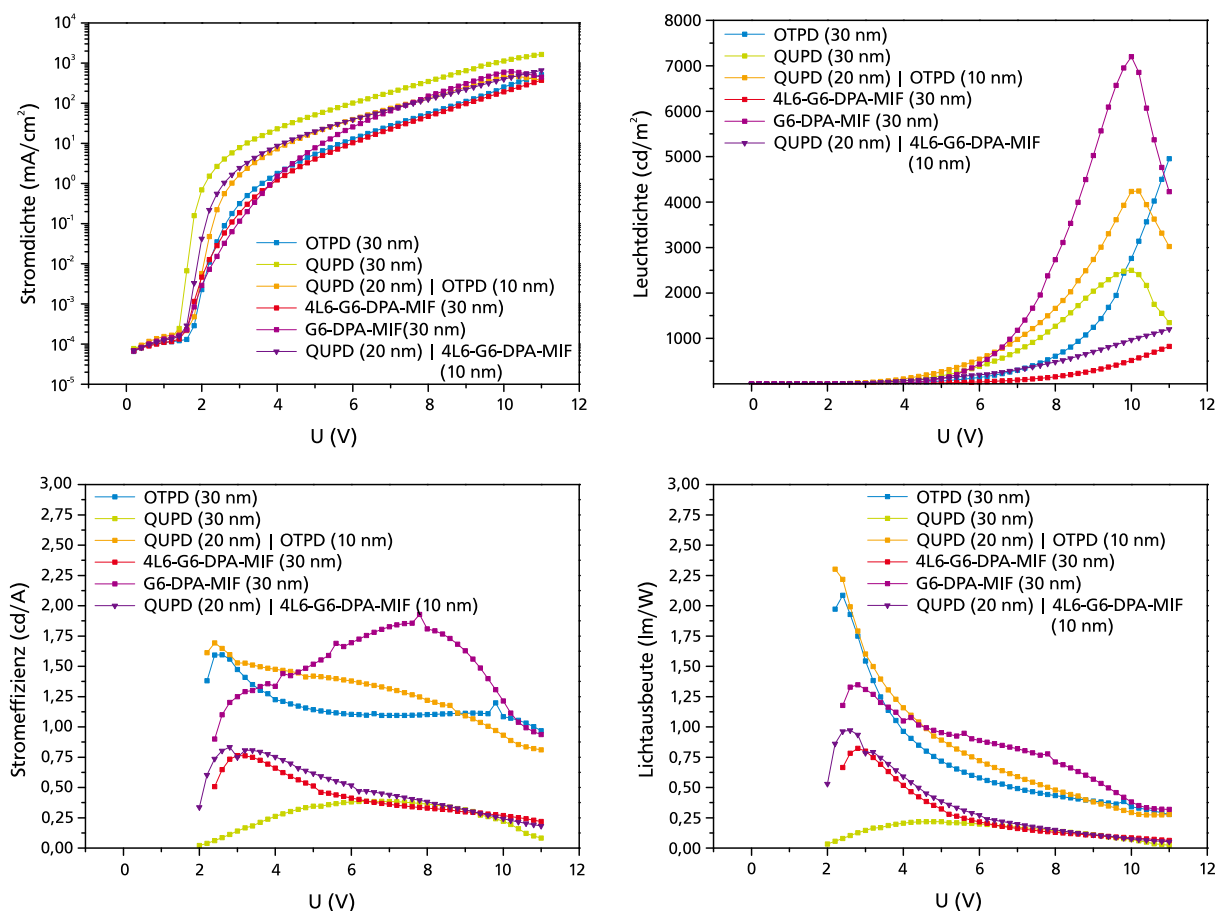


Abbildung 4.4.16: OLED-Charakteristiken der hergestellten Bauteile unter Einsatz der verschiedenen Lochtransportsysteme.

---

Während die OLED der reinen QUPD-Transportschicht über den gesamten Messbereich die höchsten Stromdichten der Bauteilreihe erzielt, ermöglicht die Diode des Materials G6-DPA-MIF **182d** im Bereich höherer Betriebsspannungen schneller höhere Stromdichten als die Bauteile der anderen Konfigurationen. Dem gegenüber zeigt das Bauteil des sechsfach funktionalisierten Derivats 4L6-G6-DPA-MIF **182h** allgemein den am wenigsten ausgeprägten Verlauf seiner Strom-Spannungs-Kennlinie.

Die hohen erzielten Stromdichten innerhalb der Diode des Materials G6-DPA-MIF **182d** ermöglichen die Realisierung der höchsten Leuchtdichten der Reihe (7406 cd/m<sup>2</sup> bei 10 V). Hierbei ist zu beobachten, dass die Leuchtdiode, welche unter Verwendung von QUPD **136** als Transportmaterial hergestellt wurde, seine hohen Stromdichten nicht effizient in ausgekoppeltes Licht überführen kann. Die Diode zeigt eine maximale Leuchtdichte von 2608 cd/m<sup>2</sup>. Analog zu den geringen erzielten Stromdichten führt der Einsatz des Materials 4L6-G6-DPA-MIF **182h** ebenfalls lediglich zu einer Diode, welche die geringsten Leuchtdichten der Bauteilreihe aufweist.

Oberhalb einer Betriebsspannung von 10 V zeigen die Leuchtdioden, welche unter Verwendung der HTM-Konfigurationen bestehend aus QUPD **136**/OTPD **133**, QUPD **136** und G6-DPA-MIF **182d** hergestellt wurden, Anzeichen von Bauteildegradationsprozessen. Diese Anzeichen können bei den Bauteilen der anderen Konfigurationen nicht beobachtet werden.

Mit der Ausnahme der Dioden der Materialien QUPD **136** und G6-DPA-MIF **182d** zeigen alle hergestellten Leuchtdioden mit zunehmender Betriebsspannung eine Abnahme der erzielten Stromausbeute. Hierbei zeigt die Diode des HTL-Materials G6-DPA-MIF **182d** die höchste Stromeffizienz der Reihe (1,85 cd/A bei 7,6 V). Die höchste Lichtausbeute bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> erzielt im Rahmen der Bauteilreihe die Diode, welche unter Verwendung der doppelten Transportschicht der Materialien QUPD **136**/OTPD **133** hergestellt wurde (1,19 lm/W). Das zweitbeste Ergebnis der Reihe, sowie das beste Ergebnis unter den verglichenen Einzeltransportschichtsystemen, wurde hierbei von der Diode erreicht, welche unter Verwendung des Derivats G6-DPA-MIF **182d** hergestellt wurde (0,96 lm/W).

Anhand der ermittelten Leistungsparameter zeigt sich somit, dass das hergestellte Derivat G6-DPA-MIF **182d** ein großes Potential als Lochtransportmaterial hat. Die Ergebnisse der Messreihe sind in der nachfolgenden Tabelle 4.4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.4.6: Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung G6-DPA-MIF **182d** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h**, sowie den Referenzverbindungen OTPD **133** und QUPD **136** als Lochtransportmaterialien ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/HTL-Konfigurationsvariante/F8BT **126** (80nm)/CsF(3,5nm)/ Al(100nm), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m<sup>2</sup>).

| HTL <sup>[a]</sup>                       | U <sub>on</sub><br>[V]<br><sup>[b]</sup> | L <sub>max</sub><br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>(U@<br>Lmax) | LE<br>[cd/A]<br>@100<br>cd/m <sup>2</sup> | PE<br>[lm/W]<br>@100<br>cd/m <sup>2</sup> | U [V]                             |                                    |                                   |                                    |
|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
|                                          |                                          |                                                          |                                           |                                           | @<br>10<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>cd/<br>m <sup>2</sup> | @<br>1000<br>cd/<br>m <sup>2</sup> |
| OTPD (30nm)                              | 2,47                                     | 5345<br>(11V)                                            | 1,12                                      | 0,65                                      | 5,48                              | 8,68                               | 5,42                              | 8,60                               |
| QUPD (30nm)                              | 2,30                                     | 2608<br>(10V)                                            | 0,30                                      | 0,22                                      | 3,21                              | 6,01                               | 4,41                              | 7,59                               |
| QUPD (20nm)/<br>OTPD (10nm)              | 2,21                                     | 4607<br>(10V)                                            | 1,48                                      | 1,19                                      | 4,14                              | 7,32                               | 3,91                              | 6,84                               |
| 4L6-G6-DPA-MIF<br>(30nm)                 | 2,92                                     | 823<br>(11V)                                             | 0,35                                      | 0,15                                      | 5,83                              | 8,58                               | 7,31                              | -                                  |
| G6-DPA-MIF<br>(30nm)                     | 2,89                                     | 7406<br>(10V)                                            | 1,49                                      | 0,96                                      | 4,83                              | 7,07                               | 4,89                              | 6,84                               |
| QUPD (20nm)/<br>4L6-G6-DPA-MIF<br>(10nm) | 2,18                                     | 1211<br>(11V)                                            | 0,2                                       | 0,06                                      | 4,16                              | 7,75                               | 4,74                              | 10,15                              |

#### 4.4.8. Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen dieses Kapitels wurde eine neuartige Synthesestrategie zur Darstellung von niedermolekularen, vernetzbaren DPA-MIFs entwickelt, welche als mögliche stabile Emittiermaterialien identifiziert wurden und ihre Anwendung als Modellverbindungen des BMBF-Projekts „POESIE“ finden sollen. Hierbei konnten über die Schlüsselverbindung eines oxetanfunktionalisierten Alkyl-Kaliumtrifluoroborats eine Vielzahl vernetzbarer Derivate erschlossen werden, welche sich in der Anzahl und dem Ort ihrer Funktionalisierung unterscheiden. Es wurde der elektronische Einfluss der Diphenylaminsubstituenten auf den MIF-Grundkörper untersucht und hierbei gezeigt, dass mit der entwickelten Anbindungsmethode eine effiziente Strategie entwickelt wurde, welche die Darstellung von annähernd isoelektronischen Derivaten gestattet. Darüber hinaus wurde im Zuge der thermischen Charakterisierung der hergestellten Derivate beobachtet, dass durch eine laterale Anbindung der alkylkettengebundenen Oxetane eine deutliche Erniedrigung der verarbeitungsrelevanten Glasübergangstemperatur erzielt werden kann. Es konnte festgestellt werden, dass hochfunktionalisierte Moleküle eine effiziente Vernetzung im dünnen Film gestatten, aber dass es hierbei in extremen Fällen auch zu einer negativen Beeinflussung der Filmqualität kommen kann.

---

Auf Grund ihrer thermischen Stabilität und ihrem guten Vernetzungsverhalten wurden das zweifach funktionalisierte Derivat G6-DPA-MIF **182d** und die sechsfach funktionalisierte Verbindung 4L6-G6-DPA-MIF **182h** für den Einsatz in den Funktionsschichten mehrlagiger, flüssigphasenprozessierter OLEDs ausgewählt. Die Materialien wurden hierbei sowohl in der Emitterschicht, als auch Lochtransportmaterialien eingesetzt und der Einfluss des Funktionalisierungsgrades auf das Verhalten der vernetzten Bauteile beobachtet. Hierbei gestattete die Vernetzung der Emitterschicht die Herstellung von Dioden, welche den Einsatz einer zusätzlichen Elektronentransportschicht umfassten. Die hergestellten Bauteile führten lediglich zu geringen Leuchtdichten, zeichneten sich jedoch durch ihre defektfreie Emission im blauen Spektralbereich aus und bestätigten somit die gewählte Strategie. Darüber hinaus zeigte das Derivat G6-DPA-MIF **182d** eine sehr gute Leistungsfähigkeit als Lochtransportmaterial.

Im Rahmen der Bauteilherstellung konnte beim Vergleich der beiden Derivate beobachtet werden, dass sich der hohe Grad der Funktionalisierung des Derivats 4L6-G6-DPA-MIF **182h** stets negativ auf die Bauteileigenschaften auswirkte. Die hergestellten Dioden verfügten über erhöhte Einschaltspannung, erzeugten geringere Stromdichten und führten zu geringeren Leuchtdichten.

Um somit farbstabile, effiziente Emitter zu entwickeln, wurde als weitere Möglichkeit der Gestaltung der Einsatz von ausgewählten Akzeptormotiven identifiziert. Basierend auf den erhaltenen Erkenntnissen sollten diese Strukturen mit den morphologisch stabilen MIFs kombiniert werden und darüber hinaus lateral mit alkylkettengebundenen Oxetanen funktionalisiert werden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind der Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

---

## 4.5. Vernetzbare Donor-Akzeptor-Derivate auf Dihydroindenofluoren-Basis

---

### 4.5.1. Einleitung und Motivation

Die Anwendung von OLEDs im Bereich der Beleuchtung und von Farbbildschirmen erfordert die Emission von Licht in den Wellenlängenbereichen der drei Grundfarben Rot, Grün und Blau. In diesem Zusammenhang wurden unter anderem Polyfluoren-basierte Emittersysteme so modifiziert, dass sie in der Lage waren mit ihrer Emission die Bereiche des gesamten sichtbaren Wellenlängenspektrums abzudecken. Das Einstellen der Emissionsfarbe erfolgte hierbei, neben der Möglichkeit der physikalischen Dotierung mit den entsprechenden Chromophoren, durch zwei unterschiedliche molekulargestalterische Strategien.

Eine Strategie ist es die Konjugationslänge der Chromophore zu vergrößern und die Emissionswellenlänge somit in den niederenergetischen Bereich zu verschieben.<sup>[261]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von elektronendefizitären Monomeren in das molekulare Rückgrat der breitbandigen Polyfluorene. In letzterem Fall wirkt der Einsatz von Strukturen mit geringerer Bandlücke als eine intrinsische elektronische Fallenstelle für gebildete Exzitonen entlang der Polymerkette, womit es zu einem intramolekularen Anregungstransfer von den Fluorenssegmenten zu den entsprechenden Chromophoren kommt.<sup>[262]</sup> Dieser Strategie folgend konnten durch das Copolymerisieren von 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheiten Polyfluorene erhalten werden, welche Licht im grünen Spektralbereich emittierten.<sup>[263]</sup> Auf eine analoge Art und Weise konnte durch den Einbau von 4,7-Di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazolen rot-emittierende Polyfluorene erhalten werden.<sup>[264]</sup> Im Jahr 2003 präsentierten MÜLLER *et al.* vernetzbare Polyfluorene mit Emissionseigenschaften im Bereich der drei Grundfarben, welche in den photolithographisch strukturierten Pixeln von Farbbildschirmen ihren Einsatz fanden.<sup>[204]</sup>

Darüber hinaus ist es möglich durch die additive Farbmischung und die Steuerung eines teilweisen Energietransfers auf verschiedene Chromophore, die Emission von weißem Licht zu erzeugen. Die Mischung der Chromophore kann hierbei entweder kovalent entlang der Polymerketten<sup>[265]</sup> oder rein physikalisch im Bulk des Films erfolgen.<sup>[266]</sup> Ein Nachteil bei der Steuerung der Emissionsfarbe über die Darstellung von Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung ist jedoch die mangelnde strenge Reproduzierbarkeit ihrer Synthesen. Nachteilig an der Verwendung von Polymerblends ist die unzureichende Emissions-Stabilität auf Grund von Entmischungseffekten im Betrieb der Diode.<sup>[267]</sup>



---

Als Alternative zu den polymeren Strukturen stehen „*small molecule*“-basierte Systeme, welche sich durch ihre strenge Reproduzierbarkeit, sowie ihre exzellenten Möglichkeiten zur Aufreinigung auszeichnen. Der gezielte Einsatz von Donor-Akzeptor-Strukturen erlaubt die Beeinflussung des energetischen Abstands zwischen den HOMO- und LUMO-Grenzorbitalen, sowie das Einstellen der Emissionsfarbe welche auf intensiven, breitbandigen „*charge-transfer*“-Übergängen basiert.<sup>[246, 268-272]</sup> Während die Emission dieser Systeme in Lösung meist äußerst intensiv und effektiv ist, zeigen „*charge-transfer*“-basierte Chromophore im Feststoff oft deutlich verringerte Quantenausbeuten. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Einsatz geeigneter Akzeptormotive an Fluoren- und Dihydroindenofluoren-basierten Materialien zu ausgeglicheneren Ladungstransporteigenschaften führt, welche die Effizienz von Bauteilen steigern können.<sup>[143, 273, 274]</sup>

Inspiziert durch die einleitend beschriebenen Arbeiten, sowie im Kontext der beobachteten, instabilen Emission der hergestellten PMIFs in OLEDs (Kapitel 4.3), erscheint es interessant Dihydroindenofluoren-basierte Donor-Akzeptor-Materialien auf der Basis von „*small molecules*“ zu entwickeln, welche durch die gezielte Variation des Akzeptormotivs die Modulation der Emissionsfarbe über den gesamten sichtbaren Spektralbereich ermöglichen. Die MIF-Komponente soll hierbei einen morphologiestabilisierenden Effekt ausüben, so dass Aggregationsprozesse unterbunden werden und eine effiziente Emission im dünnen Festkörperfilm erzielt werden kann. Durch die Anbindung von alkylkettengebundenen Oxetanen soll es darüber hinaus möglich sein die verschiedenen Derivate in Flüssigphasenprozessierten, mehrschichtigen OLEDs einzusetzen. Hierbei erscheint es zukünftig möglich durch das einfache Mischen und Vernetzen der unterschiedlichen Chromophore in verschiedenen Verhältnissen stabile Emitterschichten mit maßgeschneiderten Emissionseigenschaften zu gestalten.

#### **4.5.2. Zielverbindungen und Synthesestrategie**

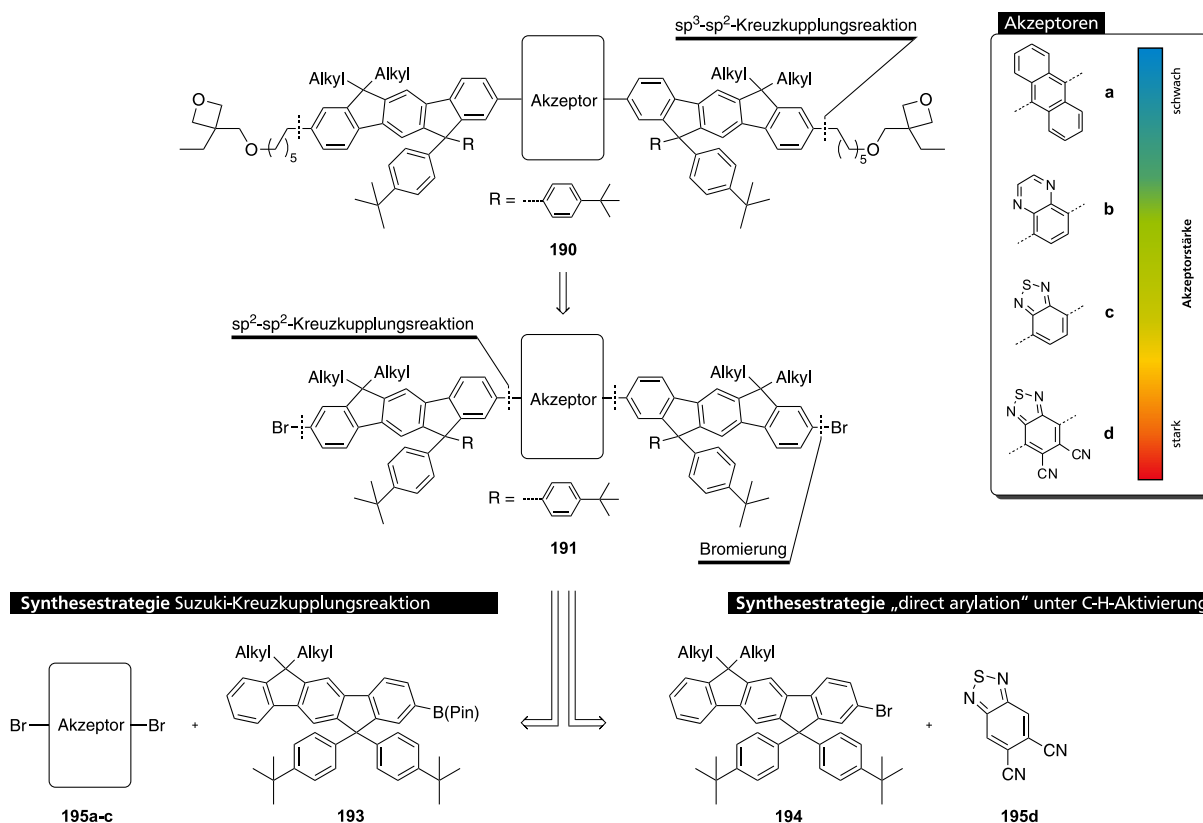
In Anlehnung an die bereits in Kapitel 4.3.3 entwickelte Syntheseroute zu dibromierten MIF-Monomeren erscheint es ebenfalls möglich monohalogenierte MIF-Bausteine im Rahmen der desymmetrisierend verlaufenden Synthesestrategie zu erschließen. Die monohalogenierten MIF-Komponenten können somit über eine konvergent verlaufende Reaktionsroute mit verschiedenen Akzeptormotiven zu Donor-Akzeptor-Donor-Strukturen umgesetzt werden. Eine laterale Anbringung von alkylkettengebundenen Oxetanen erlaubt darüber hinaus eine Funktionalisierung der Derivate mit den säurelabilen Vernetzungsfunktionen auf einer späten Synthesestufe.

---

Um der problematischen Farbstabilität von MIFs im blauen Spektralbereich zu begegnen und ihre Emission näher an die optimale blaue Emissionswellenlänge von 460 nm zu verschieben, erscheint die Anbindung von Anthracenmotiven äußerst interessant. Es konnte bereits gezeigt werden, dass Dihydroindenofluoren-Anthracen-Copolymere eine Elektrolumineszenz bei 440/472 nm zeigen, welche jedoch einen geringen Anteil an niederenergetischen Emissionsanteilen aufwies.<sup>[229]</sup> Letztere konnte durch die Verknüpfung von Anthracen mit Morphologie-stabilisierenden Spirofluorenen in „*small molecule*“-basierten Emittmaterialien vollständig unterdrückt werden.<sup>[65]</sup>

Um die Emissionsfarbe weiterer Derivate tiefer in den niederenergetischen Bereich zu verschieben, sollen Akzeptormotive unterschiedlicher Stärke zum Einsatz kommen. Die Stärke der Akzeptorkomponenten resultiert hierbei aus ihrem elektronendefizitären Charakter, so dass diese unter Verwendung von Chinoxalin, 2,3,1-Benzothiadiazol, sowie 5,6-Dicyano[2,1,3]benzothiadiazol (DCBT) gesteigert werden kann.

Die retrosynthetische Zerlegung der Donor-Akzeptor-Derivate **190** eröffnet unter Bezug auf die Erkenntnisse aus Kapitel 4.3.3 und unter Anlehnung an die Möglichkeit der Kupplung von Alkyltrifluorboraten mit Arylhalogeniden nach MOLANDER *et al.*<sup>[254]</sup> mit der Rückführung der lateralen alkylkettengebundenen Oxetan-Funktionen zu den Vorläuferverbindungen der Dibromide **191**. Die Dibromide **191** lassen sich dabei durch die regioselektive Bromierung von Fluoren-Derivaten unter Verwendung von auf neutralem Aluminiumoxid abgeschiedenem Kupfer(II)bromid nach KODOMARI *et al.*<sup>[234]</sup> erhalten.



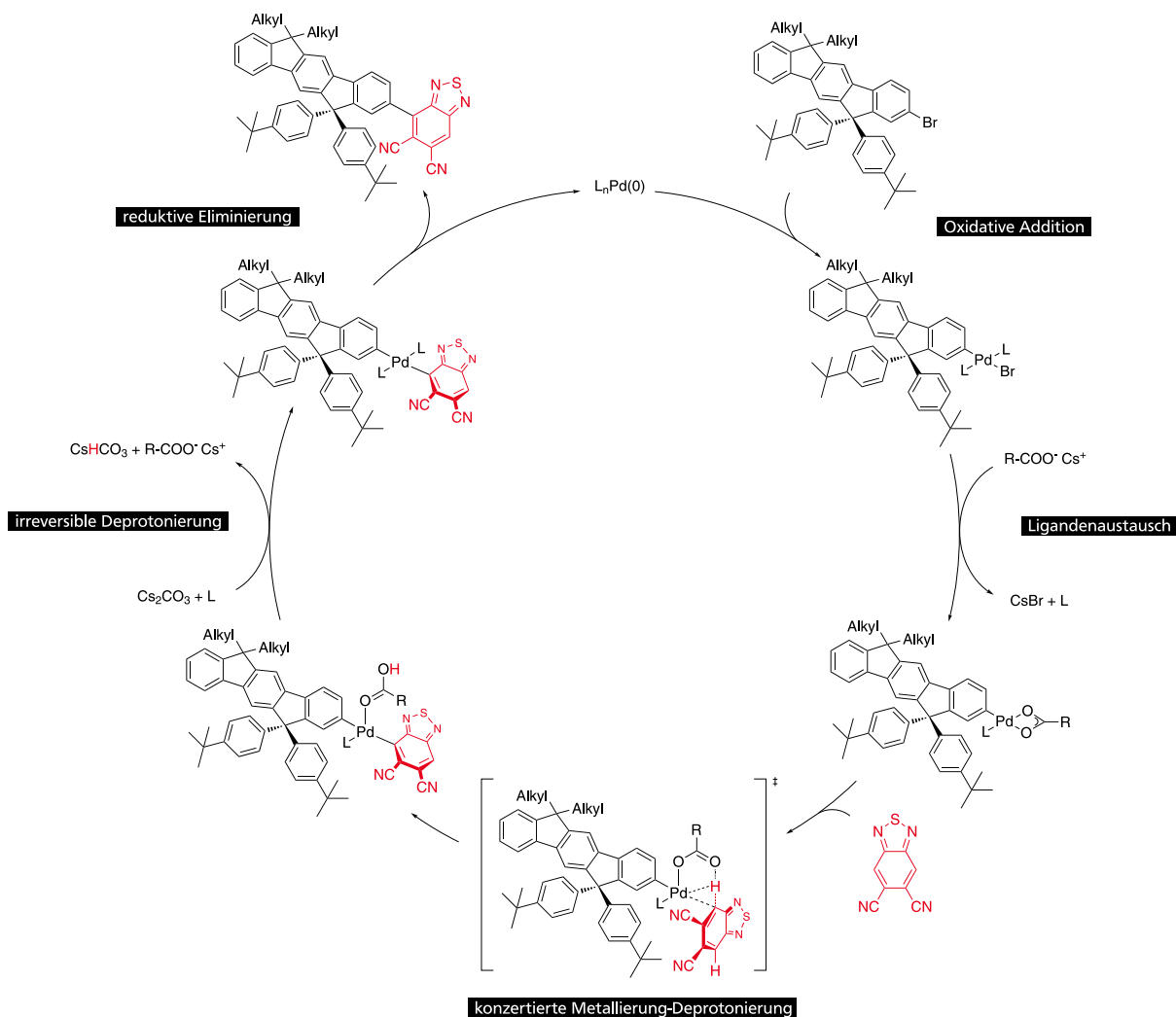
Schema 4.5.1: Retrosynthetische Zerlegung der vernetzbaren Donor-Akzeptor-Donor-Derivate **190**.

Die Synthese der Donor-Akzeptor-Donor-Strukturen soll über zwei unterschiedliche Synthesestrategien erfolgen: Auf Grund ihres elektronendefizitären Charakters bieten sich die Akzeptormotive des Chinoxalins und des 2,3,1-Benzothiadiazols als elektrophile Kupplungspartner in SUZUKI-MIYAJIMA-Kreuzkupplungsreaktionen an. Die synthetisch einfach zugänglichen und auch kommerziell verfügbaren Anthracen-, Chinoxalin- und Benzothiadiazol-Dibromide **195a-c** sollen hierbei mit der nukleophilen Komponente eines MIF-Boronsäureesters **193** unter Palladium-Katalyse umgesetzt werden.

Auf Grund seines äußerst elektronendefizitären Charakters ist der Kupplungspartner des Bis-Nitril-substituierten Benzothiadiazoldibromids über elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen synthetisch nicht erschließbar. Als Alternative sollte die Synthese von DCBT-basierten Materialien über die Synthesestrategie der direkten Arylierung unter C-H-Aktivierung erfolgen (Schema 4.5.2). Es konnte bereits gezeigt werden, dass sich elektronenarme Aromaten über den Reaktionspfad eines konzertierten Metallierungs-Deprotonierungs-Schritts (engl. *concerted metalation-deprotonation pathway*, CMD) mit Arylhalogeniden umsetzen lassen.<sup>[275-277]</sup> Eine entscheidende Rolle kommt hierbei dem Einsatz von Carbonsäure-Additiven zu, welche den Reaktionsmischungen im substöchiometrischen Maßstab zugesetzt werden. In Anlehnung an einen von FAGNOU *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus<sup>[276, 278]</sup>, kommt es zunächst zu einer oxidativen Additionsreaktion des

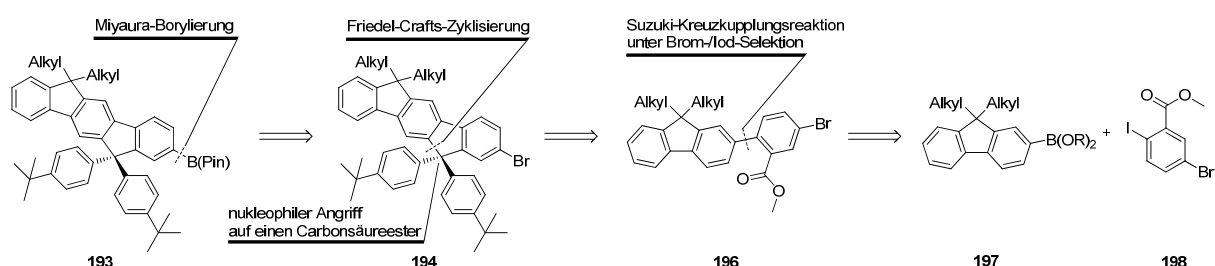
Palladiumkatalysators mit dem Arylhalogenid. Anschließend erlauben die, unter den basischen Bedingungen vorliegenden, Carboxylat-Additive einen schnellen Ligandenaustausch mit dem Palladium-gebundenen Halogenid, wobei es zur Bildung eines  $\kappa^2$ -Carboxylat-Pd(II)-Intermediats kommt. Der anschließende konzertierte Metallierungs-Deprotonierungs-Schritt führt unter Bildung eines sechsgliedrigen Übergangszustands zur Carbopalladierung unter C-H-Abstraktion. Die abschließende Deprotonierung durch überschüssig eingesetzte Carbonatbasen liefert die Triebkraft der Reaktion, so dass die abschließende reduktive Eliminierung das Kupplungsprodukt, sowie den regenerierten Palladium(0)-Katalysator freisetzt.

Unter Bezug auf die Arbeiten von FAGNOU *et al.* beschrieben MARDER *et al.* in einer im Jahr 2016 erschienen Publikation die direkte Arylierung von desaktivierten, Bisnitril-substituierten Akzeptormotiven.<sup>[279]</sup>



Schema 4.5.2: Vorgeschlagener mechanistischer Verlauf der direkten Arylierung von Bisnitril-substituierten Benzothiadiazolen mit Dihydroindenofluoren-Halogeniden in Anlehnung an die mechanistischen Untersuchungen nach FAGNOU *et al.*.<sup>[276, 278]</sup>

Die Synthese der benötigten Dihydroindenofluoren-Komponenten soll in Anlehnung an die Synthesen aus Kapitel 4.3.3 erfolgen. Anders als in der Syntheseroute der dort beschriebenen Dibromid-Monomere **170**, soll im Rahmen der Synthese der mono-funktionalisierten Dihydroindenofluorene **194** der desymmetrisierende Verlauf der Reaktionssequenz dazu genutzt werden, bereits auf einer früher Reaktionsstufe den benötigten Halogenidsubstituenten einzuführen. Der Schlüsselschritt dieser Reaktionssequenz soll die Bildung des Fluorenyl-benzoesäureesters **196** über eine SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion unter Brom-/Iod-Selektion sein (Schema 4.5.3).

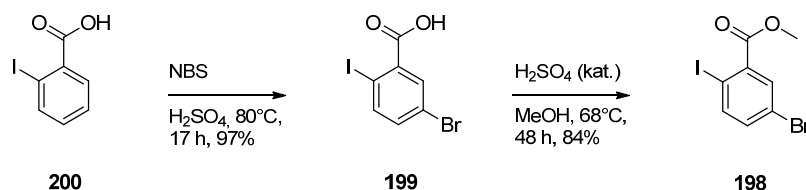


Schema 4.5.3: Retrosynthetische Zerlegung der mono-funktionalisierten MIF-Komponenten **193** und **194**.

### 4.5.3. Synthese

#### 4.5.4. Darstellung der MIF-Komponente

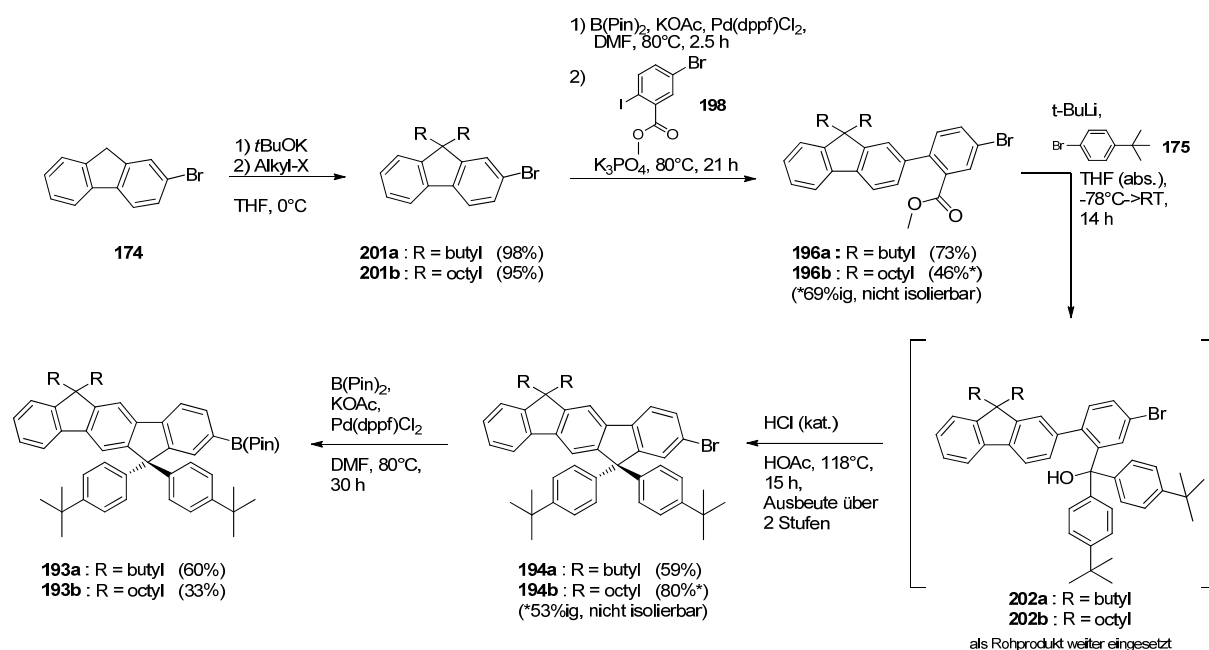
Die zweistufige Synthese des 5-Brom-2-iodbenzoesäuremethylesters **198** erfolgt ausgehend von 2-Iodbenzoesäure **200** durch die Bromierung in der 5-Position unter Verwendung von NBS nach SAIGANESH *et al.*<sup>[280]</sup> (Schema 4.5.4). Die Zwischenstufe der 5-Brom-2-iodbenzoesäure **199** kann dabei in 97%iger Ausbeute erhalten werden. Die abschließende Veresterung erfolgt in 84%iger Ausbeute unter schwefelsauren Bedingungen in Methanol.



Schema 4.5.4: Reaktionssequenz zur Darstellung des 5-Brom-2-iodbenzoesäuremethylesters **198**.

Dem Syntheseplan folgend, eröffnet die Reaktionssequenz der Synthese des MIF-Komponenten **193** und **194** mit der doppelten Substitution der benzylichen 9-Position des 2-Bromfluorens **174** in Anlehnung an ein Reaktionsprotokoll nach LARDIES *et al.*<sup>[212]</sup> unter Verwendung von Kalium-*tert.*-butanolat und Alkylhalogeniden. Hierbei konnte das 9,9-dibutyl-substituierte Fluoren **201a** in einer Ausbeute von 98% und das 9,9-dioctyl-substituierte Fluoren **201b** mit einer Ausbeute von 95% erhalten werden (Schema 4.5.5).

Analog zur Synthese der dibromierten MIF-Monomere (Kapitel 4.3.3) erfolgt ausgehend von den Verbindungen der alkylierten 2-Bromfluorene **201** die Palladium-vermittelte Darstellung der entsprechenden Pinakol-veresterten Boronsäuren, welche *in situ* in einer SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion mit 5-Brom-2-iodbenzoesäuremethylester **198** umgesetzt wurden. Hierbei konnte der butylsubstituierte Fluorenylester **196a** unter selektiver Kreuzkupplung über die iodierte 2-Position des Dihalogenids **198** mit einer Ausbeute von 73% erhalten werden. Abweichend hierzu wurde bei der Kreuzkupplung des octylsubstituierten Fluorens **201b** eine verminderte Iod-/Brom-Selektivität beobachtet, welche auf die deutlich verbesserte Löslichkeit des gewünschten Produkts **196b** zurückgeführt wurde. Die Verbindung des Fluorenyl-Benzoesäuremethylesters **196b** konnte somit lediglich in einem Gemisch mit dem säulenchromatographisch schwer abtrennbaren Reaktionsprodukt der doppelten Kreuzkupplungsreaktion erhalten werden. Auf Grund der präparativ aufwändigen Aufreinigung der Verbindung **196b**, sollte die Abtrennung des unpolaren Nebenprodukts auf einer späteren Synthesestufe erfolgen.



Schema 4.5.5: Reaktionssequenz zur Darstellung der MIF-Komponenten **193** und **194**.

Im nächsten Schritt wurden die Fluorenylbenzoesäuremethylester **196** durch die Umsetzung mit lithiiertem 4-Brom-*tert.*-butylbenzol **175** in die Carbinole **202** überführt, welche daraufhin unter Salzsäurekatalyse und essigsäuren Bedingungen in einer FRIEDEL-CRAFTS-Zyklisierung zu den monobromierten Dihydroindenofluorenen **194** transformiert wurden. Die butylsubstituierte Verbindung **194a** konnte hierbei über zwei Stufen mit einer Ausbeute von 59% erhalten werden. Das octylsubstituierte Dihydroindenofluoren **194b** konnte im Zuge der Synthese nicht isoliert werden und wurde den Folgestufen als Gemisch zugeführt. Die

abschließende Übergangsmetall-vermittelte MIYAUURA-MASUDA-Borylierung zum butylsubstituierten Boronsäurepinakolester **193a** erfolgte in 60%iger Ausbeute. Die analoge Darstellung des reinen octylsubstituierten Boronsäureesters **193b** erfolgte mit einer Ausbeute von 33%.

Der Erfolg der Reaktionssequenzen konnte mittels Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie belegt werden. Abbildung 4.5.1 zeigt einen Ausschnitt des  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrums ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K), welches exemplarisch anhand des octylsubstituierten Boronsäureesters **193b** den Strukturbeweis der Derivate **193** liefert. Anhand der illustrierten skalaren  $^3J$ -Kohlenstoff-Protonenkopplungen lässt sich die Konstitution des Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-Grundkörpers bestimmen. Ausgehend vom quartären Kohlenstoffatom der 9-Position lassen sich heteronukleare  $^3J$ -Kopplungen zu den Protonen der arylischen Seitengruppe beobachten, welche wiederum auf Grund ihrer vicinalen Nachbarprotonen in ein Dublett aufspalten. Darüber hinaus lassen sich ausgehend vom Kohlenstoffatom der 9-Position zwei heteronukleare Kopplungen auf Protonen erkennen, welche wiederum jeweils eine Singulett-Multiplizität aufweisen und den Protonen der 7- und 11-Position zugewiesen werden können. Somit lässt sich sowohl die Regioselektivität der Zyklisierungsreaktion, als auch die Position der Boronsäureesterfunktionalität, bzw. des vorläufigen Bromidsubstituenten bestimmen.

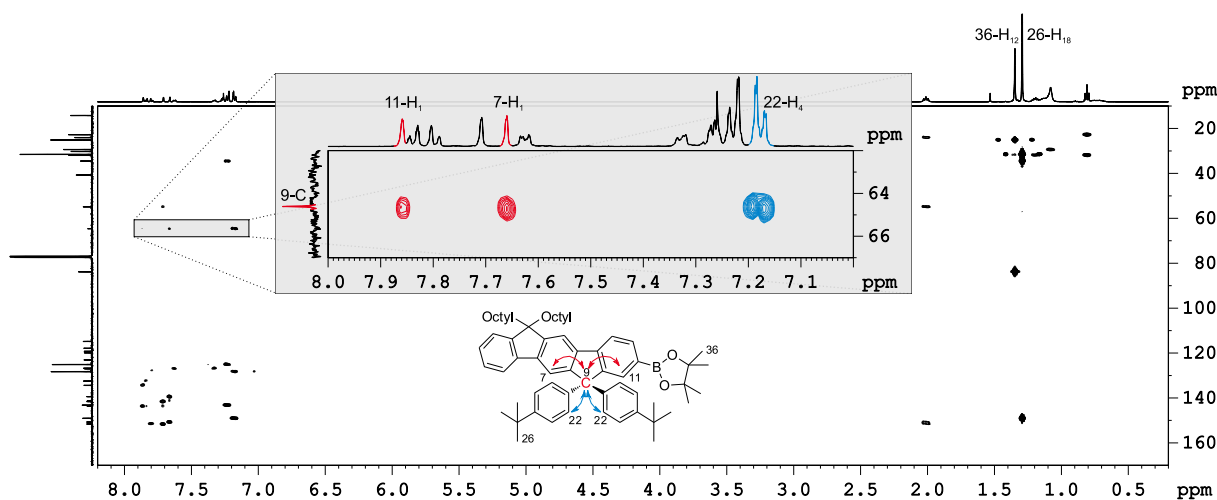


Abbildung 4.5.1:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum des MIFs **193b** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K).

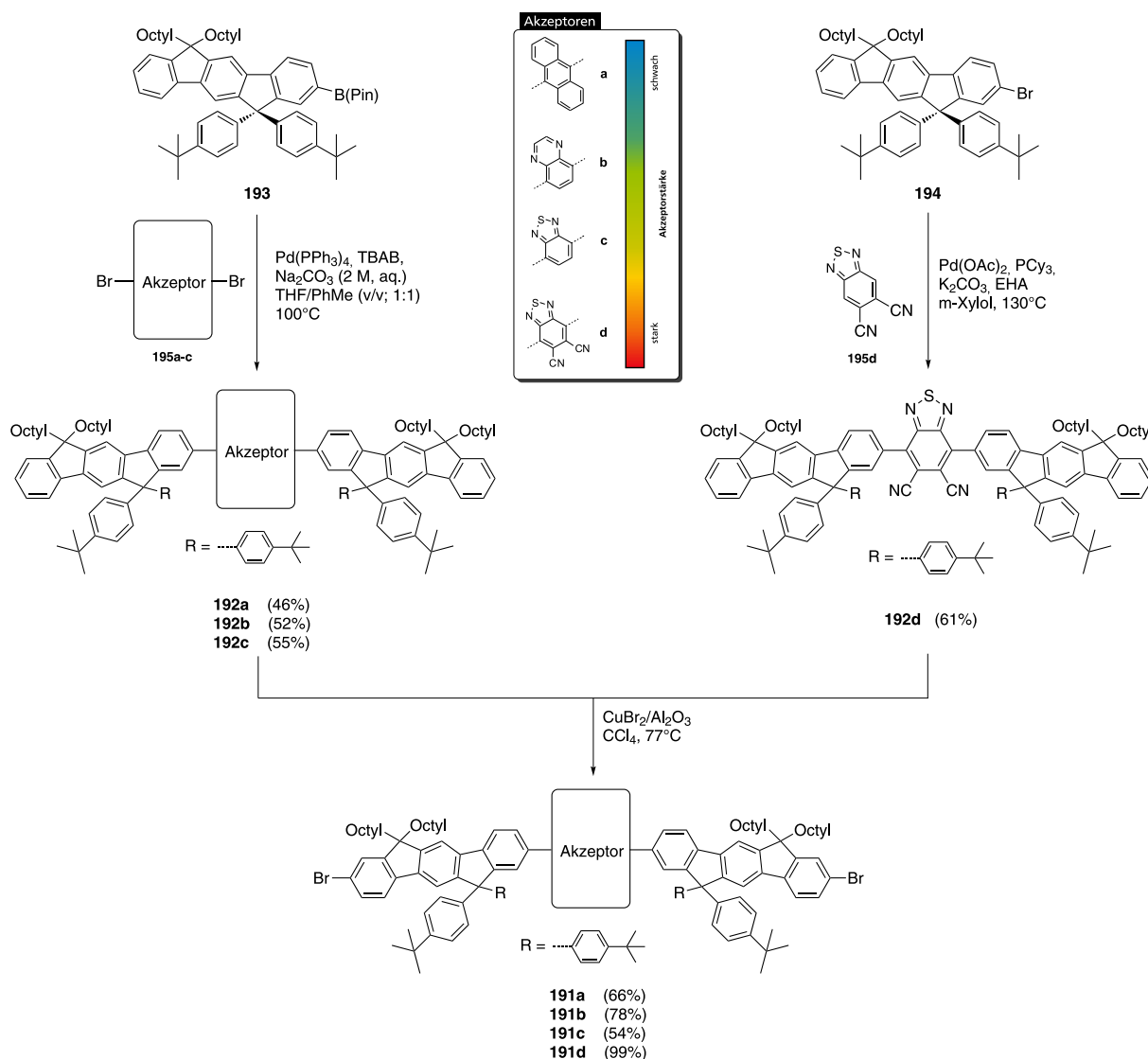
#### 4.5.5. Darstellung der vernetzbaren Donor-Akzeptor-Donor-Verbindungen

Entsprechend der retrosynthetischen Zerlegung erfolgte die Darstellung der verschiedenen Donor-Akzeptor-Strukturen über die beiden Synthesestrategien der doppelten SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion, sowie der doppelten  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^2$ -Kreuzkupplungsreaktion unter C-H-Aktivierung (Schema 4.5.5).

Die Synthese der Anthracen-, Chinoxalin- und Benzothiadiazol-basierten Materialien **192a-c** erfolgte hierbei in Anlehnung an ein Reaktionsprotokoll nach SHIH *et al.*<sup>[281]</sup> in Ausbeuten von 46-55%.

Die Darstellung des Bisnitrils **192d** erfolgte hingegen in Anlehnung an ein Reaktionsprotokoll nach KUMPULAINEN *et al.*<sup>[277]</sup> ausgehend von 5,6-Dicyano[2,1,3]-benzothiadiazol **194d** und dem MIF-Bromid **194b** unter Verwendung eines Reaktionssystems bestehend aus Palladium(II)acetat, Tricyclohexylphosphan, Kaliumcarbonat, sowie 2-Ethylhexylcarbonsäure in *m*-Xylol. Die gewünschte Verbindung **192d** konnte mit einer Ausbeute von 61% in Form eines intensiv orangefarbenen Feststoffs erhalten werden.

Die elektrophile Bromierung der Derivate **191a-d** erfolgte unter Anwendung eines Reaktionsprotokolls nach KODOMARI *et al.*<sup>[234]</sup> durch den Einsatz von, auf neutralem Aluminiumoxid abgeschiedenem, Kupfer(II)bromid. Die Vorläuferverbindungen **191a-d** konnten hierbei in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

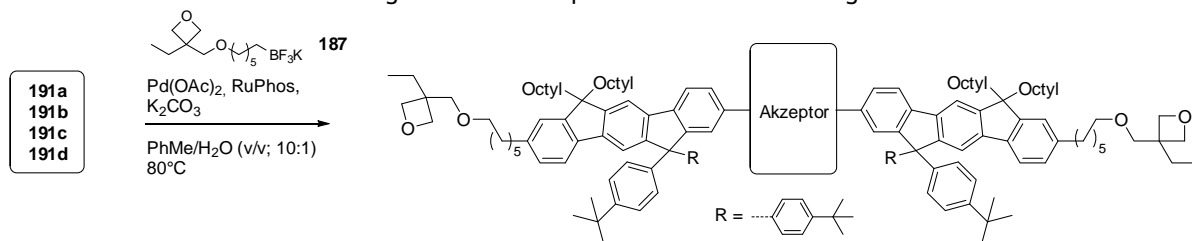


Schema 4.5.6: Reaktionssequenzen zur Darstellung der MIF-Akzeptor-MIF-Dibromide **191**.



Der abschließende Syntheseschritt der Endfunktionalisierung erfolgte durch die doppelte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion der Dibromide **191a-d** mit dem Oxetan-substituierten Kaliumtrifluoroborat **187** in Anlehnung an die Arbeiten nach MOLANDER ET AL. (Tabelle 4.5.1).<sup>[254]</sup> Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten die gewünschten Zielverbindungen **190** in Ausbeuten von 33-56% erhalten werden.

Tabelle 4.5.1: Endfunktionalisierung der Donor-Akzeptor-Derivate in Anlehnung an MOLANDER *et al.*<sup>[254]</sup>

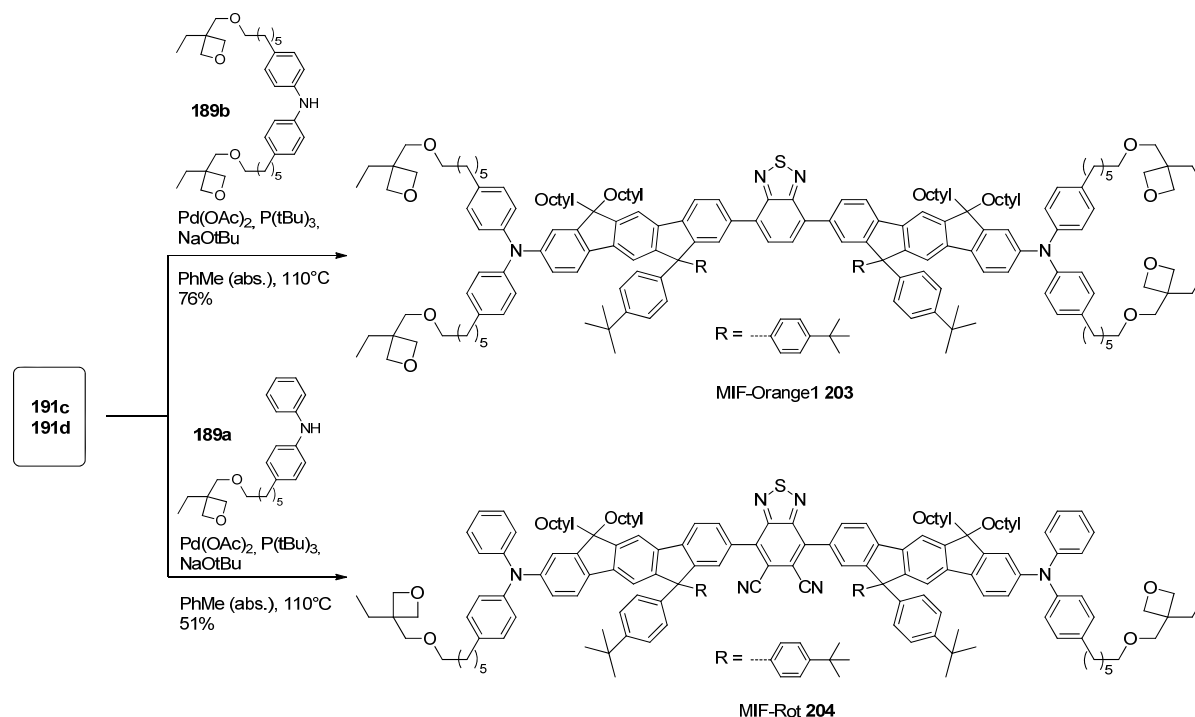


| #                          | Akzeptor | Ausbeute [%] | Photolumineszenz (Anregung bei 310 nm) |
|----------------------------|----------|--------------|----------------------------------------|
| MIF-Blau<br><b>190a</b>    |          | 33           |                                        |
| MIF-Grün<br><b>190b</b>    |          | 46           |                                        |
| MIF-Gelb<br><b>190c</b>    |          | 56           |                                        |
| MIF-Orange2<br><b>190d</b> |          | 40           |                                        |

#### 4.5.6. Darstellung weiter Derivate mit erhöhter Donor-Stärke

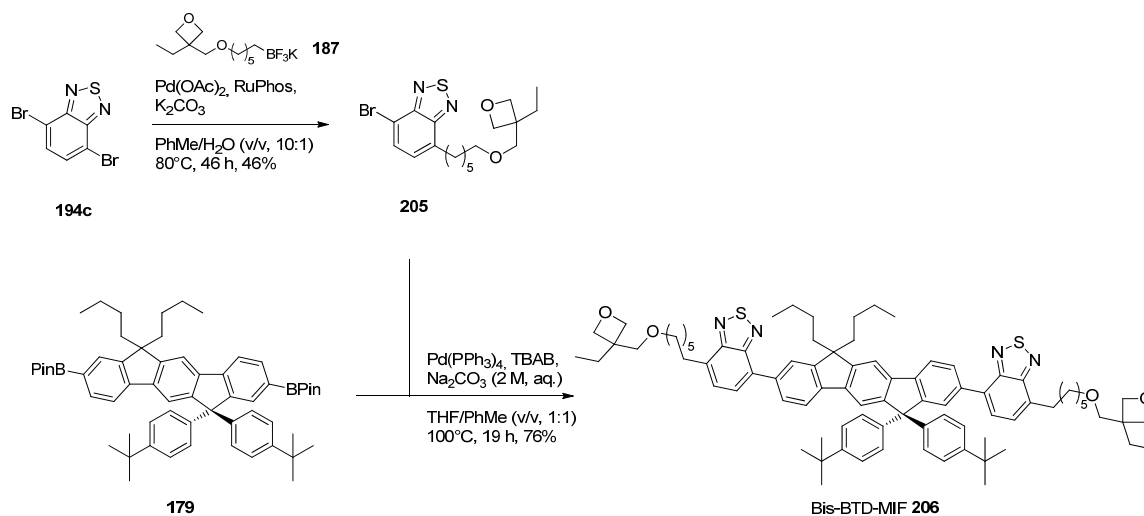
Um den Einfluss der Donorstärke auf die vernetzbaren Donor-Akzeptor-Derivate zu untersuchen, wurden die Dibromide **191c-d** mit den oxetanfunktionalisierten Diphenylaminen **189a** und **189b** im Rahmen von doppelten BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktionen umgesetzt. Hierbei konnte das Benzothiadiazol-basierte Material **203** mit einer Ausbeute von

76% erhalten werden. Das Bisnitril-substituierte Material **204** wurde in 51%iger Ausbeute erhalten (Schema 4.5.7).



Schema 4.5.7: Darstellung von Derivaten mit erhöhter Donor-Stärke.

Eine weitere Variation der Donor-Akzeptor-Derivate ist die vernetzbare, Benzothiadiazol-basierte Akzeptor-Donor-Akzeptor Verbindung **206**. Die Synthese erfolgte ausgehend von 5,6-Dibrombenzothiadiazol **194c** durch die desymmetrisierende SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion mit dem Oxetan-substituierten Kaliumtrifluoroborat **187** (Schema 4.5.8). Das in 46%iger Ausbeute erhaltene, mono-bromierte Benzothiadiazol **205** wurde anschließend mit dem Bis-Pinakolboronsäureester **179** umgesetzt. Hierbei wurde die Zielverbindung **206** mit einer Ausbeute von 76% erhalten.



Schema 4.5.8: Reaktionssequenz zur Darstellung des Akzeptor-Donor-Akzeptor Derivats Bis-BTD-MIF **206**.

#### 4.5.7. Elektronische Charakterisierung

Um die optoelektrischen Eigenschaften der hergestellten Emittermoleküle in Abhängigkeit ihres Akzeptormotivs zu untersuchen, wurden die Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie, UV(vis)-Spektroskopie, sowie Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht.

Im Rahmen der cyclovoltammetrischen Messungen wurden die Materialien in dünnen Filmen auf Glas-Kohlenstoffelektroden aufgetragen und in einer 0,1 M Lösung aus Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in absolutiertem Acetonitril vermessen. Als Gegenelektrode wurde hierzu ein Platindraht verwendet. Als Quasireferenz-Elektrode kam ein Silberdraht zum Einsatz. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt und auf das Formalpotential von Ferrocen (Fc/Fc<sup>+</sup> bei 0,4 V) kalibriert.<sup>[238]</sup> Die Bestimmung der HOMO-Grenzorbitallage erfolgte aus dem Ionisationspotential  $I_p$ , welches aus dem *Onset*-Punkt des ersten Oxidationssignals ermittelt wurde. Die Bestimmung der LUMO-Grenzorbitallage erfolgte aus der Elektronenaffinität  $E_a$ , welche entsprechend aus dem *Onset*-Punkt des ersten Reduktionssignals ermittelt wurde. Hierzu wurden erneut die folgenden Beziehungen verwendet.<sup>[45]</sup>

$$\begin{aligned}HOMO &= I_p = -(E_{Ox,onset} + 4,4)eV \\LUMO &= E_a = -(E_{Red,onset} + 4,4)eV\end{aligned}$$

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen sind in Abbildung 4.5.2 illustriert und wurden mit dem unsubstituierten Grundkörper des Butyl-MIF **164b** verglichen. Beim Vergleich der ermittelten Grenzorbitallagen ist zu beobachten, dass die energetische Lage der HOMO-Energie maßgeblich vom Donor-Segment bestimmt wird. Während die unsubstituierte MIF-Referenzverbindung **164b** eine HOMO-Energie von -5,82 eV gegen Vakuumniveau aufweist, lässt sich ebenfalls bei den vernetzbaren Derivaten des MIF-Blau **190a**, MIF-Grün **190b**, MIF-Gelb **190c** und MIF-Orange2 **190d** eine energetische Lage des HOMO-Grenzorbitals von etwa -5,80 eV ermitteln. Es ist hierbei in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DPA-MIFs (Kapitel 4.4.4) zu beobachten, dass die Anbindung der oxetansubstituierten Alkylketten an den in  $\pi$ -Konjugation zum aromatischen Rückgrat stehenden Positionen einen geringen elektronischen Einfluss hat. Die Erhöhung der Donorstärke durch die Anbringung elektronenreicher Diphenylamin-Substituenten in der  $\pi$ -Konjugation zum aromatischen Rückgrat führt hingegen zu einer deutlichen Erhöhung der HOMO-Energien. Somit lassen sich für die Derivate des MIF-Orange1 **203** und MIF-Rot **204** erhöhte HOMO-Energielagen bei etwa -5,3 eV bestimmen.

Entgegengesetzt zur energetischen Lage des HOMO-Grenzorbitals wird die LUMO-Energie der einzelnen Derivate maßgeblich von dem gewählten Akzeptormotiv bestimmt. Im Rahmen der hergestellten Reihe lässt sich mit zunehmend elektronendefizitärem Charakter der Akzeptoren eine Abnahme der LUMO-Energielage beobachten.

Der Vergleich der elektronischen Eigenschaften des Derivats MIF-Gelb **190c** (Donor-Akzeptor-Donor) mit dem Bis-BTD-MIFs **206** (Akzeptor-Donor-Akzeptor) zeigt für beide Derivate eine Lage des LUMO-Niveaus bei etwa -3,00 eV. Dem gegenüber ist beim Derivat Bis-BTD-MIF **206** das HOMO-Energieniveau geringfügig auf -5,68 eV erhöht. Diese Anhebung lässt auf eine erhöhte  $\pi$ -Konjugation entlang des aromatischen Rückgrats des Bis-BTD-MIFs **206** schließen, welche sich hier hauptsächlich auf den elektronischen Grundzustand auswirkt.

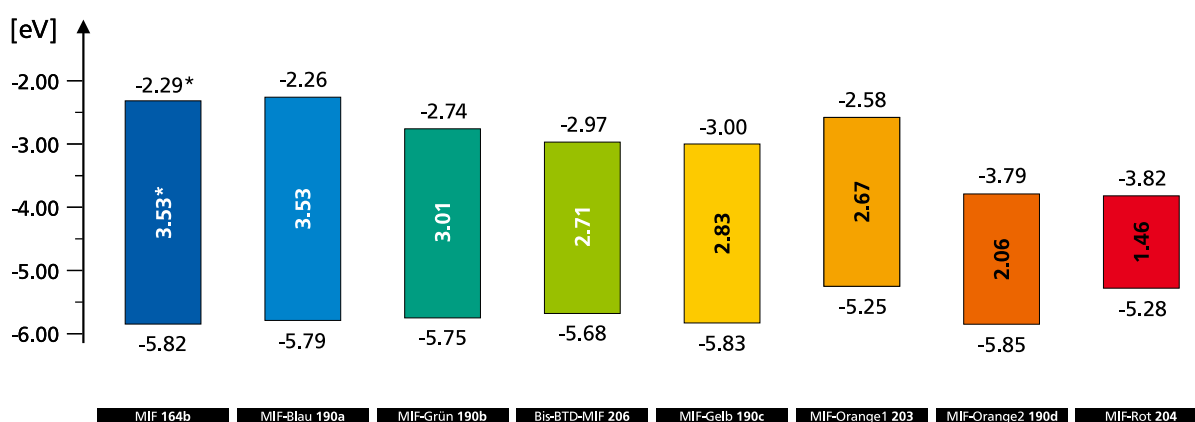


Abbildung 4.5.2: Übersicht der cyclovoltammetrisch ermittelten Grenzorbitallagen der RGB-MIFs (\* optisch bestimmt).

Es zeigt sich somit, dass es durch die Wahl entsprechender Akzeptormotive möglich ist, Donor-Akzeptor-Verbindungen mit maßgeschneiderten elektronischen Eigenschaften herzustellen. Hierbei kann die Größe der elektrischen Bandlücke manipuliert werden und somit ein Einfluss auf die Emissionswellenlänge der Materialien, sowie auf deren relativen energetische Lage der Grenzorbitale genommen werden. Diese Eigenschaft ist für den Einsatz in mehrschichtigen OLEDs im Sinne der Minimierung von Energiebarrieren von besonderer Bedeutung.

#### 4.5.8. Photophysikalische Charakterisierung

Im Rahmen der photophysikalischen Charakterisierung der hergestellten Materialien, wurden die Verbindungen mittels UV(vis)- und Photolumineszenzspektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie im dünnen Film untersucht. Diese Arbeiten wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis PLENIO (TU-Darmstadt), sowie dem Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) durchgeführt. Aus dem Verhalten der Moleküle konnte geschlossen werden, dass die Emission der meisten Verbindungen einen zumindest anteiligen „charge-transfer“-Charakter aufweisen. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im Folgenden vorgestellt.

---

Es wurden UV-Absorptionsspektren der hergestellten Donor-Akzeptor-Derivate als verdünnte Lösungen ( $10^{-5}$  M) in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, sowie im dünnen Film auf Glaträgern aufgezeichnet (Abbildung 4.5.3). Die Spektren der unterschiedlichen Derivate lassen sich dabei in zwei Bereiche unterteilen. Im hochenergetischen Bereich lassen sich die charakteristischen Absorptionsbanden des Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-Grundkörpers bei etwa 320 nm und 350 nm beobachten, welche sich durch die Substitution mit elektronenreichen Diphenylaminen, in Übereinstimmung mit dem Verhalten verwandter Verbindungen der Literatur, bathochrom auf etwa 310 nm und 390 nm verschieben.<sup>[140]</sup> Im niederenergetischeren Spektralbereich lassen sich breite, meist unstrukturierte Banden beobachten, welche im Zusammenhang mit den Akzeptorsegmenten stehen. Die Lage des jeweiligen niederenergetischen Absorptionsmaximums wird dabei geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst und mit zunehmender Stärke des Akzeptormotivs weiter in den roten Wellenlängenbereich verschoben.

Verglichen mit den aufgezeichneten Absorptionsspektren der unterschiedlichen Derivate in Cyclohexan, zeigen die Akzeptorbanden der Messungen im Film allgemein eine geringe Verbreiterung und Rotverschiebung, welche auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen schließen lassen kann.

Die optischen Bandlücken wurden aus der Absorptionskante des jeweils niederenergetischsten Übergangs der Spektren in Cyclohexan bestimmt und waren dabei allgemein kleiner, als sie im Rahmen der elektrischen Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie ermittelt wurden. Hierbei handelt es sich um ein häufig beobachtetes und diskutiertes Phänomen in der organischen Elektronik, welches insbesondere dann auftritt, wenn es sich bei den untersuchten optischen Prozessen um Übergänge handelt, welche einen starken intramolekularen „*charge-transfer*“-Charakter aufweisen.<sup>[274][282]</sup>

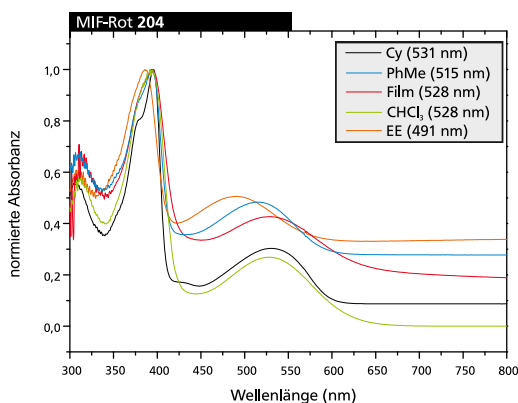
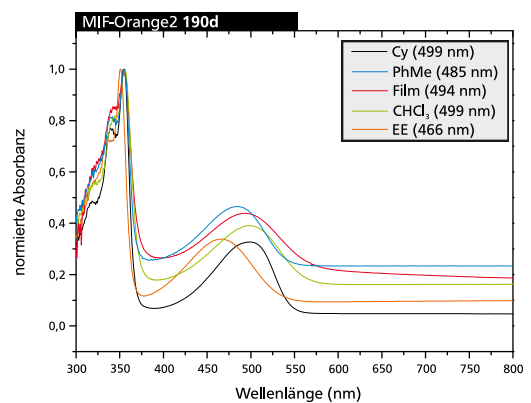
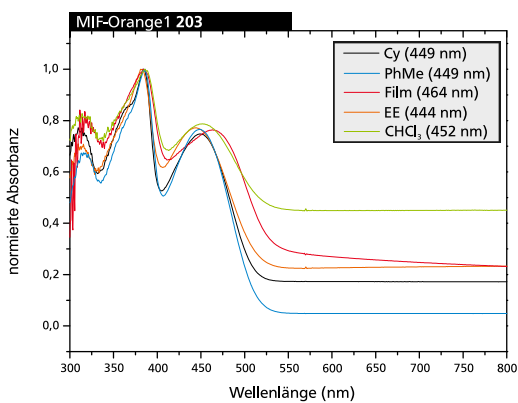
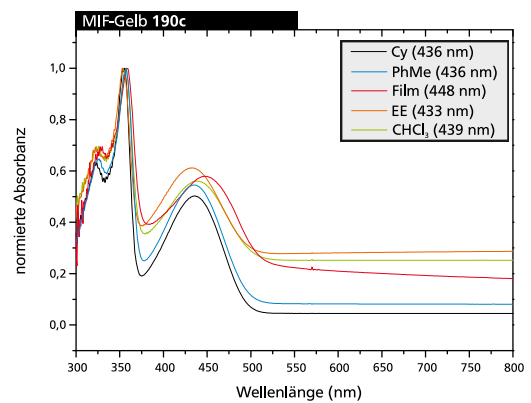
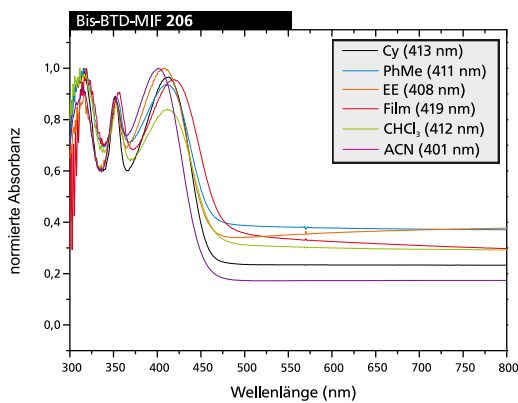
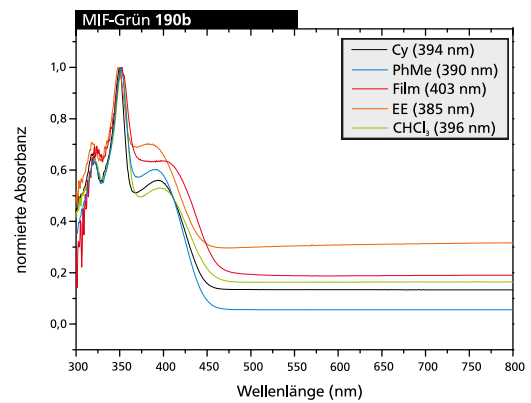
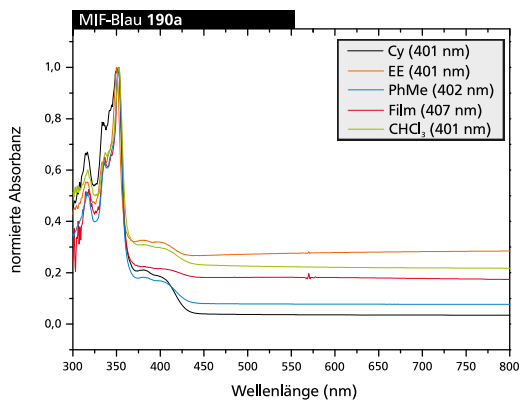


Abbildung 4.5.3: Solvatochromie der Absorption der Donor-Akzeptor-Derivate (Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln und im Film, die Absorptionswellenlängenmaxima der niederenergetischen Banden sind in den Inserts angegeben).

---

Neben den Absorptionsspektren wurden ebenfalls Photolumineszenzspektren der hergestellten Donor-Akzeptor-Derivate in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, sowie in dünnen Filmen auf Glaträgern aufgezeichnet (Abbildung 4.5.4). Die Anregung der Verbindungen erfolgte hierbei jeweils am Absorptionsmaximum, welches in der Regel der intensivsten Absorptionsbande der Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-Komponenten entsprach. Die hierbei erhaltenen Spektren werden durch breite, grobstrukturierte Banden dominiert, welche allgemein eine große STOKES-Verschiebung aufweisen. Anhand der aufgezeichneten Photolumineszenzspektren konnte beobachtet werden, dass es entlang der hergestellten Reihe unterschiedlicher Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-basierter Donor-Akzeptor-Materialien gelungen ist, Emittermoleküle herzustellen welche mit ihren Emissionswellenlängen den gesamten Bereich des sichtbaren Wellenlängenspektrums abdecken.

Während die Spektren der gelösten Proben neben der dominanten Hauptbande ebenfalls höherenergetischere Signale aufweisen, welche auf einen unvollständigen Anregungstransfer des Donor-Segments auf das jeweilige Akzeptormotiv schließen lassen, lassen sich diese in den Spektren der hergestellten Filme nicht mehr beobachten.

Es konnte unter Verwendung des Anthracen-Strukturmotivs im Derivat MIF-Blau **190a** eine Emission bei 446 nm in Lösung (Cyclohexan) und 452 nm im Film beobachtet werden, welche sich durch ihre geringe Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, FWHM) von etwa 58 nm und das Ausbleiben von Indenofluoren-typischen, niederenergetischen Emissionsbanden auszeichnet. Dieser Sachverhalt kann durch das Anthracen-Fragment erklärt werden, welches in Übereinstimmung mit den polymeren Strukturen der Literatur<sup>[229]</sup> als Fallenstelle für angeregte Zustände wirkt. Die geringe Verbreiterung und bathochrome Verschiebung der Emissionsbande des Films im Vergleich zur Messung in Cyclohexan weist darüber hinaus auf die effiziente Unterdrückung von Aggregationsprozessen hin, welche oftmals bei Anthracen-basierten Materialien beobachtet werden können.

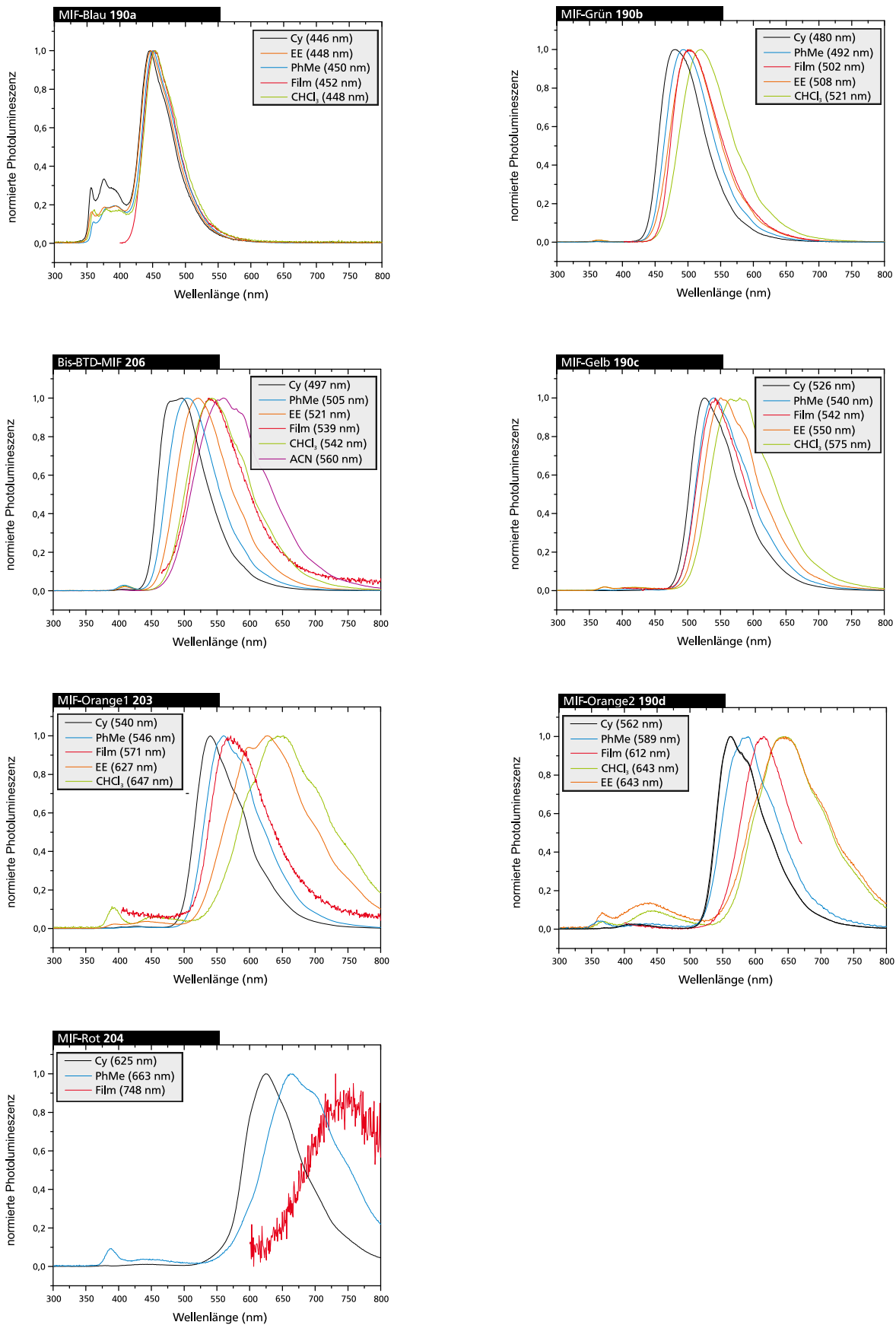


Abbildung 4.5.4: Solvatochrome Emission der Donor-Akzeptor Derivate (Photolumineszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln und im Film, die Emissionswellenlängenmaxima sind in den Inserts angegeben).



---

Entlang der Reihe der Derivate mit zunehmender Akzeptorstärke verschiebt sich das resultierende Emissionsmaximum zunehmend in den roten Wellenlängenbereich. Der Einsatz des Chinoxalin-Akzeptors im Derivat MIF-Grün **190b** resultiert in einem Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 480 nm (Cyclohexan). Demgegenüber emittiert das 2,3,1-Benzothiadiazol-substituierte Analogon MIF-Gelb **190c** bei einer Wellenlänge von 526 nm (Cyclohexan). Der Wechsel zu der Akzeptor-Donor-Akzeptor-Struktur des Derivats Bis-BTD-MIF **206** führt hingegen zu einem Emissionsmaximum bei 497 nm (Cyclohexan), welches auf Grund des kleineren  $\pi$ -konjugierten Systems hypsochrom zu dem Derivat des MIF-Gelb **190c** verschoben ist. Hierbei ist zu beobachten, dass die Emission des Derivats Bis-BTD-MIF **206** im Film mit 539 nm ( $\Delta\nu = 127,5$  nm) eine stärkere STOKES-Verschiebung aufweist, als es beim Derivat MIF-Gelb **190c** mit 542 nm ( $\Delta\nu = 106$  nm) der Fall ist. Darüber hinaus lässt die Verbreiterung der Emissionsbande des Derivats Bis-BTD-MIF **206** im Vergleich zu der entsprechenden Bande des Derivats MIF-Gelb **190c** auf eine erhöhte intermolekulare Wechselwirkung der Chromophore im Film schließen.

Die Erhöhung der Donorstärke durch die Anbringung lateraler Diphenylamin-Substituenten im Fall der Verbindung MIF-Orange1 **203** führt zu einer weiteren Verschiebung des Emissionsmaximums auf 540 nm (Cyclohexan), welche im Film eine noch größere STOKES-Verschiebung aufweist ( $\Delta\nu = 122$  nm) und in einem Emissionsmaximum im gelben Wellenlängenbereich bei 571 nm resultiert. Während die Emissionsbande der Messung in Cyclohexan hierbei eine Halbwertsbreite (FWHM) von 83,4 nm aufweist, verbreitert sich diese Emissionsbande im Film auf 101,4 nm.

Der Einsatz des elektronendefizitären Bisnitril-substituierten Benzothiadiazol-Akzeptors in den Derivaten MIF-Orange2 **190d** und MIF-Rot **204** führt zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der Emissionsbanden. Das Derivat MIF-Orange2 **190d** zeigt hierbei eine Emission bei 562 nm (Cyclohexan), welche im Film auf 612 nm verschoben wird. Die Emissionsbande des Diphenylamin-substituierten Derivats MIF-Rot **204** lässt sich bei einer Wellenlänge von 625 nm (Cyclohexan) beobachten, welche sich im Film auf 748 nm verschiebt. Es konnte keine Photolumineszenz der Verbindung MIF-Rot **204** in den polaren Lösungsmitteln gemessen werden. Beim Vergleich der Messung der Verbindung **204** in Lösung (Cyclohexan) und im Film ist darüber hinaus eine erhebliche Verbreiterung der Emissionsbande mit einer Halbwertsbreite von 97 nm auf 158,4 nm festzustellen. Diese Verbreiterung ist im Fall des Derivats MIF-Orange2 **190d** mit 88,2 nm (Film) nur gering ausgeprägt.

---

Mit der Ausnahme des Anthracen-basierten Derivats **190a**, zeigt sich für alle hergestellten Verbindungen eine Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Polarität der verwendeten Lösungsmittel, welche mit zunehmend elektronendefizitärem Charakter der Akzeptorkomponenten ausgeprägter wird. Ein solches Verhalten ist indikativ für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen polaren Zuständen der Emittermoleküle mit den Lösungsmittelmolekülen, welche auf einen photoinduzierten, intramolekularen „charge-transfer“-basierten (engl. *intramolecular charge transfer*, ICT) Übergang schließen lassen.<sup>[283]</sup> Hierbei führt eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität zur Stabilisierung des polaren, angeregten ICT-Zustands relativ zum jeweiligen Grundzustand, aus welcher die bathochrome Verschiebung des jeweiligen Fluoreszenzmaximums resultiert. Die stärker ausgeprägte Solvatochromie der Emission im Vergleich zu der Absorption, lässt auf größere Dipolmomente der angeregten Zustände schließen, als es für die Grundzustände der Fall ist.<sup>[284]</sup>

Ein entscheidender Faktor für die Anwendung von Materialien in der Emitterschicht von OLEDs, ist die Größe ihrer fluoreszenten Quantenausbeute im dünnen Film. Die Bestimmung dieser Größe erfolgte im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) durch die Messung in einer ULBRICHT-Kugel. Hierbei wurden die unterschiedlichen Verbindungen im unvernetzten Zustand durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge ihres Absorptionsmaximums angeregt. Im Rahmen der Molekülreihe konnte dem Derivat MIF-Gelb **190c** die höchste interne Quantenausbeute von 70% nachgewiesen werden. Die Derivate MIF-Grün **190b** und Bis-BTD-MIF **206** zeigten Quantenausbeuten von 55% und 54%, wohingegen das Anthracen-basierte Material MIF-Blau **190a** eine Quantenausbeute von 40% aufwies. Das Diphenylamin-substituierte Molekül MIF-Orange1 **203** zeigte eine Quantenausbeute von 41%. Der Einsatz des Bisnitril-substituierten Benzothiadiazol-Akzeptormotivs führte zu Materialien mit den geringsten Quantenausbeuten der Molekülreihe. Hierbei wurde für das rot-emittierende Material MIF-Orange2 **190d** eine Quantenausbeute von 34% gemessen, das im Infrarotbereich emittierende MIF-Rot **204** zeigte eine sehr geringe Quantenausbeute von lediglich 6% (Tabelle 4.5.2).

Es ist eine allgemeine Beobachtung, dass relativ wenige effiziente Materialien bekannt sind, welche hohe Quantenausbeuten der Emission im roten/nah-infraroten Spektralbereich aufweisen.<sup>[285]</sup> Ursächlich hierfür ist die intrinsische Einschränkung von strahlenden, niederenergetischen Relaxationsprozessen angeregter Zustände, welche auf die Überlappung von Vibrationszuständen beider beteiligter Energieniveaus zurückzuführen ist.<sup>[286]</sup> Eine weitere mögliche Erklärung für die geringen Quantenausbeuten der Bisnitril-substituierten Derivate **190d** und **204** kann nach CHIANG *et al.* darin gefunden werden, dass die Lichtintensität eng mit dem lokalen elektrischen Feld von auftretenden, molekularen Dipolen

verknüpft ist.<sup>[287]</sup> Starke elektrische Felder, wie sie in Zuständen mit starken „charge-transfer“-Charakter auftreten, können demnach nicht-radiative Zerfallswege angeregter Zustände begünstigen, was zu niedrigen Quantenausbeuten führt.

Tabelle 4.5.2: Photophysikalische Daten der Donor-Akzeptor-Derivate ([a] Messung in Cyclohexan ( $10^{-5}$  M), [b] aus der Absorptionskante der Messung in Cyclohexan bestimmt, [c] Anregung am Absorptionsmaximum, [d] STOKES-Verschiebung, [e] Quantenausbeute des unvernetzten Films, welche in einer ULBRICHT-Kugel bestimmt wurde).

|                                | $\lambda_{\text{abs}}$ [nm] <sup>[a]</sup><br>( $10^4 \epsilon$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]) | $\Delta E_{\text{opt}}$<br>[eV] <sup>[b]</sup> | $\lambda_{\text{em, max}}$<br>[nm] <sup>[c]</sup>                                              | $\Delta \nu$<br>[nm] <sup>[d]</sup>                                                            | FWHM<br>[nm]                                                                                      | $\phi_{\text{Film}}$ <sup>[e]</sup><br>( $\lambda_{\text{exc}}$<br>[nm]) |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| MIF-Blau<br><b>190a</b>        | 316 (3,94), 352<br>(5,97), 380 (1,10),<br>401 (0,98)                                                     | 2,88                                           | 446 (Cy),<br>448 (EE),<br>450 (PhMe),<br>452 (Film),<br>448 (CHCl <sub>3</sub> )               | 66 (Cy),<br>47 (EE),<br>48 (PhMe),<br>45 (Film),<br>47 (CHCl <sub>3</sub> )                    | 56,8 (Cy)<br>58,7 (EE)<br>58,2 (PhMe)<br>57,7 (Film)<br>60,1 (CHCl <sub>3</sub> )                 | 0,40 (348)                                                               |
| MIF-Grün<br><b>190b</b>        | 318 (4,38), 349,5<br>(7,07), 352,5 (4,49),<br>394,5 (3,52)                                               | 2,79                                           | 480 (Cy),<br>492 (PhMe),<br>502 (Film),<br>508 (EE),<br>521 (CHCl <sub>3</sub> )               | 85,5 (Cy),<br>102 (PhMe),<br>99 (Film),<br>123 (EE),<br>125 (CHCl <sub>3</sub> )               | 76,7 (Cy)<br>79,6 (PhMe)<br>82,6 (Film)<br>82,6 (EE)<br>88,2 (CHCl <sub>3</sub> )                 | 0,55 (350)                                                               |
| Bis-BTD-<br>MIF<br><b>206</b>  | 315,5 (3,25), 352<br>(2,79), 411,5 (3,10)                                                                | 2,67                                           | 497 (Cy),<br>505 (PhMe),<br>521 (EE),<br>539 (Film),<br>542 (CHCl <sub>3</sub> ),<br>560 (ACN) | 85,5 (Cy),<br>94 (PhMe),<br>113 (EE),<br>120 (Film),<br>130 (CHCl <sub>3</sub> ),<br>159 (ACN) | 81,9 (Cy)<br>84,7 (PhMe)<br>90,9 (EE)<br>96,4 (Film)<br>104,7 (CHCl <sub>3</sub> )<br>127,3 (ACN) | 0,54 (416)                                                               |
| MIF-Gelb<br><b>190c</b>        | 323 (4,46), 355<br>(7,27), 436 (3,49)                                                                    | 2,51                                           | 526 (Cy),<br>540 (PhMe),<br>542 (Film),<br>550 (EE),<br>575 (CHCl <sub>3</sub> )               | 90 (Cy),<br>104 (PhMe),<br>94 (Film),<br>117 (EE),<br>136 (CHCl <sub>3</sub> )                 | 81,0 (Cy)<br>89,2 (PhMe)<br>80,6 (Film)<br>93,0 (EE)<br>108,2 (CHCl <sub>3</sub> )                | 0,70 (353)                                                               |
| MIF-<br>Orange1<br><b>203</b>  | 310,5 (4,61), 366,5<br>(5,34), 384 (6,44),<br>449 (4,50)                                                 | 2,43                                           | 540 (Cy),<br>560 (PhMe),<br>571 (Film),<br>627 (EE),<br>647 (CHCl <sub>3</sub> )               | 91 (Cy),<br>111 (PhMe),<br>107 (Film),<br>183 (EE),<br>195 (CHCl <sub>3</sub> )                | 83,4 (Cy)<br>95,5 (PhMe)<br>101,4 (Film)<br>146,8 (EE)<br>149,8 (CHCl <sub>3</sub> )              | 0,41 (379)                                                               |
| MIF-<br>Orange2<br><b>190d</b> | 318,5 (4,10), 340<br>(6,66), 354 (8,80),<br>497,5 (2,64)                                                 | 2,28                                           | 562 (Cy),<br>589 (PhMe),<br>612 (Film),<br>643 (EE),<br>643 (CHCl <sub>3</sub> )               | 64,5 (Cy),<br>104 (PhMe),<br>118 (Film),<br>177 (EE),<br>144 (CHCl <sub>3</sub> )              | 83,2 (Cy)<br>93,3 (PhMe)<br>88,2 (Film)<br>133,0 (EE)<br>124,8 (CHCl <sub>3</sub> )               | 0,34 (352)                                                               |
| MIF-Rot<br><b>204</b>          | 306 (3,38), 379,5<br>(5,19), 395,5 (6,57),<br>529 (1,60)                                                 | 2,08                                           | 625 (Cy),<br>663 (PhMe),<br>748 (Film)                                                         | 96 (Cy),<br>148 (PhMe),<br>220 (Film)                                                          | 97,1 (Cy)<br>137 (PhMe)<br>158,4 (Film)                                                           | 0,06 (396)                                                               |

Eine Möglichkeit das solvatochrome Verhalten der Emittermoleküle quantitativ zu erfassen, ist die Anwendung des LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA-Formalismus.<sup>[288]</sup> Der Formalismus korreliert die Solvatochromie der Absorption, beziehungsweise der Emission, mit der Polarität des Lösungsmittels. Dies geschieht unter der Annahme, dass ein Fluorophordipol in einer Lösungsmittelkavität von einem dielektrischen Kontinuum umgeben ist und mit diesem über dipolare Wechselwirkungen interagiert. Unter der Annahme, dass elektronische Übergänge instantan erfolgen (FRANCK-CONDON-Prinzip) und damit wesentlich schneller als eine Relaxation der Lösungsumgebung sind, erfolgt die Absorption aus einem Gleichgewichtszustand der Solvation (elektronischer Grundzustand) in einen Nichtgleichgewichtszustand (Solvation des angeregten Zustands). Analog erfolgt auch bei der Emission die Relaxation der Lösungsmittelhülle erst verzögert. Besitzen der Grundzustand und der angeregte Zustand unterschiedliche Polaritäten und Dipolmomente, so werden diese in unterschiedlichem Maß durch das Lösungsmittel stabilisiert, beziehungsweise destabilisiert. Im Rahmen des Formalismus kann die hierdurch resultierende STOKES-Verschiebung mit der Orientierungspolarisierbarkeit des Lösungsmittels korreliert werden.

Aus der Steigung  $m$  der linearisierten Auftragung der beobachteten STOKES-Verschiebungen  $\Delta\nu$  gegen die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels  $\Delta f$  (Abbildung 4.5.5) lässt sich nach

$$\Delta\nu = \frac{2(\Delta\mu)^2}{r^3hc} \Delta f + C = m \cdot \Delta f + c \quad \text{mit } \Delta f = \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right)$$

$$\text{und } \Delta\mu = \sqrt{\frac{m \cdot r^3hc}{2}}$$

die Änderung des Dipolmoments  $\Delta\mu$  zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand (in [D]) bestimmen. Der ONSAGER-Radius  $r$  (in [Å]) und das damit assoziierte Kavitätvolumen  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  wurden dabei, in Kooperation mit S. IMMEL (TU-Darmstadt), jeweils dem Molekülvolumen des Emitters angepasst. Dieses wurde anhand der entsprechenden energieoptimierten Struktur und den CONNOLLY-Oberflächen bestimmt.<sup>[289]</sup> Unter Verwendung der Planck-Konstanten  $h$  ( $6,626 \cdot 10^{-27}$  erg·s), der Lichtgeschwindigkeit  $c$  ( $2,998 \cdot 10^{10}$  cm·s<sup>-1</sup>) und der Steigung  $m$  [cm<sup>-1</sup>] ergibt sich die Änderung des Dipolmoments  $\Delta\mu$  in 10<sup>6</sup> D. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.5.3 aufgeführt.

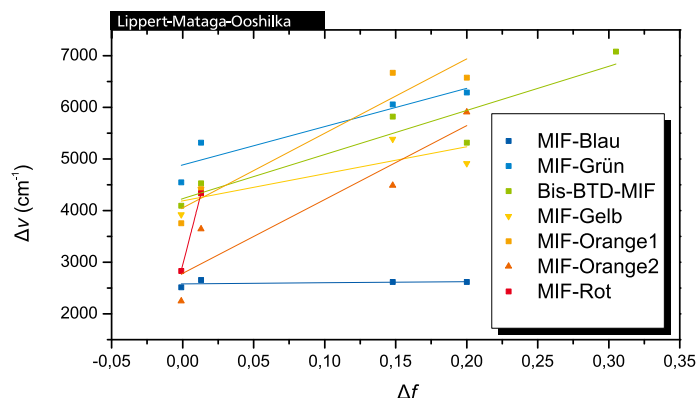


Abbildung 4.5.5: LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA-Formalismus zur Beschreibung des solvatochromen Emissionsverhaltens der Donor-Akzeptor-Derivate. Auftragung der jeweiligen Polarisierbarkeit des Lösungsmittels  $\Delta f$  gegen die gemessenen STOKES-Verschiebungen  $\Delta\nu$  in verschiedenen Lösungsmitteln.

Anhand des Bestimmtheitsmaßes der linearen Regressionen durch die erhaltenen Datenpunkte der unterschiedlichen Derivate lassen sich zum Teil erhebliche Abweichungen vom linearen Verhalten der unterschiedlichen Materialien beobachten. Hierbei zeigt insbesondere das Derivat MIF-Blau **190a** die geringste Abhängigkeit der ermittelten STOKES-Verschiebungen von der Polarisierbarkeit der verschiedenen Lösungsmittel, was auf die Abwesenheit von polaren Zuständen schließen lässt.

Tabelle 4.5.3: Auswertung des LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA-Formalismus zur Beschreibung des solvatochromen Emissionsverhaltens der Donor-Akzeptor-Derivate. ([a] Werte entsprechend der Literatur<sup>[274]</sup>, [b] Bestimmtheitsmaß der linearen Regression, [c] Angenähert aus dem Volumen einer Kugel mit einer Oberfläche, welche Größe der CONNOLLY-Oberfläche der energieoptimierten Struktur des jeweiligen Derivats entspricht).

|                                      |                  | $\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) |             |             |             |             |             |            |
|--------------------------------------|------------------|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
|                                      |                  | MIF-Blau                        | MIF-Grün    | Bis-BTD-MIF | MIF-Gelb    | MIF-Orange1 | MIF-Orange2 | MIF-Rot    |
|                                      | $\Delta f^{[a]}$ | <b>190a</b>                     | <b>190b</b> | <b>206</b>  | <b>190c</b> | <b>203</b>  | <b>190d</b> | <b>204</b> |
| Cy                                   | -0,001           | 2516                            | 4547        | 4092        | 3924        | 3753        | 2247        | 2832       |
| PhMe                                 | 0,013            | 2653                            | 5316        | 4526        | 4417        | 4415        | 3641        | 4334       |
| CHCl <sub>3</sub>                    | 0,148            | 2616                            | 6059        | 5822        | 5388        | 6668        | 4488        | -          |
| EE                                   | 0,2              | 2616                            | 6289        | 5316        | 4913        | 6574        | 5907        | -          |
| ACN                                  | 0,305            | -                               | -           | 7081        | -           | -           | -           | -          |
| $m$ [cm <sup>-1</sup> ]              |                  | 210,5                           | 7416        | 8544,1      | 5245,6      | 14436       | 14333       | 107295     |
| $R^2$ <sup>[b]</sup>                 |                  | 0,13                            | 0,88        | 0,89        | 0,68        | 0,93        | 0,86        | -          |
| $V$ [Å <sup>3</sup> ] <sup>[c]</sup> |                  | 2606,5                          | 2491,5      | 1513,5      | 2550,7      | 3425,4      | 2498,3      | 2953,4     |
| $r$                                  |                  | 8,54                            | 8,41        | 7,12        | 8,48        | 9,35        | 8,42        | 8,90       |
| $\Delta\mu$ [D]                      |                  | 3,6                             | 20,9        | 17,5        | 17,8        | 34,2        | 29,1        | 86,7       |

---

Dem gegenüber folgen die Derivate mit stärkeren Akzeptormotiven eher dem linearen Verhalten des Formalismus. Hierbei wurden für die entsprechenden Derivate Änderung der jeweiligen Dipolmomente zwischen den Grund- und angeregten Zuständen von über 17 D bestimmt, was auf Übergänge mit „charge-transfer“-Charakter hinweist. Im Rahmen der Molekülreihe zeigten die Diphenylamin-substituierten Materialien MIF-Orange1 **203** und MIF-Rot **204** die größten Veränderungen der Elektronendichteverteilungen.

Eine mögliche Erklärung für die mangelhafte Beschreibung des solvatochromen Verhaltens durch die fehlende Linearität der Daten nach Anwendung des des LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA-Formalismus kann in einer lediglich anteiligen Emission der Verbindungen über „charge-transfer“-Zustände liegen. Der Vergleich der aufgezeichneten Emissionsspektren der verschiedenen Derivate lässt grobe Strukturierungen der Emissionsbanden in unpolaren Lösungsmitteln beobachten, welche sich mit zunehmender Polarität der Lösungsmittel verändern und zum Teil verloren gehen. Ein solches Verhalten kann auf einen Übergang einer lokal angeregten, zu einer „charge-transfer“-basierten Emission hindeuten<sup>[290]</sup>, welche nicht durch den verwendeten Formalismus beschrieben wird.

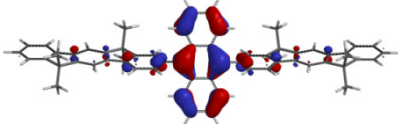
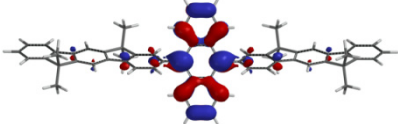
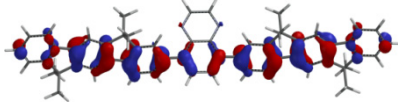
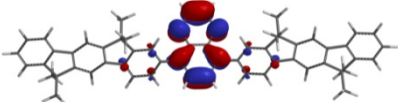
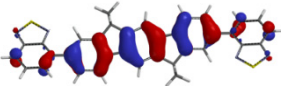
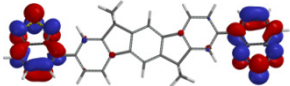
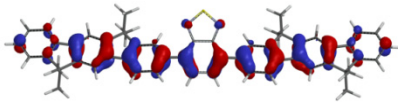
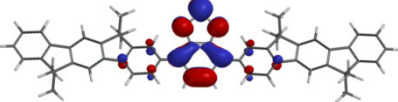
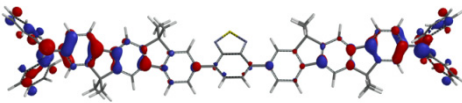
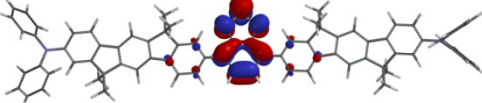
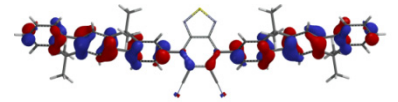
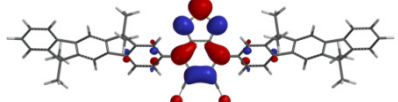
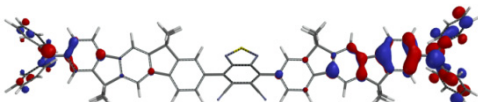
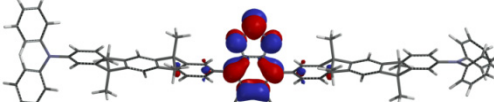
In Zuge der durchgeführten Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass die hergestellten Materialien, mit Ausnahme des Derivats MIF-Blau **190a**, ein ausgeprägtes solvatochromes Verhalten ihrer Emission aufzeigen. Anhand des Verfahrens von LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA konnten Hinweise gesammelt werden, dass die Solvatochromie auf polare, angeregte Zustände zurückzuführen ist, welche durch einen Übergang mit „charge-transfer“-Charakter entstehen. Es konnte ermittelt werden, dass die hergestellten Derivate dennoch zum Teil hohe Photolumineszenzquantenausbeuten im Film aufweisen und ihre Anwendung in OLEDs somit interessant erscheint.

#### 4.5.9. DFT-Rechnungen

Um das photophysikalische Verhalten der hergestellten Donor-Akzeptor-Derivate besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, welche eine Abschätzung der Elektronendichteverteilungen in den HOMO- und LUMO-Grenzorbitale der hergestellten Derivate erlauben. Die Berechnungen wurden mit dem Softwarepaket *Spartan 14*, unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP in Verbindung mit einem Doppel- bzw. Triple- $\zeta$ -Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen auf allen Schweratomen durchgeführt. Entsprechend vereinfachte Modellsysteme der synthetisierten Verbindungen (Ersatz der Alkyl- und Arylsubstituenten gegen Methyl, Vernachlässigung der lateralen alkylkettengebundenen Oxetane) wurden bezüglich ihrer Grundzustandsgeometrie im Vakuum energieoptimiert. Die

daraus resultierenden KOHN-SHAM-Grenzorbitale (HOMO und LUMO) sind in Tabelle 4.5.4 abgebildet.

Tabelle 4.5.4: DFT-Rechnung zur Bestimmung der Elektronendichteverteilung im Grund-, sowie im ersten angeregten Zustand der Donor-Akzeptor-Derivate (Funktional B3LYP).

| Derivat<br>(Basissatz)   | HOMO                                                                                | LUMO                                                                                 |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| MIF-Blau<br>(6-31+G*)    |    |    |
| MIF-Grün<br>(6-311G*)    |    |    |
| Bis-BTD-MIF<br>(6-311G*) |    |   |
| MIF-Gelb<br>(6-311G*)    |   |   |
| MIF-Orange1<br>(6-31+G*) |  |  |
| MIF-Orange2<br>(6-311G*) |  |  |
| MIF-Rot<br>(6-31+G*)     |  |  |

Anhand der durchgeführten Rechnungen lassen sich die Elektronendichteverteilungen der HOMO- und LUMO-Grenzorbitale auf den einzelnen Molekülsegmenten bestimmen. Wie in den Darstellungen in Tabelle 4.5.4 zu erkennen ist, sind die beteiligten Grenzorbitale des 0-0-Übergangs des blau-fluoreszierenden Derivats MIF-Blau **190a** dabei maßgeblich auf dem Anthracen-Molekülsegment lokalisiert. Diese Berechnung steht mit der Beobachtung im Einklang, dass die Emissionscharakteristik des hergestellten Derivats maßgeblich dem intrinsischen Verhalten von Anthracen entspricht.

---

Im Gegensatz hierzu zeigen Berechnungen der Modellverbindungen der Derivate MIF-Grün **190b**, Bis-BTD-MIF **206** und MIF-Gelb **190c** eine relativ gleichmäßige Verteilung der Elektronendichte des HOMO-Energieniveaus über das gesamte molekulare Rückgrat, wohingegen das LUMO-Grenzorbinale fast ausschließlich auf den Akzeptormotiven lokalisiert ist. Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei den Modellsystemen der Diphenylamin-substituierten Derivate MIF-Orange1 **203** und MIF-Rot **204**, sowie des Bisnitril-substituierten Derivats MIF-Orange2 **190d** beobachten. Ein wesentlicher Unterschied ist hierbei jedoch, dass sich die Elektronendichte des HOMO-Grenzorbinals eher auf den lateralen Indenofluoren-Molekülsegmenten konzentriert und weniger stark über das Akzeptormotiv konjugiert ist. Die Lokalisierung der Elektronendichte des LUMO-Energieniveaus ist hingegen fast ausschließlich auf das Akzeptormotiv begrenzt.

Aus den durchgeführten Berechnungen wird ersichtlich, dass es sich, mit Ausnahme der Anthracen-basierten Verbindung **190a**, bei den hergestellten Derivaten um Materialien handelt, deren elektronischer Übergang zwischen den beiden Zuständen ein großes Maß der Umverteilungen von Elektronendichte zur Folge hat. In Folge der Anregung kommt es zur Lokalisierung von Elektronendichte, was indikativ für die Existenz von polaren „Charge Transfer“-Zuständen ist. Diese Beobachtung steht somit mit den Ergebnissen im Einklang, welche im Rahmen des LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA Formalismus erhalten wurden.

Es ist zu betonen, dass die berechnete gleichmäßige Verteilung der Elektronendichte des HOMO-Energieniveaus über das gesamte  $\pi$ -konjugierte System im Widerspruch zum cyclovoltammetrisch beobachteten Verhalten der Materialien steht. Während die weiträumige Konjugation der Elektronen eine Anhebung der energetischen Lage des HOMO-Grenzorbinals im Vergleich zum unsubstituierten MIF-Molekül **164b** bedeuten würde, wurden mittels Cyclovoltammetrie Oxidationspotentiale, und somit HOMO-Energielagen bestimmt, welche dem ursprünglichen HOMO-Energieniveau des unsubstituierten Dihydroindeno[1,2-*b*]fluorens **164b** entsprechen. Es ist somit davon auszugehen, dass die Donor-Akzeptor-Derivate eine tatsächlich verringerte Konjugation entlang des molekularen Rückgrats aufweisen, welche auf eine erhöhte Torsion zwischen den Molekülsegmenten hindeutet.

#### 4.5.10. Vernetzungsversuche

Um die hergestellten Derivate in flüssigphasenprozessierten OLEDs verwenden zu können, mussten geeignete Vernetzungsbedingungen unter Verwendung der Photosäure OPPI **131** ermittelt werden (Tabelle 4.5.5). Die Versuche wurden, in Kooperation mit J. PASCHEK im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln), unter Verwendung von toluolischen Lösungen der Verbindungen auf gereinigten Glassubstraten und unter Schutzgasatmosphäre



durchgeführt. Die Bestimmung der Lösungsmittelbeständigkeit der hergestellten Filme erfolgte durch die profilometrische Messung der absoluten Schichtdicke vor und nach dem Spülen der Filme mit Toluol. Es konnte beobachtet werden, dass die benötigte Menge der Photosäure im Zusammenhang zu den funktionellen Gruppen der jeweiligen Derivate steht.

Tabelle 4.5.5: Ermittlung geeigneter Vernetzungsbedingungen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre ([a] Bestimmung der Lösungsmittelresistenz durch profilometrische Messung der absoluten Schichtdicke vor und nach dem Spülen der Filme nach der Vernetzung, [b] Intensität der PL des unvernetzten Films wurde nicht vollständig erreicht).

| Verbindung              | Photosäure<br>OPPI 131 | Bedingung    | Lösungsmittel-<br>Resistenz <sup>[a]</sup> [%] |
|-------------------------|------------------------|--------------|------------------------------------------------|
| MIF-Blau <b>190a</b>    | 2 mol%                 | 5 min 130°C  | 93                                             |
|                         | 2 mol%                 | 5 min 180°C  | 99                                             |
| MIF-Grün <b>190b</b>    | 2 mol%                 | 5 min 130°C  | -                                              |
|                         | 4 mol%                 | 5 min 150°C  | -                                              |
|                         | 2 mol%                 | 5 min 180°C  | -                                              |
|                         | 8 mol%                 | 20 min 180°C | -                                              |
| MIF-Gelb <b>190c</b>    | 2 mol%                 | 5 min 130°C  | 82                                             |
|                         | 2 mol%                 | 15 min 130°C | 79                                             |
|                         | 3 mol%                 | 5 min 130°C  | 84                                             |
|                         | 4 mol%                 | 5 min 130°C  | 85 <sup>[b]</sup>                              |
|                         | 2 mol%                 | 30 min 180°C | 86                                             |
| MIF-Orange2 <b>190d</b> | 4 mol%                 | 5 min 130°C  | -                                              |
|                         | 6 mol%                 | 10 min 200°C | 32                                             |
|                         | 8 mol%                 | 5 min 130°C  | 5                                              |
|                         | 8 mol%                 | 20 min 130°C | 43                                             |
|                         | 8 mol%                 | 30 min 180°C | 88 <sup>[b]</sup>                              |

Während die Vernetzung des Derivats MIF-Blau **190a** bereits unter Verwendung von 2 mol% der Photosäure zu vollständig unlöslichen Filmen führte, gelang es selbst unter Verwendung von 8 mol% OPPI **131** keine unlöslichen Filme des Derivats MIF-Grün **190b** herzustellen. Die Vernetzung der Verbindung MIF-Gelb **190c** führte unter Verwendung von 2 mol% der Photosäure zu Filmen mit einer Lösungsmittelbeständigkeit von 86%. Hierbei war es jedoch erforderlich, auf Grund der Problematik von verbleibenden, fluoreszenzquenchenden Rückständen der PIX (Kapitel 2.3.3), eine thermische Behandlung bei 180°C durchzuführen, um die Ursprungsintensität der Photolumineszenz zu erreichen. Zur Vernetzung des Bisnitrils MIF-Orange2 **190d** zeigte sich, dass der Einsatz von 8 mol% der Photosäure und eine

---

thermische Behandlung bei 180°C zu Filmen mit einer Lösungsmittelbeständigkeit von 88% führten. Hierbei konnte jedoch die Intensität ihrer ursprünglichen Photolumineszenz nicht vollständig wiederhergestellt werden.

Auf Grund der ähnlichen strukturellen Gegebenheiten der Derivate **190**, ist von keinem unterschiedlichen Vernetzungsverhalten der Verbindungen auszugehen, welches auf sterische Effekte, die räumliche Nähe der vernetzbaren Gruppen oder auf die Maschenweite des entstehenden Netzwerks zurückzuführen wäre. Es ergeben sich hingegen Unterschiede durch Heteroatome und funktionelle Gruppen, welche den Verlauf der chemischen Vernetzungsreaktion beeinflussen könnten.

In diesem Zusammenhang ist bekannt, dass die Stickstoffatome des 2,1,3-Benzothiadiazols eine äußerst geringe Basizität aufweisen.<sup>[291]</sup> Sie sollten somit keine Einfluss auf die säurekatalysierte, kationische ringöffnende Polymerisation der Oxetane haben. Aus diesem Grund wurden bereits bei einer Photosäurekonzentration von 2 mol% eine Lösungsmittelbeständigkeit des Films von über 80% erreicht.

Demgegenüber reagieren die Stickstoffatome des Chinoxalins schwach basisch ( $pK_b = 13,41$ ), was zu einer Beeinträchtigung der Initiation der Vernetzungsreaktion führen könnte. Es zeigte sich, dass die Vernetzung des Derivats MIF-Grün **190b** unter Laboratmosphäre und unter Verwendung hoher Photosäurekonzentrationen von 20 wt% möglich ist.

Nitrile reagieren ebenfalls schwach basisch und können darüber hinaus unter aziden Bedingungen nukleophil angegriffen werden. Auch wenn sich in diesem Zusammenhang keine Unterschiede in den Photolumineszenzspektren der unvernetzten und vernetzten Filme der Verbindung MIF-Orange2 **190d** erkennen lassen, so konnte im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen dennoch ein schlechteres Vernetzungsverhalten dieses Derivats, sowie das Nichterreichen der initialen Photolumineszenzintensität beobachtet werden.

Zusammenfassend konnten somit Vernetzungsbedingungen der Derivate MIF-Blau **190a**, MIF-Gelb **190c** und MIF-Orange2 **190d** erarbeitet werden, welche ihre Anwendung in flüssigphasenprozessierten OLEDs gestattet. Eine strukturelle Besonderheit stellt hierbei die Verwendung der vernetzbaren, nitirilsubstituierten Verbindung MIF-Orange2 **190d** dar.

---

#### 4.5.11. Anwendung ausgewählter Materialien als Emitter in Lösungs-prozessierten, mehrschichtigen OLEDs

Um die Anwendbarkeit der hergestellten Materialien in den Emitterschichten Flüssigphasen-prozessierter OLEDs zu überprüfen, wurden die drei Derivate MIF-Blau **190a**, MIF-Gelb **190c** und MIF-Orange2 **190d** im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) in standardisierten Schichtstapeln verarbeitet (Abbildung 4.5.6). Hierzu wurden ITO-beschichtete Glasträger mit einer Lochinjektionsschicht aus PEDOT:PSS versehen und sukzessiv die beiden vernetzbaren Lochtransportschichten der Materialien QUPD **136** und OTPD **133** aufgetragen. Anschließend konnte die Schicht des jeweiligen Emitters prozessiert werden. Auf Grund der Vernetzbarkeit der drei Derivate war es hierbei möglich jeweils zwei Bauteilkonfigurationen **A** und **B** herzustellen, welche eine weitere, flüssigphasenprozessierte Elektronentransportschicht des Materials TPBi **8** umfassten. Um dem Auftreten möglicher Ladungsträgerinjektions- und -transportlimitationen nachzugehen, wurden hierbei unterschiedliche Schichtdicken der Emittermaterialien hergestellt, wobei der Abstand der Emissionsschichtmitte zur Kathode möglichst konstant gehalten wurde. Darüber hinaus wurden, um den Einfluss der Vernetzung der Emittermaterialien auf die Bauteilcharakteristiken zu beobachten, jeweils zwei weitere Bauteile hergestellt, welche keine weitere TPBi-Schicht enthielten. Hierbei wurden Bauteilvarianten verwendet, in welchen die Emitterschichten vernetzt (Bauteil **C**) beziehungsweise unvernetzt eingesetzt wurden (Bauteil **D**). Es ist zu betonen, dass es sich bei den verwendeten Schichtdicken um keine optimierten Konfigurationen handelt und dies möglicherweise zu Minderungen der ermittelten Leistungsparameter führen kann. Darüber ergibt sich auf Grund des unterschiedlichen Abstands der Rekombinationszone zur reflektierenden Kathode eine verminderte Vergleichbarkeit der Bauteilvarianten mit und ohne ETL.

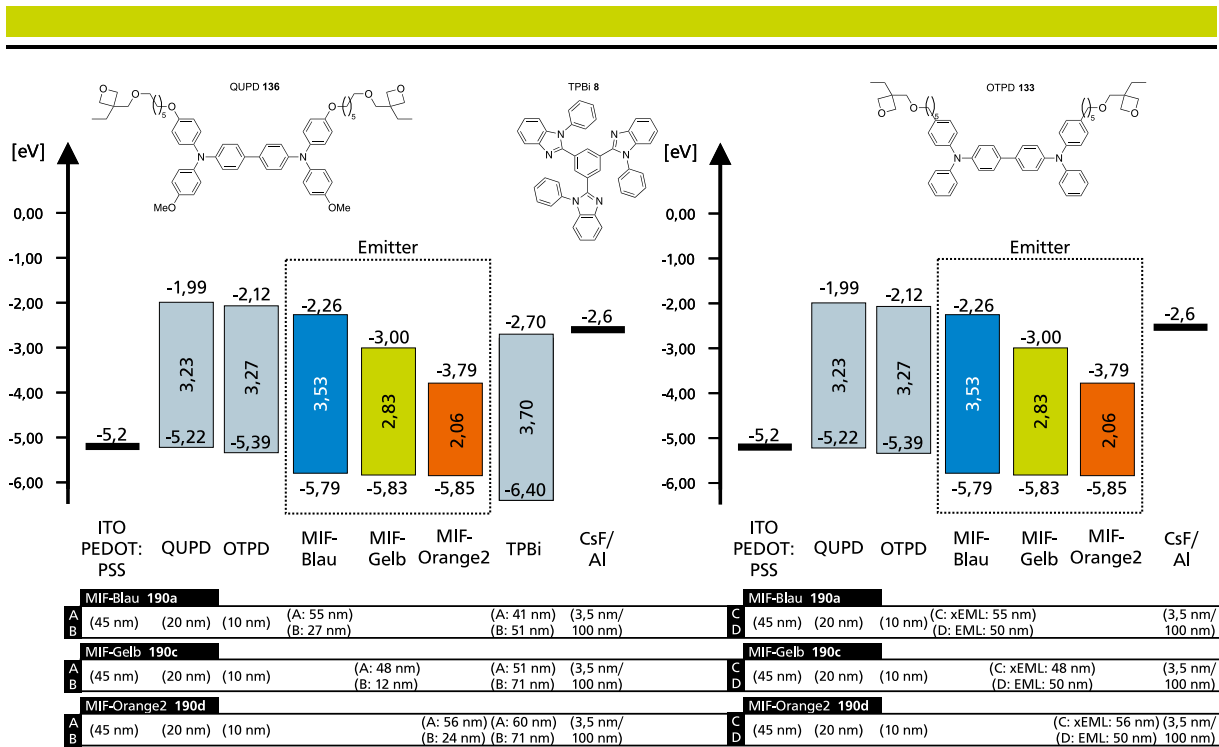


Abbildung 4.5.6: Hergestellte OLED-Schichtstapel unter Verwendung der Emittiermaterialien MIF-Blau 190a, MIF-Gelb 190c und MIF-Orange2 190d.

#### 4.5.11.1. MIF-Blau 190a

Wie anhand der aufgezeichneten Bauteilcharakteristiken zu beobachten ist, führt die Vernetzung des Emitters MIF-Blau 190a allgemein zu einer Erhöhung der Einschaltspannungen der Dioden (Abbildung 4.5.7). Der Vergleich der Werte zwischen den Bauteile **A** und **B**, welche unter Verwendung einer zusätzlichen ETL konstruiert wurden und welche unterschiedliche Schichtdicken des Emittiermaterials aufweisen, lässt hierbei auf Ladungs-transportlimitationen schließen.

Es kann beobachtet werden, dass die Vernetzung der Emittiermaterialien allgemein zu Bauteilen führt, welche geringere Stromdichten als die Diode der unvernetzten Emittierschicht erreichen. Im Bereich hoher Betriebsspannungen von über 11 V ist es jedoch unter Verwendung der vernetzten Bauteilkonfiguration **C** möglich höhere Stromdichten als im Fall der unvernetzten Emittierschicht (Diode **D**) zu erreichen. Die äußerst geringen Stromdichten in Bauteil **A** könnten dazu führen, dass dieses Bauteil letztlich die geringste Leuchtdichte der verschiedenen Bauteilkonfigurationen erzielt.

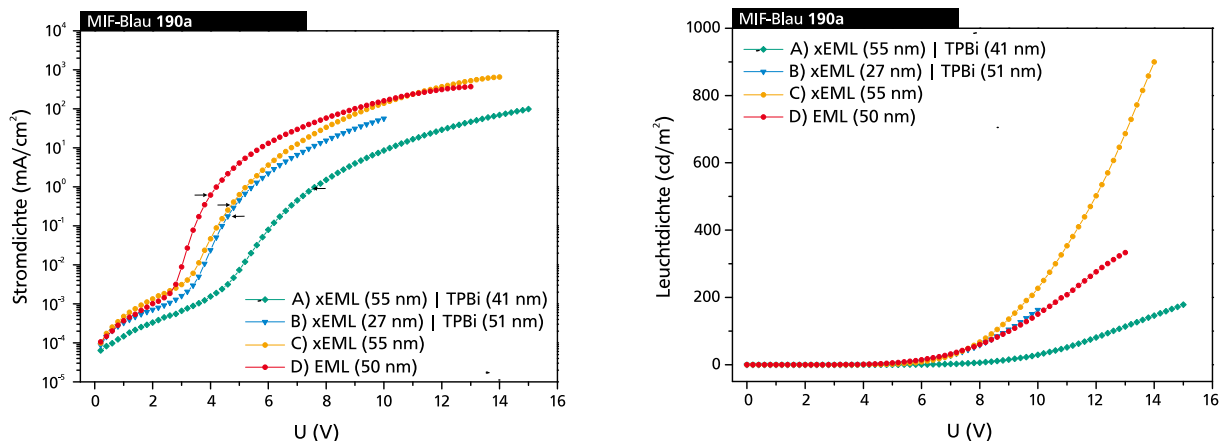


Abbildung 4.5.7: LIV-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Blau **190a** als Emittermaterial (Einschaltspannungen mit schwarzen Pfeilen markiert).

In Übereinstimmung mit den höheren erzielten Stromdichten erreichte die Diode der Konfiguration **C** im Bereich höherer Betriebsspannungen die höchste Leuchtdichte der Bauteilreihe. Die aufgezeichneten Elektrolumineszenzspektren zeigen in der Bauteilkonfiguration **C** das Ausbleiben intensiver Nebenbanden. Das Elektrolumineszenzspektrum der Verbindung entspricht somit im Wesentlichen dem Photolumineszenzspektrum (Abbildung 4.5.8, Insert) und zeigt nur eine geringe Verbreiterung der Emissionsbande bei 456 nm. Dem entgegen lassen sich in dem Spektren der Bauteilkonfiguration **D** neben der nativen Emissionsbande zusätzliche, breite, niederenergetische Komponenten bei 525 nm und 560 nm beobachten. Der Ursprung dieser Emissionsbanden ist nicht geklärt. Mögliche Erklärungen könnten in der Defektbildung oder, in Hinblick auf die Emissionseigenschaften des Bauteils **C** mit der vernetzten Emitterschicht, auf eine anteilige Emission durch Excimerenbildung des Anthracenmotivs hinweisen.<sup>[292]</sup> In diesem Fall würde durch die Vernetzung des Emitters in Bauteil **C** eine Stabilisierung der amorphen Molekülanordnung erfolgen, welche die stabile Emission im blauen Spektralbereich erklären würde. Neben den genannten Emissionsbanden konnten in den Elektrolumineszenzspektren der Dioden **C** und **D** keine Komponenten im roten Wellenlängenbereich beobachtet werden, wie es in den Spektren der Bauteile **A** und **B** der Fall ist. Der Ursprung dieser Emissionsbanden bei 600 nm konnte nicht zugeordnet werden.

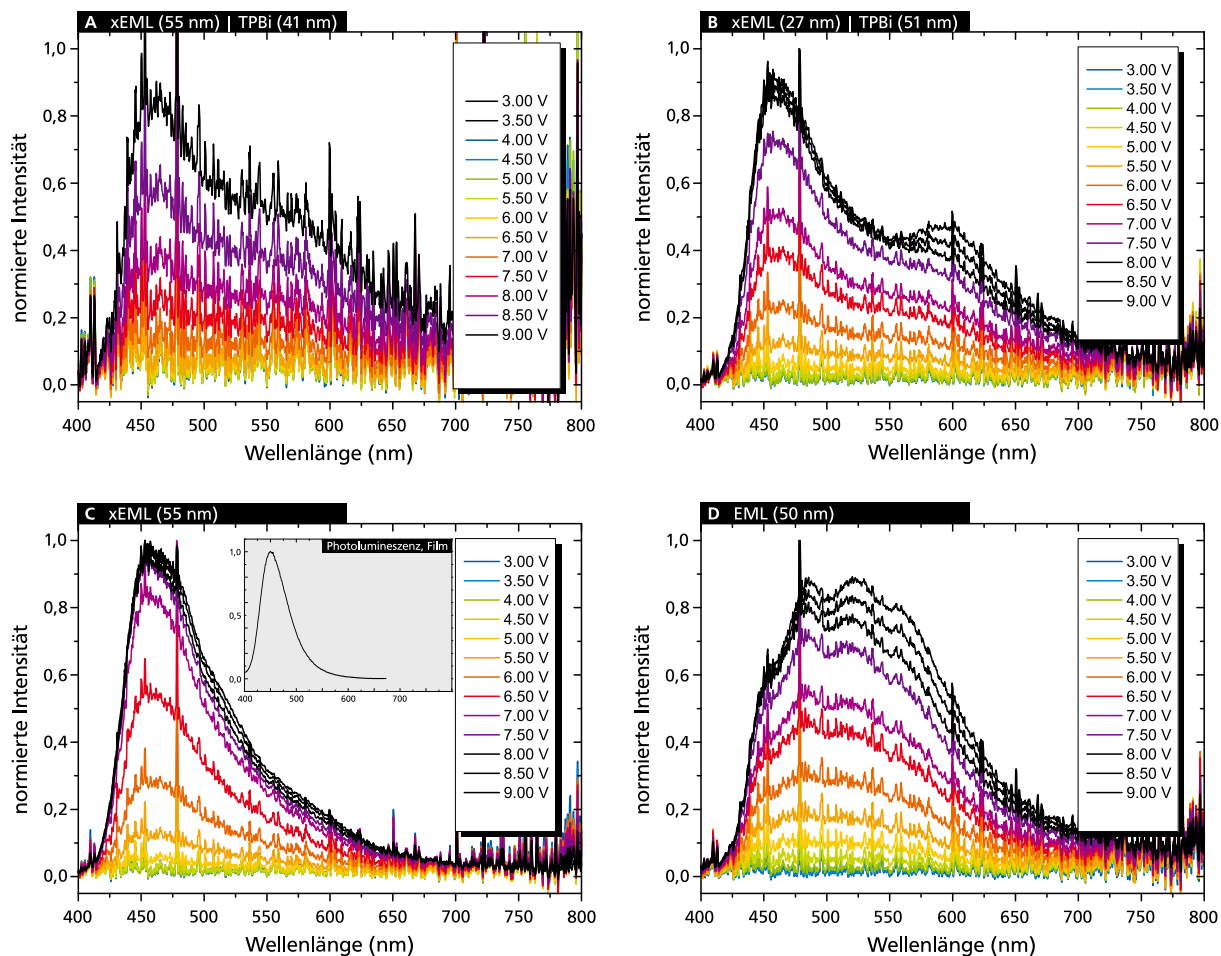


Abbildung 4.5.8: Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Blau **190a** als Emittiermaterial (Insert: Photolumineszenz im unvernetzten Film).

Es zeigt sich somit, dass es über die Strategie der Verwendung von Anthracenmotiven möglich ist die Emissionsfarbe einer MIF-basierten, flüssigphasenprozessierten OLED im blauen Spektralbereich zu stabilisieren. Verglichen zu den Dioden, welche unter Verwendung des PMIF **180** ( $EL_{max} = 439 \text{ nm}$ ) und den DPA-MIFs **182** ( $EL_{max} = 423/431 \text{ nm}$ ) hergestellt wurden, emittiert die OLED des Derivats MIF-Blau **190a** ( $EL_{max} = 459 \text{ nm}$ ) in einem für das menschliche Auge empfindlicheren Bereich des blauen Farbraums. Ein direkter Vergleich der Leistungsparameter aller hergestellten, blau-emittierenden OLEDs ist auf Grund der unterschiedlichen Schichtdicken, sowie der beobachteten Farbveränderung nicht möglich.

#### 4.5.11.2. MIF-Gelb **190c**

Verglichen zu den Bauteilen des Emittiermaterials MIF-Blau **190a**, zeichnen sich die hergestellten OLEDs des Emittiermaterials MIF-Gelb **190c** allgemein durch die geringeren Werte ihrer Einschaltspannungen aus (Abbildung 4.5.9). Hierbei ist zu beobachten, dass die Variation der Emitterschichtdicke zwischen den Bauteilen der Konfigurationen **A** und **B** zu einer geringeren Änderung der Einschaltspannungen und erreichbaren Stromdichten führt, als

es bei den Leuchtdioden des Emittersmaterials MIF-Blau **190a** der Fall ist. Die Ursache hierfür kann auf die geringeren vorhandenen Energiebarrieren zwischen den Schichten der Bauteile des Emitters MIF-Gelb **190c** zurückgeführt werden, welcher darüber hinaus einen ausgeglicheneren Ladungstransport aufzuweisen scheinen. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem Ladungstransportverhalten, welches für das literaturbekannte, Fluoren- und Benzothiadiazol-basierte Emittercopolymer F8BT **126** bestimmt wurden.<sup>[293]</sup>

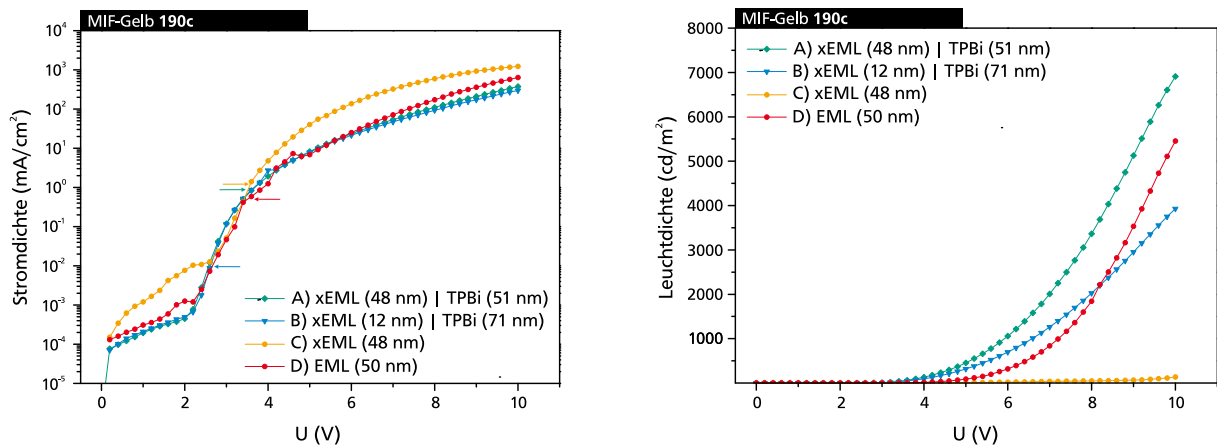


Abbildung 4.5.9: LIV-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Gelb **190c** als Emittersmaterial (Einschaltspannungen mit farblichen Pfeilen markiert).

Im Rahmen der hergestellten Bauteilreihe des Emitters MIF-Gelb **190c** zeigt das Bauteil der Konfiguration **C** den steilsten Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve. Hierbei kann jedoch beobachtet werden, dass diese Bauteilkonfiguration trotz der höchsten erzielten Stromdichte die geringste Leuchtdichte erzeugt. Dieses Bauteilverhalten ist außergewöhnlich und in seiner Ursache nicht geklärt. Die Unregelmäßigkeiten der Strom-Spannungs-Kurve im Bereich niedriger Betriebsspannungen lassen jedoch auf Material- oder Bauteildegradationen schließen.

Die Einführung einer weiteren Elektronentransportschicht reduziert das Maß der erreichbaren Stromdichten und führt zu den Bauteilen mit stärkeren Skalierungen der erzielten Leuchtdichte in Abhängigkeit der angelegten Betriebsspannung. Hierbei zeigt das Bauteil **A**, welches unter Verwendung der größeren Emitterschichtdicke und einer zusätzlichen Elektronentransportschicht hergestellt wurde, innerhalb der Reihe die höchste erreichte Leuchtdichte von 6911 cd/m<sup>2</sup> bei einer Betriebsspannung von 10 V.

Die Betriebsspannungs-abhängigen Elektrolumineszenzspektren aller hergestellter Bauteilkonfigurationen sind frei von Nebenbanden und zeigen lediglich eine breite Emissionsbande, welche im Fall der Bauteile **A** und **B** ein Maximum bei einer Wellenlänge von 561 nm hat und bei den Bauteilen **C** und **D** auf 533 nm verschoben ist (Abbildung 4.5.10). Die Emission der

Bauteile **C** und **D**, welche ohne den Einsatz einer zusätzlichen TPBi-Schicht hergestellt wurden, zeigt dabei eine schmalere Halbwertsbreite.

Im Elektrolumineszenzspektrum des Bauteils der Konfiguration **C** lässt sich zudem eine weitere, schwache Emissionsbande bei etwa 430 nm erkennen, welche mit zunehmenden Betriebsspannungen in ihrer relativen Intensität abnimmt.

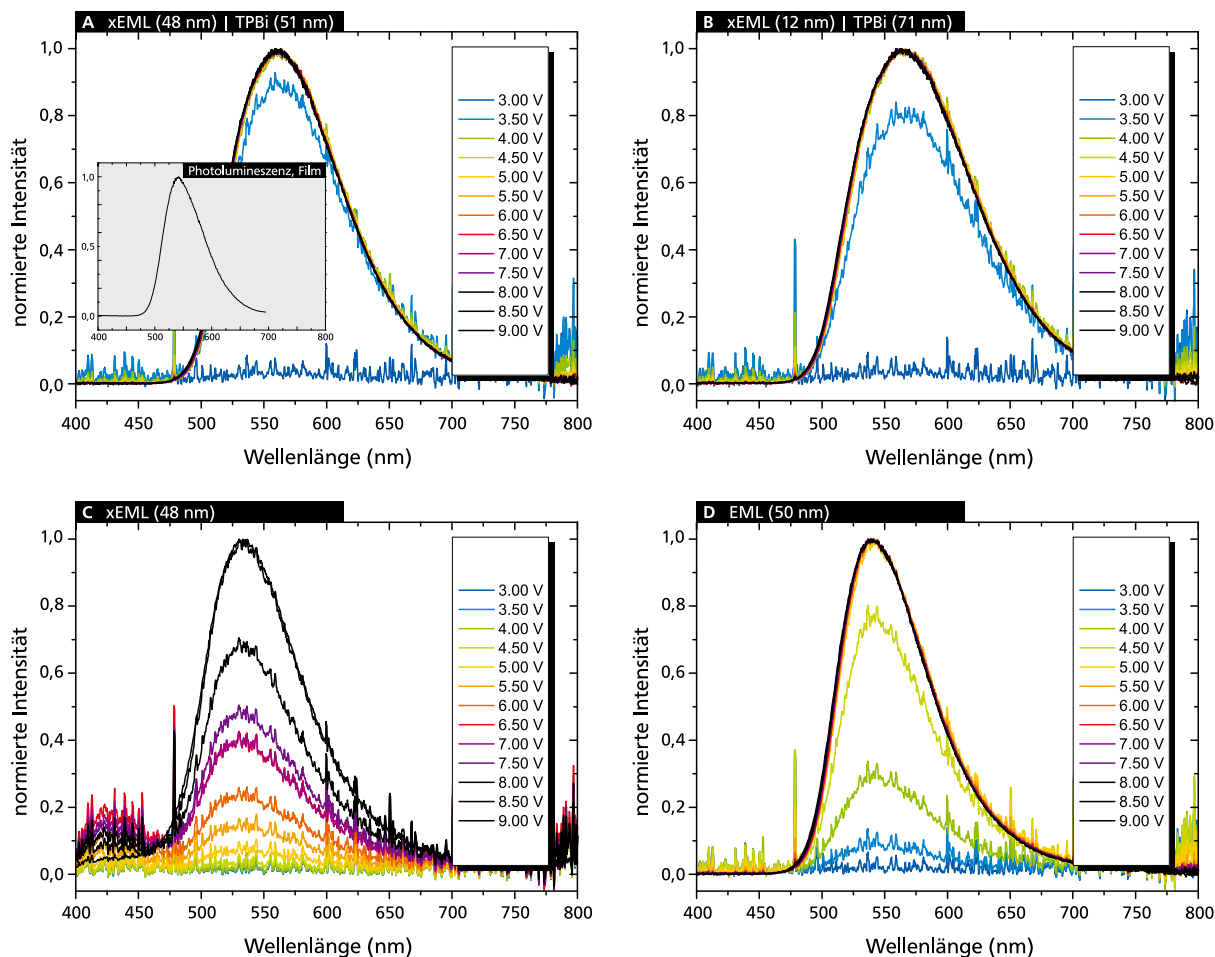


Abbildung 4.5.10: Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Gelb **190c** als Emittiermaterial (Insert: Photolumineszenz des unvernetzten Films).

Es ist somit unter Verwendung des Benzothiadiazol-Akzeptormotivs gelungen das Emissionsverhalten der MIF-basierten Derivate in den grünen Spektralbereich zu verschieben. Die flüssigphasenprozessierten OLEDs zeigen im Bereich erhöhter Betriebsspannungen eine defektfreie Elektrolumineszenz und zeichnen sich in den Konfigurationen **A** und **B** durch erhöhte Leistungsparameter von 5,84 cd/A und 0,82 lm/W aus (Tabelle 4.5.6).



### 4.5.11.3. MIF-Orange2 190d

Die hergestellten Dioden des Emittiermaterials MIF-Orange2 **190d** zeigen allgemein sehr geringe erzeugte Stromdichten und hohe Einschaltspannungen (Abbildung 4.5.11).

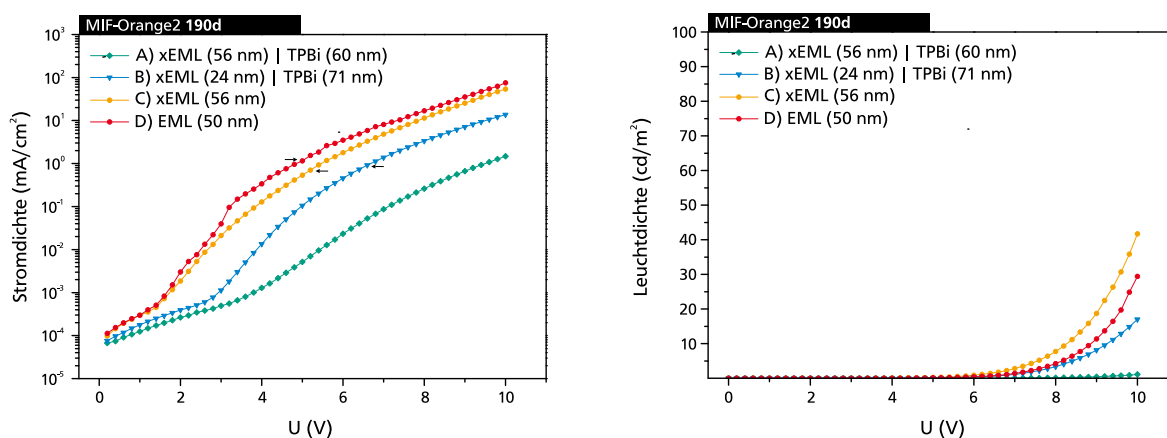


Abbildung 4.5.11: LIV-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Orange2 **190d** als Emittiermaterial (Einschaltspannungen mit schwarzen Pfeilen markiert).

Die Bauteile erzeugen dabei lediglich geringe Leuchtdichten, wobei die Betriebsspannungsabhängigen Elektrolumineszenzspektren der Konfigurationen **A** und **B** eine breite Emissionsbande enthalten, welche mit 647 nm weiter bathochrom verschoben ist, als es für die Bauteile der Konfigurationen **C** und **D** (617 nm) der Fall ist (Abbildung 4.5.12). Die Emission bei 617 nm entspricht hierbei annähernd der Emissionswellenlänge, welche im Rahmen der Photolumineszenzmessungen (612 nm) ermittelt wurde (Abbildung 4.5.12, Insert). Die Dioden der Konfigurationen **C** und **D** zeigten darüber hinaus jedoch zusätzliche Emissionsbanden im infraroten Wellenlängenbereich. Der Ursprung dieser Emissionskomponente konnte nicht zugeordnet werden.

Im Rahmen der durchgeführten optischen Charakterisierung des Materials MIF-Orange2 **190d** wurde im Film eine interne Quantenausbeute von 34% ermittelt. Dieser Wert ist zwar im Vergleich zu den Derivaten MIF-Blau **190a** (40%) und MIF-Gelb **190c** (70%) der geringste Wert der Reihe, kann aber nicht der alleinige Grund für die geringen Leuchtdichten der hergestellten OLEDs sein.

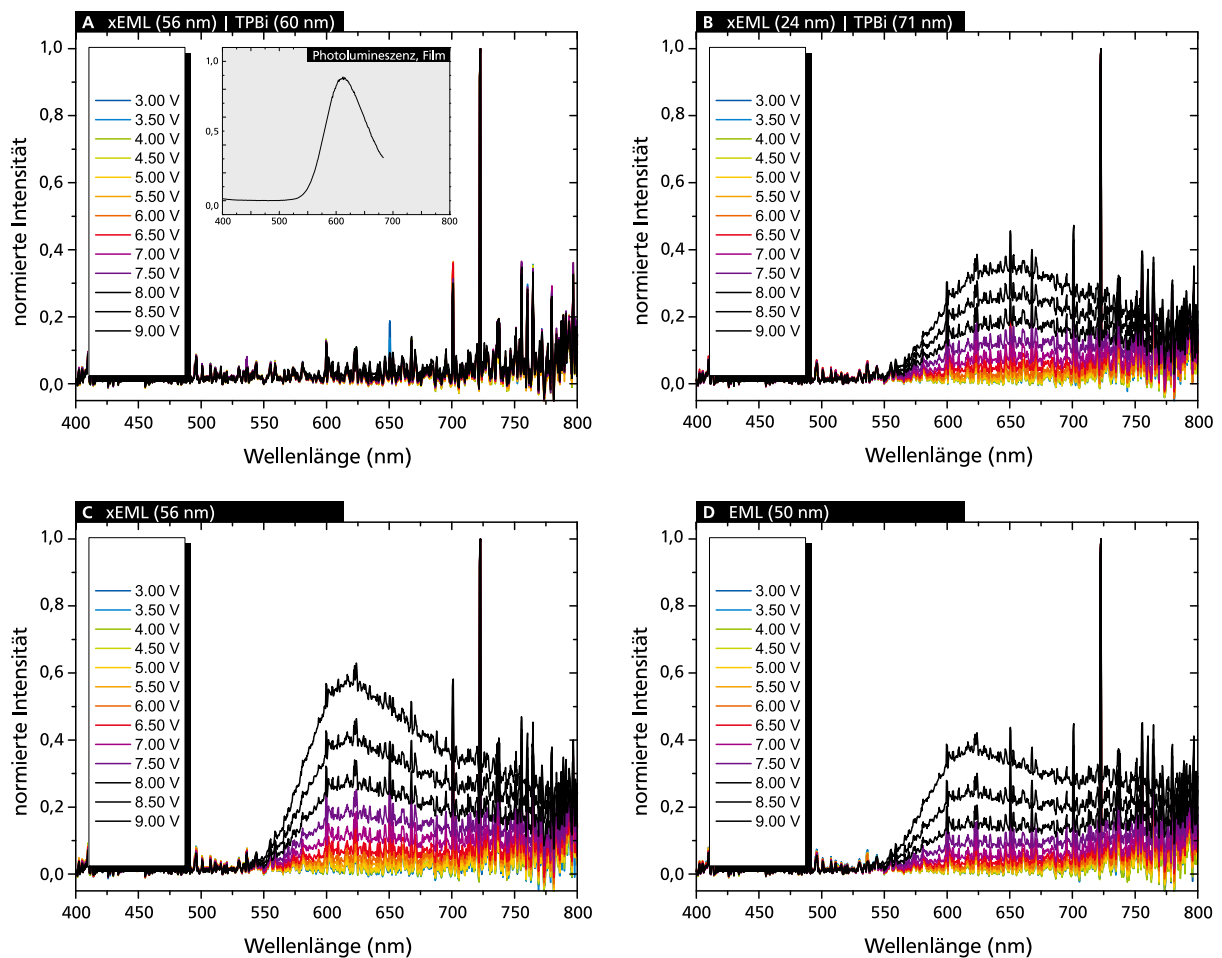


Abbildung 4.5.12: Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von MIF-Orange2 **190d** als Emittermaterial (Insert: Photolumineszenz des unvernetzten Films).

Darüber hinaus konnten im Rahmen der durchgeführten Vernetzungsversuche keine Bedingungen ermittelt werden, welche die ursprüngliche Intensität der Photolumineszenz des Films nach der Polymerisation vollständig wiederherstellen. Dies bedeutet eine weitere Verringerung der theoretisch erreichbaren Quantenausbeute des Emitters.

In dem Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven kann darüber hinaus beobachtet werden, dass die Bauteile nur sehr schwach ausgeprägte Diodenkennlinien erzeugen und eher einem OHM'schen Verhalten folgen. Ein solches Verhalten kann durch die Existenz von Fallenzuständen im Film erklärt werden, welche auf kritische Verunreinigungen zurückgeführt oder durch das möglicherweise intrinsisch schlechte Ladungstransportvermögen des Materials erklärt werden. Eine Möglichkeit die Ladungstransporteigenschaften eines Emitters von seiner Emission zu entkoppeln, ist die Einbettung des Moleküls in eine Matrix. In einem solchen System wäre eine tiefgehende Untersuchung des Emitters möglich.

Im Rahmen der hergestellten Bauteilreihe der Emittermaterialien MIF-Blau **190a**, MIF-Gelb **190c** und MIF-Orange2 **190d** konnte somit gezeigt werden, dass es unter Verwendung

ausgewählter Akzeptormotive möglich ist die Emissionsfarbe vernetzbarer, MIF-basierter Funktionsmaterialien zu manipulieren. Hierbei konnte flüssigphasenprozessierte OLEDs hergestellt werden, in welchen eine Stabilisierung dieser Emissionsfarbe erfolgte. Die nachfolgende Tabelle 4.5.6 gibt eine Zusammenfassung der ermittelten OLED-Kennwerte.

Tabelle 4.5.6: Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung der Emittiermaterialien MIF-Blau **190a**, MIF-Gelb **190c** und MIF-Orange 2 **190d** in ihren unterschiedlichen Bauteilkonfigurationen ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/QUPD(20nm)/OTPD(10nm)/Konfigurationsvariante/CsF(3,5nm)/Al(100nm)), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m<sup>2</sup>).

| Bauteil <sup>[a]</sup>        | U <sub>on</sub><br>[V]<br>[b] | EL <sub>max</sub><br>[nm] | L <sub>max</sub><br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>(U@<br>Lmax) | LE<br>[cd/A]<br>@100<br>cd/m <sup>2</sup> | PE<br>[lm/W]<br>@100<br>cd/m <sup>2</sup> | EQE<br>[%]<br>@100<br>cd/m <sup>2</sup> | U [V]                             |                                    |                                   |                                    | CIE @<br>8V  |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------|
|                               |                               |                           |                                                          |                                           |                                           |                                         | @<br>10<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>cd/<br>m <sup>2</sup> | @<br>1000<br>cd/<br>m <sup>2</sup> |              |
| xMIF-Blau(55nm)/TPBi(41nm)    | 7,61                          | 457                       | 178<br>(15 V)                                            | 0,26                                      | 0,06                                      | n.B.                                    | 10,2                              | 15                                 | 12,6                              | -                                  | (0,29, 0,32) |
| xMIF-Blau(27nm)/TPBi(51nm)    | 4,69                          | 457                       | 159<br>(10 V)                                            | 0,34                                      | 0,12                                      | 0,125                                   | 7,55                              | -                                  | 8,97                              | -                                  | (0,28, 0,30) |
| xMIF-Blau(55nm)               | 4,81                          | 456                       | 903<br>(14 V)                                            | 0,18                                      | 0,06                                      | 0,09                                    | 6,80                              | 9,53                               | 8,53                              | -                                  | (0,21, 0,24) |
| MIF-Blau(50nm)                | 4,03                          | 486                       | 323<br>(13 V)                                            | 0,11                                      | 0,04                                      | n.B.                                    | 5,68                              | 8,80                               | 8,0                               | -                                  | (0,29, 0,39) |
| xMIF-Gelb(48nm)/TPBi(51nm)    | 3,67                          | 561                       | 6911<br>(10 V)                                           | 7,07                                      | 5,84                                      | 0,82                                    | 5,15                              | 7,46                               | 3,84                              | 5,97                               | (0,44, 0,54) |
| xMIF-Gelb(12nm)/TPBi(71nm)    | 2,73                          | 564                       | 3871<br>(10 V)                                           | 4,76                                      | 3,66                                      | 0,81                                    | 5,22                              | 7,73                               | 4,03                              | 6,60                               | (0,45, 0,53) |
| xMIF-Gelb(48nm)               | 3,56                          | 533                       | 182<br>(9,2 V)                                           | 0,01                                      | 0,005                                     | 0,004                                   | 4,06                              | 5,29                               | 7,03                              | -                                  | (0,33, 0,52) |
| MIF-Gelb                      | 3,50                          | 539                       | 4833<br>(10 V)                                           | 1,48                                      | 0,97                                      | 0,05                                    | 4,99                              | 6,93                               | 4,74                              | 6,76                               | (0,38, 0,59) |
| xMIF-Orange2(56nm)/TPBi(60nm) | -                             | -                         | -                                                        | -                                         | -                                         | -                                       | -                                 | -                                  | -                                 | -                                  | -            |
| xMIF-Orange2(24nm)/TPBi(71nm) | 6,65                          | 647                       | 17,9<br>(10 V)                                           | -                                         | -                                         | -                                       | 9,41                              | -                                  | -                                 | -                                  | (0,53, 0,34) |
| xMIF-Orange2(56nm)            | 5,2                           | 617                       | 39,5<br>(10 V)                                           | -                                         | -                                         | -                                       | 7,51                              | -                                  | -                                 | -                                  | (0,56, 0,36) |
| MIF-Orange2                   | 5,0                           | 617                       | 31,1<br>(10 V)                                           | -                                         | -                                         | -                                       | 7,39                              | -                                  | -                                 | -                                  | (0,53, 0,35) |

---

#### 4.5.12. Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurden vernetzbare, MIF-basierte Donor-Akzeptor-Derivate hergestellt. Durch die Wahl geeigneter Akzeptormotive sollte eine Modulation der Bandlücke und der Emissionsfarbe erfolgen. Analog der Synthesen in Kapitel 4.4.3 wurden die vernetzbaren Oxetanfunktionen in Form des funktionalisierten Kaliumtrifluoroborats **187** eingeführt, was zu einem geringen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Derivate führte. Während die Synthese der Verbindungen MIF-Blau **190a**, MIF-Grün **190b** und MIF-Gelb **190c** über eine doppelte SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung des MIF-Boronsäureesters **193** mit den verschiedenen Akzeptor-Dibromiden **194a-c** erfolgte, gelang die Synthese des elektronen-defizitären Dicyanobenzothiadiazol-basierten Derivats MIF-Orange2 **190d** über eine doppelte Kreuzkupplung des Bisnitrils **194d** mit dem MIF-Bromid **194** unter C-H-Aktivierung. Darüber hinaus wurden mit den Verbindungen MIF-Orange1 **203** und MIF-Rot **204** weitere Derivate mit erhöhter Donorstärke hergestellt. Die Verbindung Bis-BTD-MIF **206** verfügte über eine invertierte Akzeptor-Donor-Akzeptor-Struktur.

Die hergestellten Derivate wurden mittels Cyclovoltammetrie auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht und es wurde hierbei festgestellt, dass die energetische Lage des HOMO-Grenzorbitals maßgeblich von der Donorkomponente bestimmt wird und dass die Lage des jeweiligen LUMOs von dem Akzeptorsegment abhängig ist. Es zeigte sich somit, dass sich durch die Wahl der jeweiligen Donor- und Akzeptorkomponenten die Größe der elektrischen Bandlücke maßschneidern und auf ihre jeweilige Anwendung anpassen lässt.

Anschließend wurden die Verbindungen mittels UV(vis)- und Photolumineszenzspektroskopie auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Im Rahmen der Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität zeigte sich, dass die Absorptionsspektren nur ein geringes solvatochromes Verhalten aufweisen. Dem gegenüber wurde die Emissionswellenlänge der Verbindungen teilweise sehr stark von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst. Durch die Anwendung des LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA-Formalismus konnte gezeigt werden, dass dieses Verhalten, mit Ausnahme des Derivats MIF-Blau **190a**, auf eine große Umverteilung von Elektronendichte im Zuge der optischen Anregung hinweist, welche zur Ausbildung von polaren Zuständen führt. Diese Schlussfolgerung wurde durch die, anhand von DFT-Rechnungen an vereinfachten Verbindungen ermittelte, Lokalisierung der Elektronendichte der KOHN-SHAM-Grenzorbitale auf teilweise unterschiedlichen Molekülsegmenten gestützt.

Im Rahmen der durchgeführten Vernetzungsversuche zeigte sich, dass die Menge der benötigten Photosäure und die Notwendigkeit hoher Vernetzungstemperaturen bereits von

---

schwach basischen Molekülgruppen beeinflusst werden. Es konnten für die Derivate MIF-Blau **190a**, MIF-Gelb **190c** und MIF-Orange2 **190d** Vernetzungsbedingungen ermittelt werden, welche ihre Anwendung in OLEDs ermöglichten. Hierbei konnte unter Verwendung der vernetzten Emitterschicht des Derivats MIF-Blau **190a** eine annähernd defektfreie Elektrolumineszenz im blauen Wellenlängenbereich festgestellt werden. Der Einsatz des Derivats MIF-Gelb **190c** führte zu OLEDs mit Leuchtdichten von bis zu 6900 cd/m<sup>2</sup> und guten Effizienzen (7,07 cd/A und 5,84 lm/W bei 100 cd/m<sup>2</sup>). Dem entgegen zeigten die Dioden, welche unter Verwendung des rot-emittierenden Emitters MIF-Orange2 **190d** hergestellt wurden, lediglich geringe Strom- und Leuchtdichten.

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass es möglich ist durch die Verwendung geeigneter Akzeptormotive in Kombination mit vernetzbaren, morphologiestabilisierenden Strukturmotiven Emittmaterialien herzustellen, welche zu einer Stabilisierung der Elektrolumineszenz führen. Die Vernetzung der Materialien im Bauteil gestattet es darüber hinaus über Flüssigphasenprozesse eine weitere Elektronentransportschicht aufzutragen, welche zu erhöhten Effizienzen der Bauteile führen kann.

---

## 4.6. Vernetzbare TADF-Systeme

---

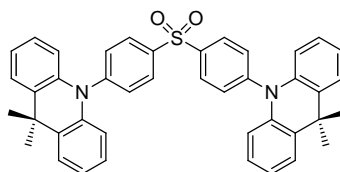
### 4.6.1. Einleitung

Vollständig organische Emitterverbindungen, welche auf dem Prinzip der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz (engl. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) basieren, stellen eine sehr junge Generation von Funktionsmaterialien dar. Erstmals wurde das Phänomen jedoch bereits im Jahr 1961 am Farbstoffmolekül Eosin beobachtet<sup>[22]</sup> und fand bis heute seine Anwendung in einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen.<sup>[24, 162, 294, 295]</sup> Im Jahr 2012 stellten ADACHI *et al.* erstmals vollständig organische Verbindungen vor, welche bei ihrer Anwendung in OLEDs zu sehr hohen externen Quantenausbeuten führten.<sup>[27]</sup> Hierbei konnten sogar Materialien hergestellt werden, welche es ermöglichten alle erzeugten, angeregten Zustände in fluoreszente Singulettzustände zu überführen und somit interne Quantenausbeuten von 100% zu erzielen.<sup>[26]</sup>

Eine Grundvoraussetzung für diesen Prozess ist ein geringer energetischer Abstand zwischen den relevanten, angeregten Triplett- und Singulettzuständen, welcher unter thermischer Energiezufuhr überwunden werden kann.<sup>[25]</sup> Somit kann es im Rahmen der elektrischen Anregung, über den als RISC (engl. *reversed intersystem crossing*) bezeichneten Prozess, zur effizienten Bildung von angeregten Singulettzuständen kommen, welche anschließend unter Lichtemission relaxieren können. Aktuelle, materialeitige Gestaltungskonzepte zur Realisierung dieser energetische Rahmenbedingung, sehen die Darstellung von Donor-Akzeptor-Verbindungen vor, in welchen die elektrondefizitären und elektronenreichen Molekülsegmente durch eine erhöhte Torsionsbarriere elektronisch voneinander getrennt sind. Hierbei ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, dass diese Trennung für ein effizientes Emissionsverhalten nicht vollständig sein darf und einen gewissen verbleibenden Orbitalüberlapp erlauben sollte.

Ein sehr effizientes Material, welches dieser Strategie folgt, ist das von ZHANG *et al.* beschriebene Molekül DMAC-DPS **75** (Abbildung 4.6.1).<sup>[163]</sup> Der Einsatz des Moleküls in einer geeigneten Matrix führte zur Herstellung von OLEDs, welche sehr hohe externe Quantenausbeuten von 19,5% (bei 100 cd/m<sup>2</sup>) erzeugten. Darüber hinaus konnte der Einsatz von DMAC-DPS **75** im Bulk einer Emitterschicht, ohne die Verwendung einer zusätzlichen Matrix, demonstriert werden.<sup>[164]</sup> Die hierbei hergestellten OLEDs erzeugten ebenfalls hohe

externe Quantenausbeuten von 19%. Die geringe Konzentrationsempfindlichkeit des Emitters wurde durch die relative große STOKES-Verschiebung der Emission, sowie durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen erklärt.



DMAC-DPS **75**

Abbildung 4.6.1: TADF-Emittermolekül DMAC-DPS **75** nach ZHANG *et al.*<sup>[163]</sup>

Um die hocheffiziente TADF-Emittertechnologie auch im Rahmen von flüssigphasenprozessierten OLEDs einsetzen zu können, ist die Herstellung von vernetzbaren TADF-Emittern besonders interessant. Hierbei ist es bisher nicht bekannt, ob die Anbringung der vernetzbaren Einheiten zu einer elektronischen oder sterischen Beeinträchtigung führt, welche die oben beschriebenen strukturellen Voraussetzungen stört. Darüber hinaus ist es nicht bekannt, ob die Emissionseigenschaften des Films durch die Vernetzung der Emitter beeinträchtigt werden.

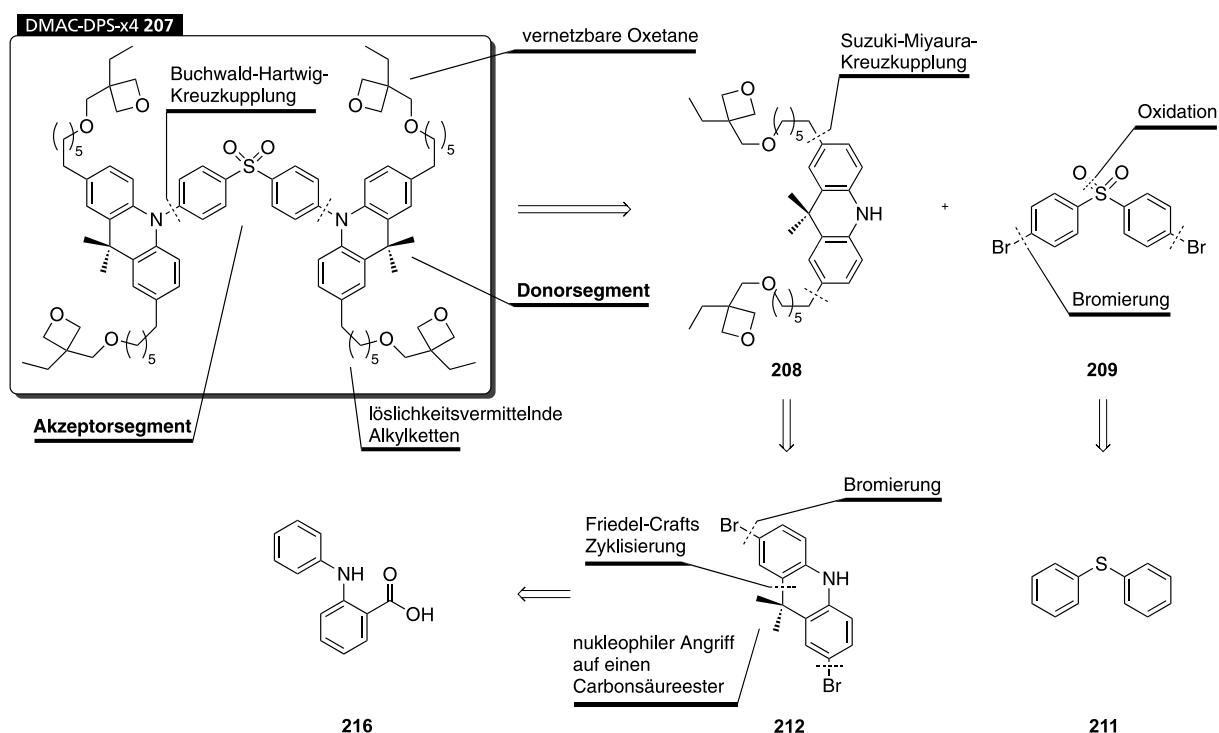
Aus diesem Grund erfolgte im Rahmen dieser Dissertation die Synthese einer vernetzbaren Modifikation des bekannten, effizienten Emittermoleküls DMAC-DPS **75**, welche auf ihre photophysikalischen Eigenschaften, sowie auf ihre erstmalige Anwendung in TADF-basierten, flüssigphasenprozessierten OLEDs untersucht wurde.

#### 4.6.2. Synthesestrategie

Eine wichtige Voraussetzung um die Vergleichbarkeit der herzustellenden Verbindung mit dem literaturbekannten Molekül DMAC-DPS **75** sicherzustellen, ist es im Rahmen der Gestaltung des vernetzbaren Derivats die elektronischen Eigenschaften des ursprünglichen Moleküls weitestgehend nicht zu beeinflussen. Elektronische Einflüsse würden dazu führen, dass es zu einer Veränderung der energetischen Lage der relevanten Zustände kommen würde, welche die Funktion des Materials verändern. Aus diesem Grund wurde für die Gestaltung des vernetzbaren Derivats DMAC-DPS-x4 **207** eine direkte, alkyliche Anbindung der vernetzbaren Oxetanfunktionen gewählt. Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, zeichnet sich diese Form der Funktionalisierung durch eine sehr geringe elektronische Beeinflussung der Strukturen aus.

Das vierfach funktionalisierte, vernetzbare Derivat DMAC-DPS-x4 **207** sollte über eine konvergent verlaufende Synthesestrategie mit einer abschließenden, doppelten BUCHWALD-

HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktion der vernetzbaren Donorkomponente **208** mit dem dibromierten Akzeptormotiv **209** erschlossen werden (Schema 4.6.1). Während sich die Akzeptorkomponente **209** hierbei über die beiden Reaktionsschritte der Oxidation und der Bromierung von Diphenylsulfid **211** ableitet, erfolgt die Synthese des funktionalisierten Donorbausteins **208** über eine doppelte SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion des dibromierten Acridans **212** mit dem, in Kapitel 4.4.3 entwickelten, oxetanfunktionalisierten Alkyltrifluoroborat **187**. Das Dibromid **212** leitet sich dabei retrosynthetisch über vier Reaktionsstufen von der kommerziell verfügbaren *N*-Phenyl-Anthranilsäure **216** ab.

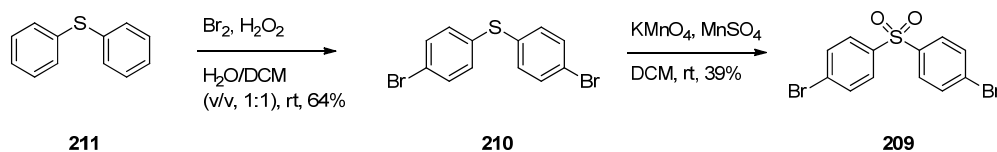


Schema 4.6.1: Retrosynthese des vernetzbaren TADF-Emitters DMAC-DPS-x4 **207**.

### 4.6.3. Synthese

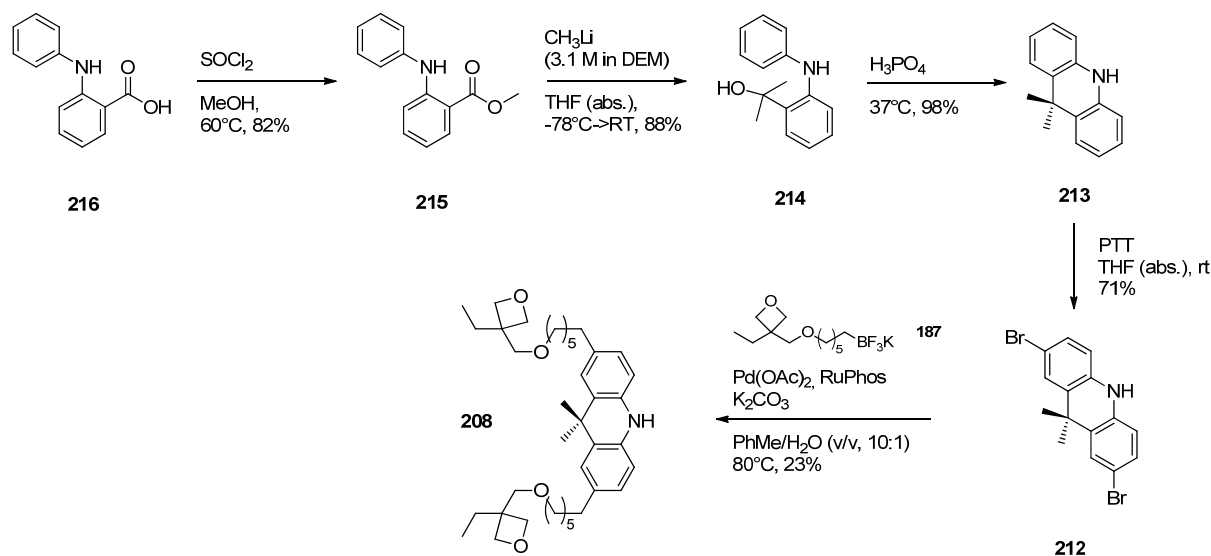
Die Synthesesequenz zur Darstellung der Akzeptorkomponente **209** erfolgte nach YE *et al.* ausgehend von Diphenylsulfid **211** über zwei Reaktionsstufen (Schema 4.6.2).<sup>[296]</sup> Die Bromierung der Verbindung **211** verlief hierbei in einem zweiphasigen Lösungsmittelsystem unter Zusatz von Wasserstoffperoxid und führte zu dem dibromierten Produkt **210** mit einer Ausbeute von 64%.<sup>[297]</sup> Die anschließende, Mangan(II)sulfat-vermittelte Oxidation des Sulfids **211** zum Sulfoxid erfolgte unter Verwendung von Kaliumpermanganat und führte in 39%iger Ausbeute zum gewünschten Produkt **209**.<sup>[298]</sup>





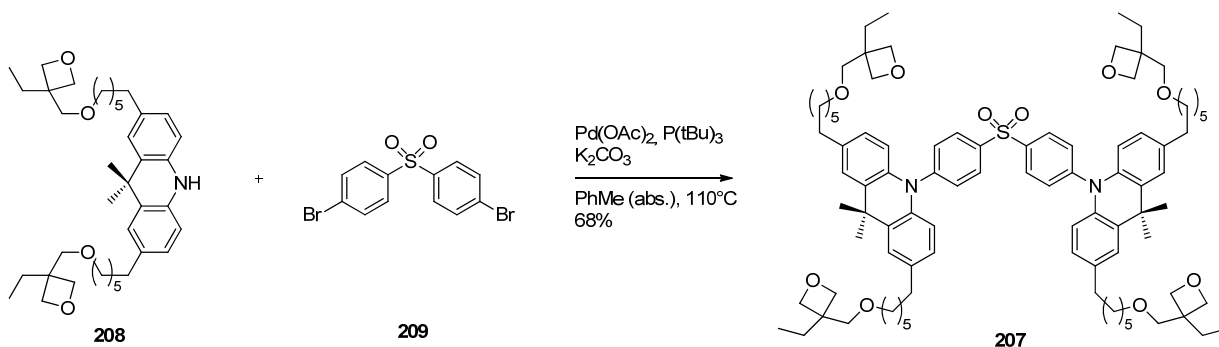
Schema 4.6.2: Reaktionssequenz zur Darstellung der dibromierten Diphenylsulfon-Komponente **211**.

Zur Darstellung der funktionalisierten Donorkomponente wurde eine fünfstufige Reaktionssequenz gewählt (Schema 4.6.3). Hierbei wurde zunächst *N*-Phenylanthranilsäure **216** in 82%iger Ausbeute in den entsprechenden Ester **215** überführt<sup>[299]</sup> und dieser unter Verwendung von Methyllithium zum Carbinol **214** umgesetzt. Das, mit einer Ausbeute von 88% erhaltene, Carbinol **214** wurde anschließend durch den Einsatz von Phosphorsäure dehydratisierend in das Dimethylacridan **213** überführt, welches daraufhin unter Verwendung von Phenyltrimethylammoniumbromid (PTT) bromiert wurde.<sup>[300]</sup> Hierbei konnte das Dibromid **212** mit einer Ausbeute von 71% erhalten werden. In der Folgereaktion wurde das Dibromid **212** in Anlehnung an die Arbeiten von MOLANDER *et al.*<sup>[254]</sup> mit dem oxetanfunktionalisierten Kaliumtrifluoroborat **187** im Rahmen einer doppelten SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion in die Donorkomponente **208** überführt. Die Schlüsselverbindung **208** konnte hierbei mit einer Ausbeute von 23% isoliert werden.



Schema 4.6.3: Reaktionssequenz zur Darstellung der vernetzbaren Acridan-Komponente **208** (DEM = Diethoxymethan, PTT = Phenyltrimethylammoniumtribromid).

Abschließend erfolgte die Reaktion des funktionalisierten Acridans **208** mit dem Dibromid **209** in einer doppelten BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion. Hierbei konnte die Zielverbindung **207** mit einer Ausbeute von 68% erhalten werden (Schema 4.6.4). Die Reinheit der Verbindung wurde mittels HPLC im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) auf 96.25% bestimmt, so dass eine erstmalige Untersuchung dieser Materialklasse erfolgen konnte.



Schema 4.6.4: BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion zur Darstellung des vernetzbaren Emittermoleküls DMAC-DPA-x4 **207**.

#### 4.6.4. Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Um dem photophysikalischen Verhalten der hergestellten Verbindung DMAC-DPS-x4 **207** nachzugehen und um zu überprüfen, ob die Anbringung der alkylkettengebundenen Oxetanfunktionen, sowie deren Vernetzung eine Auswirkung auf die Emissionseigenschaften der Donor-Akzeptor-Struktur haben, wurden zeitaufgelöste Photolumineszenzspektren dünner Filme der Verbindung **207** im vernetzten und unvernetzten Zustand aufgezeichnet. Die Messungen und deren Auswertung wurden von M. WELNHOFER aus dem Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) durchgeführt.

Zunächst wurde die interne Quantenausbeute der Verbindung **207** in einer ULBRICHT-Kugel bestimmt. Hierzu wurden die Moleküle der hergestellten Filme bei einer Wellenlänge von 324 nm angeregt. Für den unvernetzten Film konnte eine sehr hohe Quantenausbeuten von  $\phi_{\text{PL}} = 1,00$  bestimmt werden, welche somit den Wert des unfunktionalisierten Moleküls **75** der Literatur übertrifft ( $\phi_{\text{PL}} = 0,88$ ).<sup>[164]</sup> Für den vernetzten Film (unter Verwendung von 4,5 mol% der Photosäure OPPI) konnte eine ebenfalls hohe Photolumineszenzquantenausbeute von  $\phi_{\text{PL}} = 0,87$  ermittelt werden.

Die zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen der hergestellten Filme wurden unter Verwendung einer CCD-Kamera und eines Optistaten bei 295 K und 77 K unter Vakuum durchgeführt. Die Anregung der Moleküle erfolgte mit einem Laser bei einer Wellenlänge von 355 nm, wobei die prompte Komponente der Emission in einem Zeitfenster bis 300 ns nach der Anregung erfasst wurde. Das Zeitfenster der Messung der verzögerten Emissionskomponente erfolgte im Zeitraum von 1  $\mu\text{s}$  bis 10  $\mu\text{s}$  nach der Anregung der Moleküle. Hierbei wurde die mittlere Lebensdauer  $\tau$  der jeweiligen Emissionskomponente aus den multiexponentiellen Approximationen der Abklingkurven ermittelt (Abbildung 4.6.2).

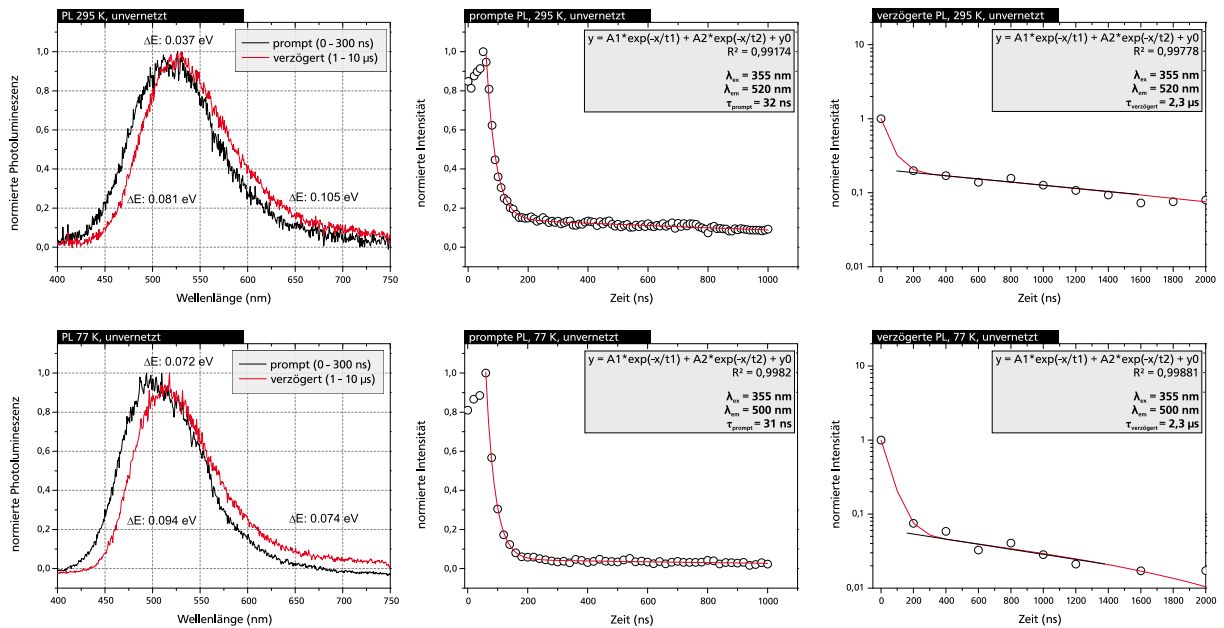


Abbildung 4.6.2: Zeitaufgelöste Photolumineszenz am Beispiel eines dünnen Films des unvernetzten Emitters DMAC-DPS-x4 207 bei 295 K und 77 K (Anregung bei 355 nm)

Anhand der aufgezeichneten Spektren lässt sich für das nicht-vernetzte Emittiermaterial DMAC-DPS-x4 207 bei einer Temperatur von 295 K eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei etwa 520 nm erkennen, deren prompte Komponente eine mittlere Lebensdauer von 32 ns aufweist und eine verzögerte Komponente mit einer mittleren Lebensdauer von 2,3 µs besitzt (Abbildung 4.6.2). Während die Emission hierbei eine starke bathochrome Verschiebung aufweist, stehen die Werte der ermittelten Abklingzeiten in guter Übereinstimmung mit denen des unfunktionalisierten Moleküls der Literatur (DMAC-DPS 75:  $\lambda_{em,max} = 470$  nm,  $\tau_{prompt} = 21,5$  ns,  $\tau_{verzögert} = 3,0$  µs).<sup>[164]</sup> Abweichend wurde hierbei jedoch beobachtet, dass sich die Abklingzeit der verzögerten Emissionskomponente im Fall des vernetzten Films bei einer Temperatur von 295 K auf 1 µs verkürzt und bei 77 K 2,7 µs beträgt. Mögliche Ursachen können in verstärkten intermolekularen Wechselwirkungen oder in der emissionsquenchenden Wirkung von Resten der Photosäure-vermittelten Vernetzungsreaktion liegen und sollten in weiterführenden Arbeiten näher untersucht werden.

Es wurde für die verzögerte Emissionskomponente des funktionalisierten Moleküls 207 eine bathochrome Verschiebung von 8 nm, relativ zu seiner prompten Emission, ermittelt. Diese Verschiebung erhöht sich bei einer Temperatur von 77 K auf 15 nm.

Bei einer Messtemperatur von 77 K kann eine hypsochrome Verschiebung des Maximums der prompten Emission auf 500 nm beobachtet werden, wobei im Fall des unvernetzten Films ein unverändertes Abklingverhalten der beiden Emissionskomponenten ermittelt wurde.

Dieser Sachverhalt steht dabei im Widerspruch zu dem erwarteten Verhalten eines TADF-Emitters. Hierbei würde bei tiefen Temperaturen eine verlängerte Lebenszeit der verzögerten Emissionskomponente erwartet werden, da in diesem Fall keine thermisch aktivierte Rücküberführung von Triplett- in Singulettzustände erfolgen kann. Die angeregten Zustände könnten somit lediglich anhand der schwach ausgeprägten und für rein-organische Moleküle formal verbotenen Phosphoreszenz in ihren Grundzustand relaxieren. Der Vergleich mit dem Molekül der Literatur ist nicht möglich, da diese Daten bei tiefen Temperaturen nicht zur Verfügung stehen.

Im Widerspruch zur gleichbleibenden Abklingzeit der verzögerten Emissionskomponente, zeigt der Vergleich der absoluten Emissionsintensitäten der Messungen bei 295 K und 77 K eine annähernde Verdopplung der Intensität der verzögerten Emissionskomponente bei Raumtemperatur. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung kann in der thermischen Aktivierung der Rücküberführung von Triplett- in fluoreszierende Singulettzustände (mittels RISC) gefunden werden, welche indikativ für den TADF-Prozess ist.

Eine Zusammenfassung der erhaltenen Messergebnisse der durchgeführten photophysikalischen Charakterisierung ist in der nachfolgenden Tabelle 4.6.1 gegeben.

Tabelle 4.6.1: Zusammenfassung der Messungen der zeitaufgelösten Photolumineszenz des Emittermaterials DMAC-DPS-x4 **207** im unvernetzten und vernetzten Zustand bei 295 K und 77 K ([a] aus dem Abklingverhalten in einem Zeitfenster bis 300 ns nach der optischen Anregung bestimmt, [b] aus dem Abklingverhalten in einem Zeitfenster von 1  $\mu$ s bis 10  $\mu$ s nach der optischen Anregung bestimmt, [c] in einer ULBRICHT-Kugel bestimmt, [d] berechnet durch  $k_r = \phi_{PL}/\tau_{prompt}$  nach Lit<sup>[163]</sup>, [e] berechnet durch  $k_{nr} = (1-\phi_{PL})/\tau_{prompt}$ , [f] gemittelter energetischer Abstand der prompten und verzögerten Emission).

|                   |       | $\lambda_{prompt}$<br>$\lambda_{verzögert}$<br>(nm) | $\tau_{prompt}$<br>(ns)<br>[a] | $\tau_{verzögert}$<br>( $\mu$ s)<br>[b] | $\phi_{PL}$ <sup>[c]</sup> | $k_r$<br>( $s^{-1}$ )<br>[d] | $k_{nr}$<br>( $s^{-1}$ )<br>[e] | $\Delta E_{av}$<br>(eV)<br>[f] |
|-------------------|-------|-----------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| <b>unvernetzt</b> | 295 K | 520/528                                             | 32                             | 2,3                                     | 1                          | $3,13 \times 10^7$           | -                               | 0,074                          |
|                   | 77 K  | 500/515                                             | 31                             | 2,3                                     | -                          | -                            | -                               | 0,080                          |
| <b>vernetzt</b>   | 295 K | 525                                                 | 30                             | 1                                       | 0,87                       | $2,9 \times 10^7$            | $4,33 \times 10^6$              | 0,081                          |
|                   | 77 K  | 500/515                                             | 32                             | 2,7                                     | -                          | -                            | -                               | 0,069                          |

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte somit gezeigt werden, dass das Emissionsverhalten des funktionalisierten Materials DMAC-DPS-x4 **207** im unvernetzten Zustand weitestgehend dem Verhalten des Referenzmaterials der Literatur entspricht. Auffällig ist hierbei das unveränderte Abklingverhalten der verzögerten Emissionskomponente

---

bei den Messtemperaturen von 295 K und 77 K, welches im Widerspruch zum erwarteten Verhalten eines TADF-Emitters steht. Aufgrund mangelnder verfügbarer Daten in der Literatur konnte hierbei kein Vergleich zum Referenzmolekül gezogen werden.

Es konnte beobachtet werden, dass sich durch die Vernetzung des Films unter Verwendung von 4,5 mol% der Photosäure OPPI ein verkürztes Abklingverhalten der verzögerten Emissionskomponente bei 295 K beobachten lässt. Dieses Verhalten könnte durch strahlungslose Reaktionen angeregter Zustände erklärt werden, welche aus der Vernetzung resultieren und möglicherweise auf verstärkte intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sind.

Darüber hinaus konnte ermittelt werden, dass das Intensitätsverhältnis der verzögerten zur prompten Emissionskomponente mit zunehmender Temperatur steigt, was auf einen erfolgreichen Transfer von Triplett- in lichtemittierende Singulettzustände schließen lässt und dem TADF-Prinzip entspricht.

#### 4.6.5. Anwendung im Bauteil

Um die Anwendung des vernetzbaren Emittermoleküls DMAC-DPS-x4 **207** erstmalig in einer flüssigphasenprozessierten OLED zu untersuchen, wurden in Kooperation mit J. PASCHEK im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) OLEDs hergestellt, in welchen die Moleküle, in Anlehnung an die Vakuum-prozessierten Emitter der Literatur,<sup>[164]</sup> im Bulk der Emitterschicht verwendet werden sollten. Hierbei wurden ITO-beschichtete Glasträger mit einer Schicht des Lochinjektionsmaterials PEDOT:PSS überzogen, auf welche anschließend zur Verbesserung des Kontakts eine Lochtransportschicht des Materials QUPD **136** aufgetragen und vernetzt wurde. Um ein Abreagieren der langlebigen, angeregten Triplettzustände des Emitters mit den Molekülen der benachbarten Funktionsschichten zu verhindern, wurde auf die vernetzte Schicht des QUPD **136** eine weitere Schicht des ebenfalls vernetzbaren Lochtransportmaterials X<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>TAPC **137** aufgetragen, welches sich durch die hohe Energie seines ersten Triplettzustandes auszeichnet.<sup>[201]</sup> Anschließend wurde die Schicht des Emittermaterials DMAC-DPS-x4 **207** aufgetragen, deren Schichtdicken an die der Bauteile der Literatur angepasst wurden.<sup>[164]</sup> Die Vernetzbarkeit des Emitters gestattete die Applikation einer zusätzlichen, lösungsprozessierten Schicht eines Elektronentransportmaterials. Aus Verfügbarkeitsgründen wurde hierzu das Material DPEPO **217** verwendet, welches über die benötigte hohe Triplettenergie verfügt, jedoch nur eine eingeschränkte Elektronenmobilität aufweist und somit erhöhte Betriebsspannungen der Bauteile erforderlich macht.<sup>[301]</sup>

Um dem Einfluss von Ladungstransport- oder -injektionslimitationen nachzugehen, wurden hierbei OLEDs mit variabler Emitterschichtdicke konstruiert. Darüber hinaus sollte der Einfluss der Vernetzung auf die Bauteilcharakteristika beobachtet werden, weswegen ebenfalls Dioden ohne eine zusätzliche ETL hergestellt wurden und in welchen die Emitterschichten vernetzt oder unvernetzt vorlagen. Als Kathodenmaterial wurde Aluminium verwendet, das auf eine dünne Elektroneninjectionsschicht aus Cäsiumfluorid aufgedampft wurde.

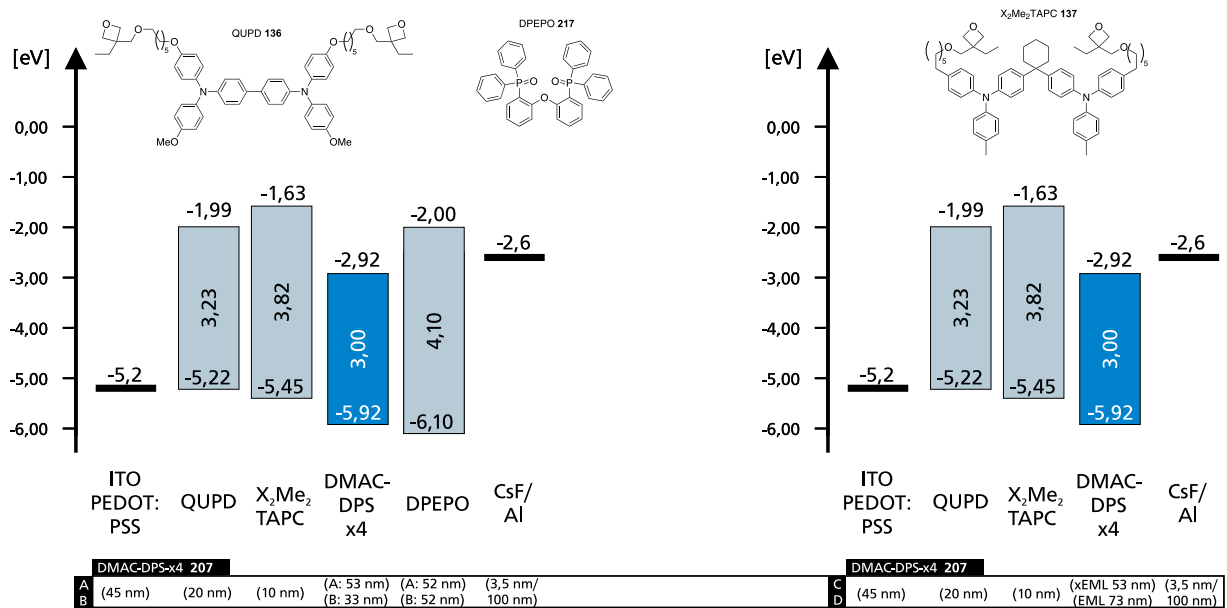


Abbildung 4.6.3: Hergestellte OLED-Schichtstapel unter Verwendung des Emittersmaterials DMAC-DPS-x4 **207** (Emittergrenzorbitale in Anlehnung an die Literatur<sup>[163]</sup>).

Anhand der aufgezeichneten LIV-Kurven lässt sich eine schlechte Leistungsfähigkeit der hergestellten Bauteile beobachten. Hierbei zeigten die Dioden der vernetzten Emitterschichten **A-C** Einschaltspannungen von 5,4 V (Bauteil **A**), 4,8 V (Bauteil **B**) und 5,5 V (Bauteil **C**). Die Einschaltspannung der Leuchtdiode der unvernetzten Emitterschicht (Bauteil **D**) beträgt 4,6 V. Es war im Fall der vernetzten Bauteile nur sehr schwer möglich erhöhte Stromdichten innerhalb der Dioden zu erzeugen. Während es hierbei für die Bauteile **A** und **B**, welche unter Verwendung einer zusätzlichen ETL konstruiert wurden, nicht möglich war bis zu einer Betriebsspannung von 15 V Stromdichten von 10 mA/cm<sup>2</sup> zu erzeugen, konnten diese Werte im Fall der Dioden ohne ETL bei angelegten Spannungen von 10 V (Bauteil **C**) und 5,66 V (Bauteil **D**) ermittelt werden. Höhere Stromdichten von 100 mA/cm<sup>2</sup> konnten hingegen lediglich beim Bauteil **D**, der unvernetzten Emitterschicht, bei einer Betriebsspannung von 7,2 V bestimmt werden. Ursächlich für das Verhalten der Bauteilreihe könnten die schlechten Ladungsträgermobilitäten der verwendeten Transportmaterialien X<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>TAPC **137** und DPEPO **217**, sowie die unvorteilhafte Filmmorphologie des aus Lösung verarbeiteten

Elektronentransportmaterials DPEPO **217** sein.<sup>[156, 164, 201]</sup> Hierbei wiesen die hergestellten Filme zum Teil deutliche Anzeichen von Inhomogenitäten auf. Es wurden für die Struktur des Moleküls DMAC-DPS **75** bereits mangelhafte Ladungstransport und –stabilisierungseigenschaften beschrieben, welche möglicherweise durch den hohen Funktionalisierungsgrad weiter herabgesetzt werden könnten.<sup>[302]</sup> Dieser Sachverhalt lässt sich am Verhalten der Bauteile **C** und **D** beobachten. Darüber hinaus wurde die Reinheit des Emitttermaterials **207** auf 96,25% bestimmt (HPLC im Arbeitskreis MEERHOLZ), so dass kritische Verunreinigung existieren können, welche als Fallenzustände für Ladungsträger wirken.

Keine der hergestellten Dioden erreichte eine Leuchtdichte von über 100 cd/m<sup>2</sup>. Es zeigte sich, dass die Bauteile, welche ohne die Verwendung einer zusätzlichen ETL hergestellt wurden, bei einer angelegten Spannung von 10 V lediglich Leuchtdichten von 48 cd/m<sup>2</sup> (Bauteil **C**) und 16 cd/m<sup>2</sup> (Bauteil **D**) erzeugten. Dem gegenüber erreichten die Bauteile **A** und **B** bei Spannungen von 15 V Leuchtdichten von 63 cd/m<sup>2</sup> (Bauteil **A**) und 90 cd/m<sup>2</sup> (Bauteil **B**).

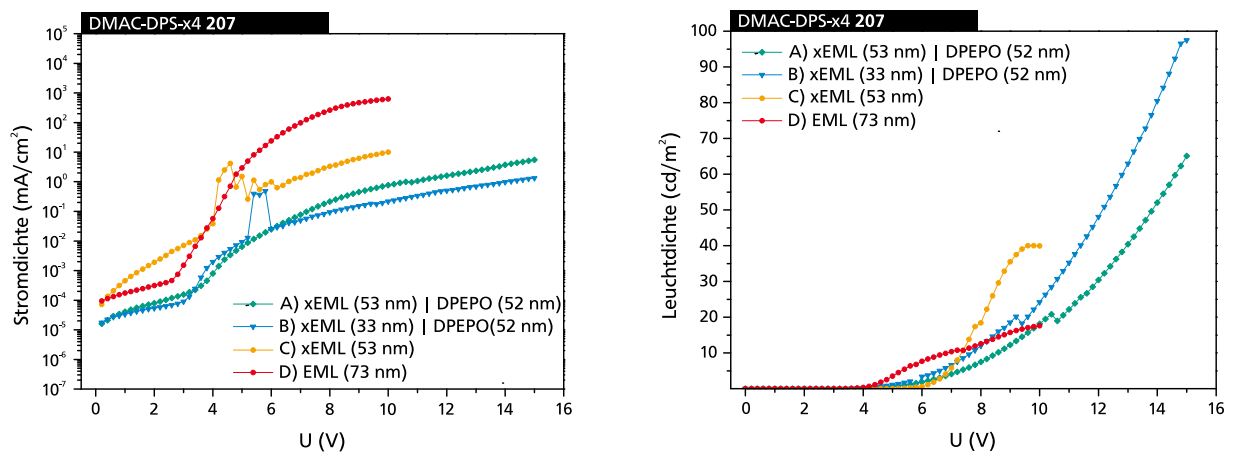


Abbildung 4.6.4: LIV-Kurven der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von DMAC-DPS-x4 **207** als Emitttermaterial.

Die aufgezeichneten, Betriebsspannungs-abhängigen Elektrolumineszenzspektren der hergestellten Bauteile **A-C** zeigten eine breite Emissionsbande mit Emissionsmaxima bei Wellenlängen von 484 nm bis 493 nm (Abbildung 4.6.5). Die Emission der Bauteile ist somit nur geringfügig zu der in der Literatur beschriebenen Emission der nicht-funktionalisierten Verbindung DMAC-DPS **75** bei 479 - 481 nm verschoben.<sup>[164]</sup> Für das Bauteil **D**, der unvernetzten Emitterschicht, konnte kein Elektrolumineszenzspektrum erhalten werden.

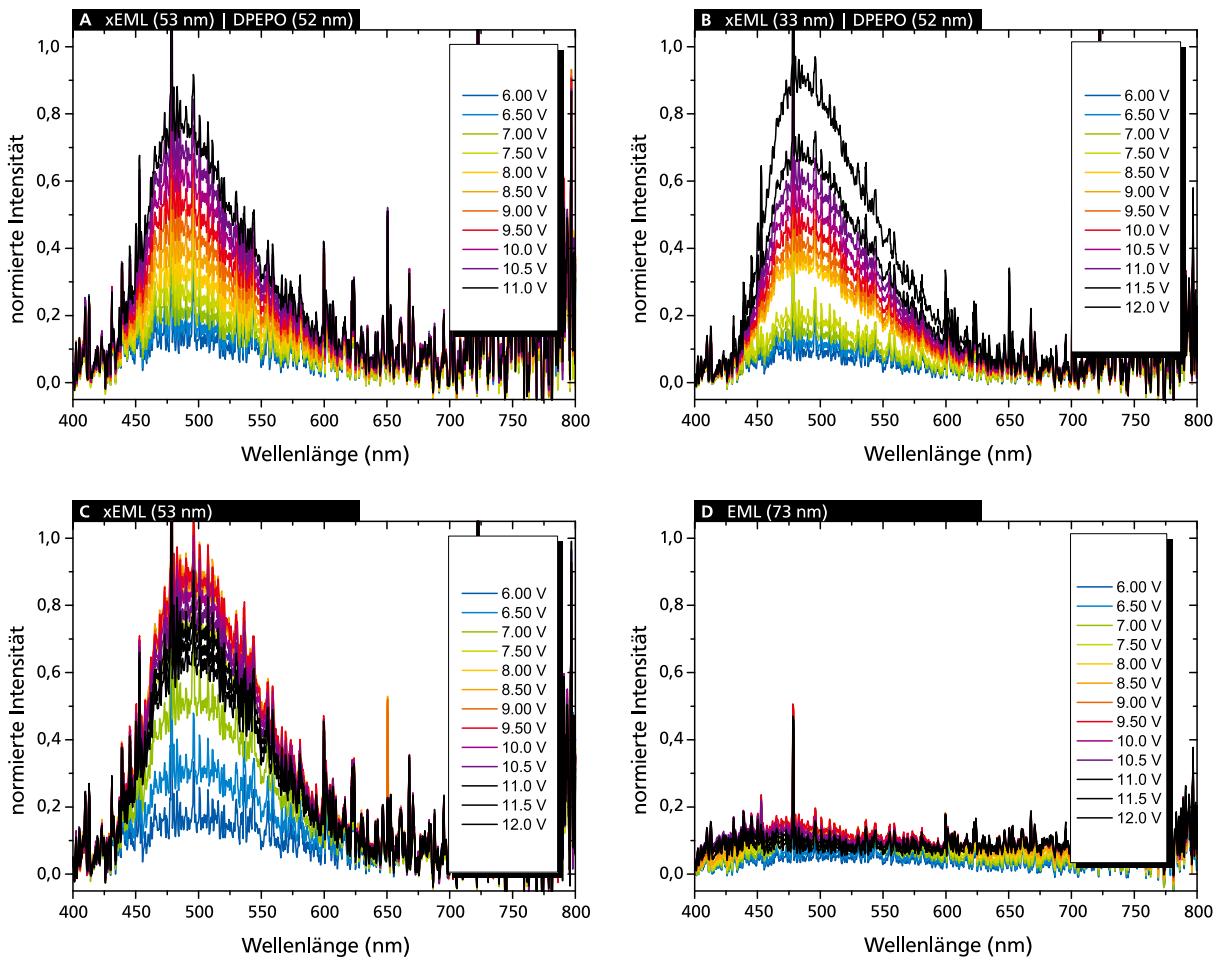


Abbildung 4.6.5: Betriebsspannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren der verschiedenen OLED-Konfigurationen unter Verwendung von DMAC-DPS-x4 **207** als Emittermaterial.

Auch wenn die hergestellten OLEDs lediglich zur Erzeugung geringer Leuchtdichten befähigt waren, lassen sich anhand der ermittelten Leistungsparameter der Stromeffizienz und Lichtausbeute (LE und PE), sowie der externen Quantenausbeute (EQE) klare Tendenzen innerhalb der Bauteilreihe erkennen (Tabelle 4.6.2). Hierbei zeichnet sich ab, dass die Bauteile, welche unter Verwendung einer zusätzlichen Elektronentransportschicht aus DPEPO hergestellt wurden, verbesserte Effizienzen gegenüber den Bauteilen ohne ETL aufweisen. In Bezug auf die Ergebnisse der Literatur<sup>[164]</sup> kann eine mögliche Erklärung in den schlechten Ladungstransport- und -stabilisierungseigenschaften des Emittermoleküls gefunden werden, welche die Erzeugung von Exzitonen nahe der Kathode zur Folge haben.<sup>[302]</sup> Hinzukommend führt die Vernetzung des Emittermoleküls **207** über seine vier Oxetanfunktionen zur Ausbildung eines dichten Netzwerkes, in welchem die Ladungsträgermobilität deutlich verringert sein könnte. Es können somit keine hohen Stromdichten innerhalb der Emitterschicht erzeugt werden, was letztlich zu geringen Leuchtdichten der Bauteile führt.



Tabelle 4.6.2: Zusammenfassung der OLED-Daten unter Verwendung des Emittersmaterials DMAC-DPS-x4 **207** in unterschiedlichen Bauteilkonfigurationen ([a] Bauteilkonfiguration: ITO+PEDOT:PSS(45nm)/QUPD(20nm)/X<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>TAPC(10nm)/Konfigurationsvariante/CsF(3,5nm)/Al(100nm), [b] Betriebsspannung bei 1 cd/m<sup>2</sup>).

| Bauteil <sup>[a]</sup>           | U <sub>on</sub><br>[V]<br>[b] | EL <sub>max</sub><br>[nm] | L <sub>max</sub><br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>(U@<br>L <sub>max</sub> ) | LE <sub>max</sub><br>[cd/A]<br>(U@<br>LE <sub>max</sub> ) | PE <sub>max</sub><br>[lm/W]<br>(U@<br>LE <sub>max</sub> ) | EQE <sub>max</sub><br>[%]<br>(U@<br>EQE <sub>max</sub> ) | U [V]                             |                                    |                                   |                                    | CIE @<br>10V    |
|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|
|                                  |                               |                           |                                                                       |                                                           |                                                           |                                                          | @<br>10<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>mA/<br>cm <sup>2</sup> | @<br>100<br>cd/<br>m <sup>2</sup> | @<br>1000<br>cd/<br>m <sup>2</sup> |                 |
| xDMAC-DPS-x4 (53nm)/DPEPO (52nm) | 5,4                           | 484                       | 63<br>(15 V)                                                          | 8,76<br>(5,4 V)                                           | 5,1<br>(5,4 V)                                            | 11,7<br>(5,5 V)                                          | -                                 | -                                  | -                                 | -                                  | (0,23,<br>0,35) |
| xDMAC-DPS-x4 (33nm)/DPEPO (52nm) | 5,0                           | 485                       | 88<br>(15 V)                                                          | 13,43<br>(6,4 V)                                          | 6,88<br>(6,0 V)                                           | 2,9<br>(6,25 V)                                          | -                                 | -                                  | -                                 | -                                  | (0,23,<br>0,36) |
| xDMAC-DPS-x4 (53nm)              | 5,95                          | 493                       | 48<br>(10 V)                                                          | 0,61<br>(8,4 V)                                           | 0,24<br>(7,8 V)                                           | 0,13<br>(8,25 V)                                         | 10                                | -                                  | -                                 | -                                  | (0,24,<br>0,39) |
| DMAC-DPS-x4 (73nm)               | 4,37                          | -                         | 18<br>(10V)                                                           | 0,35<br>(4,4 V)                                           | 0,25<br>(4,4 V)                                           | -                                                        | 5,52                              | 6,99                               | -                                 | -                                  | -               |

#### 4.6.6. Zusammenfassung

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten ist es gelungen ein vernetzbares Derivat des literaturbekannten TADF-Emittermoleküls DMAC-DPS **207** zu synthetisieren. Um die elektronischen Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung zu wahren, wurden die alkylgebundenen Oxetanfunktionen über eine sp<sup>3</sup>-sp<sup>2</sup>-Kreuzkupplungsstrategie am Donorsegment des Moleküls etabliert. Die Verbindung stellt somit das erste beschriebene, vernetzbare Emittermolekül mit potentiellen TADF-Emissionseigenschaften dar.

In Kooperation mit M. WELNHOFER (Arbeitskreis MEERHOLZ, Universität zu Köln) wurden erste photophysikalische Untersuchungen dünner Filme des Emitters im vernetzten und unernetzten Zustand durchgeführt. Hierbei zeigte das Molekül hervorragende Photolumineszenzquantenausbeuten. Anhand von zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen wurde das Abklingverhalten der prompten und der verzögerten Emissionskomponente des Moleküls untersucht und mit den Eigenschaften des unfunktionalisierten Emitters aus der Literatur verglichen. Die Ergebnisse der Messungen bei

---

295 K stehen hierbei in sehr guter Übereinstimmung mit dem Verhalten des ursprünglichen Moleküls. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich die mittlere Lebenszeit der verzögerten Emissionskomponente des unvernetzten Films bei 77 K nicht von der Emission bei 295 K unterscheidet, was im Widerspruch zum erwarteten Verhalten eines TADF-Emitters steht. Aufgrund von mangelnden Daten in der Literatur ist ein Vergleich des beobachteten Verhaltens nicht möglich. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass sich die Abklingzeit der verzögerten Emissionskomponente der Moleküle des vernetzten Films bei einer Temperatur von 295 K verkürzt. Die Ursache dieses Verhaltens konnte nicht bestimmt werden und gibt Anlass für weiterführende Untersuchungen. Im Zuge der durchgeführten Arbeiten konnte beobachtet werden, dass sich die Intensität der verzögerten Emissionskomponente der vernetzten und unvernetzten Filme bei 295 K erhöht. Dieses Verhalten steht damit im Einklang zum Prinzip der thermisch aktivierten Überführung von Triplett- in Singulettzustände, welche als verzögerte Emissionskomponente strahlend relaxieren können.

Es wurden erstmals Bauteile einer vernetzbaren, flüssigphasenprozessierten TADF-OLED hergestellt und charakterisiert. Die Dioden zeigten dabei jedoch mangelhafte elektrische Eigenschaften, was zu geringen erzeugten Leuchtdichten führte. Die Emissionswellenlänge der hergestellten Bauteile liegt jedoch in guter Übereinstimmung mit der Elektrolumineszenz des literaturbekannten Emitters DMAC-DPS. Auch wenn die hergestellten Bauteile keine hohen Leuchtdichten erzeugten, so konnte anhand der ermittelten Leistungsparameter jedoch ein eindeutiger Trend in der Bauteilreihe erkannt werden, welcher auf ein potentiell effizientes Emittersystem schließen lässt.

Die durchgeführten Arbeiten stellen die ersten Versuche der konzeptionellen Verknüpfung hocheffizienter TADF-Emittersysteme mit der Technologie der flüssigphasenbasierten Bauteilherstellung dar. Hierbei bilden sie eine vielversprechende Grundlage für weiterführende Arbeiten, welche sowohl die tiefergehende photophysikalische Untersuchung des bestehenden Systems, als auch die Herstellung und Verarbeitung neuer Materialien umfassten sollten.

---

# 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

## 5.1. Zusammenfassung

---

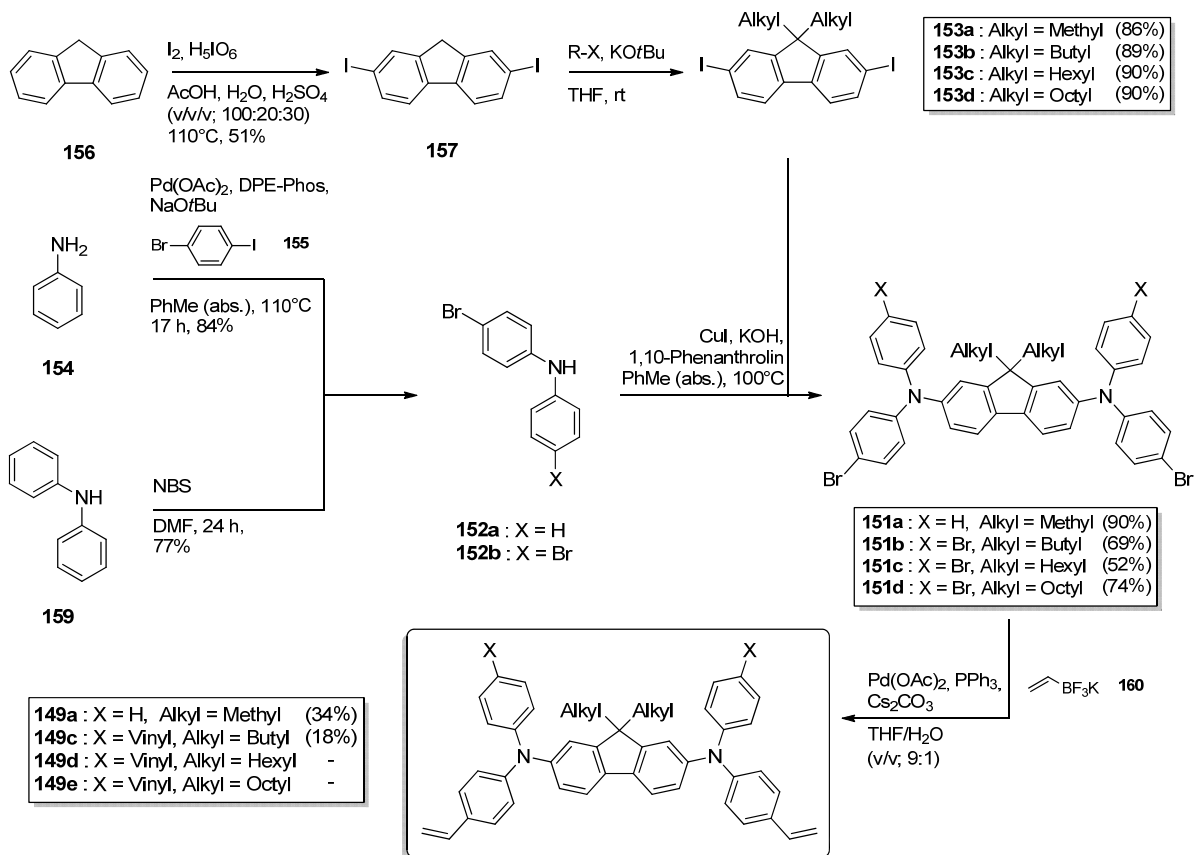
Das Ziel dieser Dissertation war die Entwicklung und Synthese von Molekülen, welche sich in den vernetzten Schichten von flüssigphasenprozessierten OLEDs einsetzen lassen. Als Materialklasse wurden hierfür verbrückte, von Poly(*para*-phenylen)-abgeleitete, Derivate ausgewählt, da diese eine große Bandlücke, gute Emissionseigenschaften und allgemein hohe thermische Stabilitäten mit einer ausgezeichneten strukturellen Variabilität verbinden. Die Vernetzung dieser Materialien sollte über Styroleinheiten oder die kationische, ringöffnende Polymerisation von Oxetanen erfolgen. Darüber hinaus sollten die zu entwickelnden Verbindungen gute Filmbildungseigenschaften und ein exzellentes Vernetzungsverhalten mit einer hohen morphologischen Stabilität der amorphen Schichten vereinen. Nach der erfolgreichen Synthese der Funktionsmaterialien sollten diese auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht werden und ihre Anwendung im Bauteil finden. Hierbei sollten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermittelt werden, welche in die Entwicklung zukünftiger Materialsysteme einfließen können.

Es wurden hierbei die folgenden Ergebnisse erzielt:

### 5.1.1. Thermisch vernetzbare Fluorene

Es ist gelungen thermisch vernetzbare Bis(diphenylamin)-substituierte Fluorene **149** über eine im Arbeitskreis REGGELIN entwickelte, neuartige Synthesestrategie zu erschließen (Schema 5.1.1). Anders als bei den bislang etablierten Reaktionspfaden, welche eine Sequenz aus VILSMEIER-Formylierung und anschließender WITTIG-Reaktion umfassen<sup>[207]</sup>, gelang es im Arbeitskreis REGGELIN über die neu entwickelten Reaktionsroute sowohl *para*- als auch, die über eine VILSMAYER-Reaktion nicht zugänglichen, *meta*-substituierten Funktionsmaterialien **149** zu erschließen. Hierbei wurden die Vinylfunktionen unter Anlehnung an die Arbeiten von MOLANDER *et al.*<sup>[208]</sup> über eine SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion unter Verwendung des Vinyl-BF<sub>3</sub>K-Salzes **160** installiert. Die hierfür benötigten, bromierten Vorläuferverbindungen **151** konnten über eine ULLMANN-Kupplung unter Ausnutzung ihrer Brom-/Iod-Selektivität zwischen diiodierten Fluorenen **153** und bromierten Diphenylaminen **152** erschlossen werden. Unter Verwendung dieser universellen Synthesestrategie gelang es

im Rahmen dieser Dissertation die Derivate 2V-Methyl **149a** und 4V-Butyl **149c** über eine fünfstufige, teilkonvergent verlaufende Reaktionssequenz zu synthetisieren.



Schema 5.1.1: Reaktionssequenz zur Darstellung der thermisch vernetzbaren Fluorene **149**.

Aus der differenzkalorimetrischen Untersuchung (DSC) aller im Arbeitskreis REGGELIN hergestellten Derivate und den durchgeführten Versuchen zur thermischen Vernetzung dünner Filme konnten die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

- Es zeigte sich, dass die Anzahl und der Ort der Anbringung der vernetzbaren Vinylfunktionen einen geringen Einfluss auf die Schmelztemperatur der Materialien haben. Dem gegenüber führt die zentrale Anbringung von Alkylkettensubstituenten zu einer deutlichen Absenkung der Schmelztemperatur, was einen Einfluss auf die filmbildenden Eigenschaften der Materialien haben kann (Kapitel 4.1.7).
- Die *para*-substituierten Derivate zeigten gegenüber den *meta*-funktionalisierten Verbindungen eine höhere Reaktivität, was sich in geringeren *Onset*-Temperaturen, sowie in schmalen Temperaturbereichen der Vernetzungsreaktionen äußerte.
- Im Rahmen der Vernetzung dünner Filme führten die vierfach funktionalisierten Derivate unter identischen Bedingungen zu lösungsmittelbeständigeren Filmen, als es für die zweifach funktionalisierten Derivate der Fall war (Kapitel 4.1.8).

- Die hergestellten Filme zeigten hohe Oberflächenrauheiten, was auf mögliche Dilatationseffekte während der Polymerisation, die starre Anbindung der vernetzbaren Gruppen, sowie auf die unvorteilhafte Struktur der untersuchten Derivate zurückgeführt wurde, welche die Bildung von Aggregaten begünstigen kann.

Aus den gewonnen Erkenntnissen wurde abgeleitet, dass es notwendig ist vernetzbare Gruppen zu verwenden, welche sich durch eine geringe Volumenänderung während der Polymerisation auszeichnen und eine hohe Mobilität im vernetzenden Film aufweisen. Darüber hinaus sollte die morphologische Stabilität des verwendeten Grundkörpers im Sinne der amorphen Anordnung der Moleküle im Film verbessert werden. Diesbezüglich wurden Dihydroindenofluorene als Strukturmotiv identifiziert, welches eine große strukturelle Variabilität aufweist. Es folgten somit Untersuchungen, welche den Einfluss von Substituenten auf die Anordnung der Dihydroindenofluorene in der Molekülpackung, sowie deren Auswirkung auf die morphologische Stabilität umfassten.

### 5.1.2. Packungsverhalten unterschiedlich substituierter Dihydroindenofluorene

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurden Dihydroindenofluorenderivate mit unterschiedlichen Substitutionsmustern hergestellt (Abbildung 5.1.1). Die Verbindungen umfassten symmetrisch substituierte Derivate unterschiedlicher aliphatischer Kettenlängen, mit arylischen Substituenten, sowie Derivate eines gemischten Substitutionstyps, welche paarweise sowohl linear-aliphatische als auch arylische Seitengruppen enthielten.

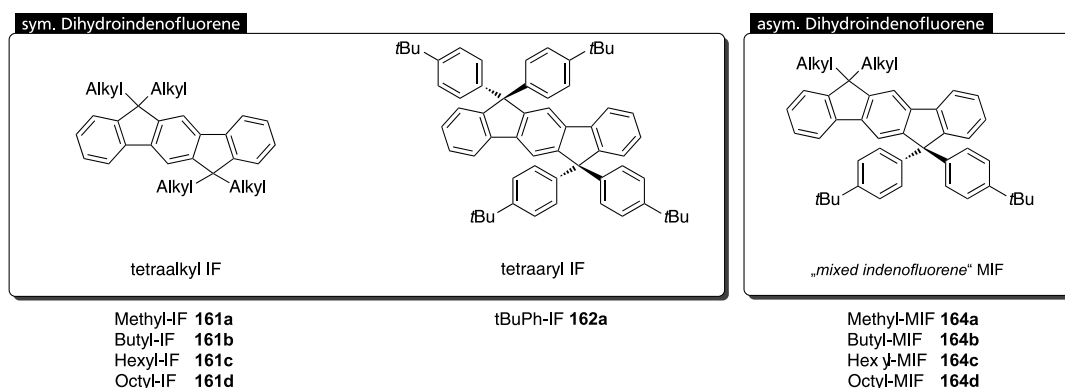


Abbildung 5.1.1: In dieser Arbeit hergestellte Dihydroindenofluorene unterschiedlichem Substitutionsmusters.

Es wurden Einkristalle der verschiedenen Derivate hergestellt und diese mittels Röntgenstrukturanalyse auf das Packungsverhalten der Moleküle untersucht. Darüber hinaus erfolgte eine Korrelation der Beobachtungen mit differenzkalorimetrischen Messungen (DSC), welche Aussagen über die thermische Stabilität der Morphologie in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster gaben. Hierbei wurden die folgenden Erkenntnisse gewonnen:

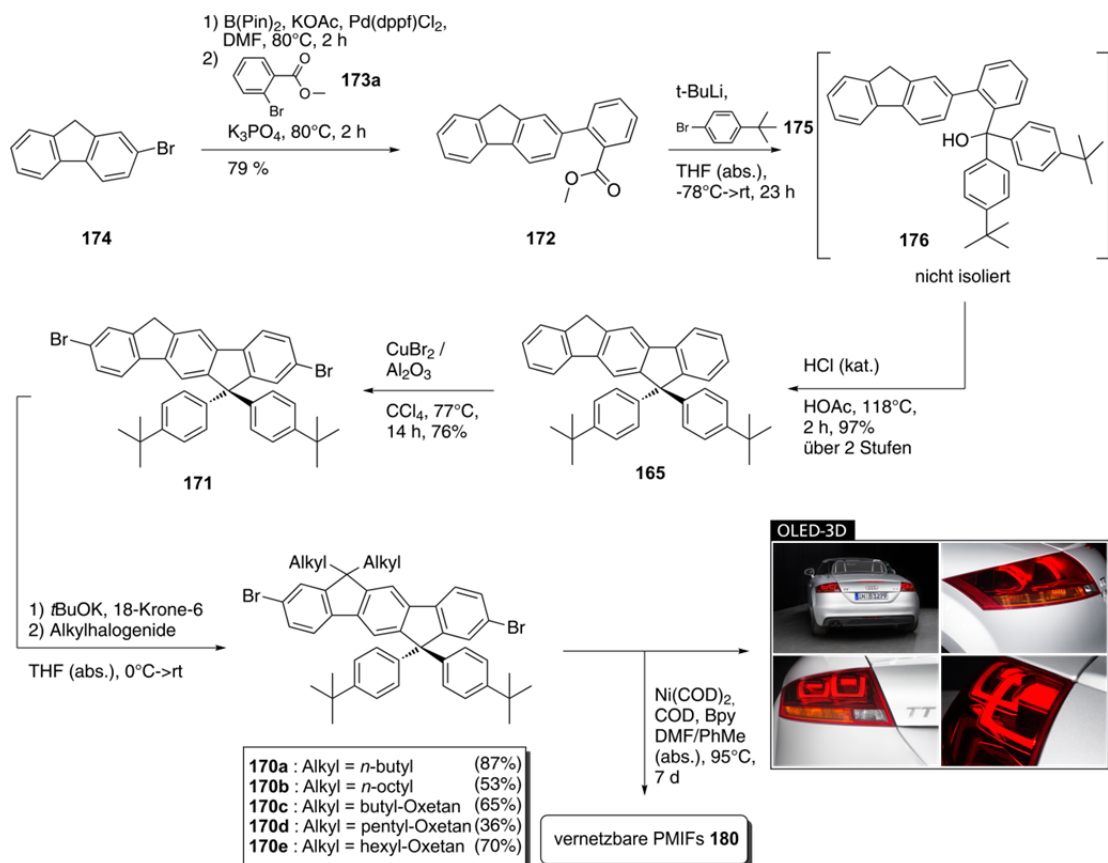
- 
- Es zeigte sich, dass symmetrisch substituierte, tetraalkylierte Dihydroindenofluorene ab einer gewissen Kettenlänge (>Methyl) dazu neigen koplanare Schichten auszubilden, in welchen sich arylische und aliphatische Bereiche separieren (Kapitel 4.2.4). Dieses Verhalten resultiert in der Ausbildung von thermolabilen Mesophasen, welche sich in den DSC-Thermogrammen verfolgen lassen (Kapitel 4.2.5).
  - Im Gegensatz dazu konnte beobachtet werden, dass arylische Substituenten zu einer Stabilisierung dieser koplanaren Anordnung führen. Das tetraarylierte Derivat zeigte eine hohe morphologische Stabilität im gesamten Messbereich bis 200°C, was auf die starre Natur der Substituenten zurückgeführt wurde.
  - Der morphologiestabilisierende Effekt der arylischen Substituenten konnte ebenfalls bei den gemischtsubstituierten Derivaten, den sogenannten „*mixed indenofluorenes*“ (MIFs), beobachtet werden. Die Moleküle nehmen in der Kristallpackung bevorzugt interkalierende, lamellare Anordnungen ein, wobei die Häufigkeit von Kante-zu-Fläche Kontakten zunimmt. Die dichtverzahnte Anordnung der Moleküle äußert sich im Ausbleiben von Phasenübergängen über den gesamten Messbereich bis 150°C.

Aus den erhaltenen Ergebnissen wurde geschlossen, dass MIFs ein hochinteressantes Strukturmotiv für die Herstellung effizienter Funktionsmaterialien darstellen. Sie vereinen die geforderte strukturelle und morphologische Stabilität mit den literaturbekannten, interessanten optoelektronischen Eigenschaften, sowie einer großen Vielfalt an synthetischen Derivatisierungsmöglichkeiten.

### 5.1.3. Vernetzbare Poly(dihydroindenofluorene)

Basierend auf den Erkenntnissen der vorherigen Kapitel, wurde das Strukturmotiv der gemischtsubstituierten Dihydroindenofluorene in vernetzbare Monomere eingebracht. Auf der Grundlage eigener Vorarbeiten<sup>[232]</sup> erfolgte im Rahmen dieser Dissertation eine Optimierung der bestehenden Reaktionsroute im Sinne der erzielten Ausbeuten, der Reinheit der Zwischenstufen, sowie des „*scale-ups*“ (Kapitel 4.3.3).

Die linear verlaufende, fünfstufige Reaktionsroute führte zu vernetzbaren und unfunktionalisierten MIF-Monomeren **170**, welche ihre erfolgreiche Anwendung in den Funktionscopolymeren des BMBF-Projekts „OLED-3D“ fanden (Schema 5.1.2). Die Monomere **170** wurden darüber hinaus zur Herstellung vernetzbarer PMIFs **180** verwendet.



Schema 5.1.2: Reaktionssequenz zur Herstellung der vernetzbaren Monomere **170**, welche ihre Anwendung im BMBF-Projekt „OLED-3D“ (Fotos: Audi), sowie in der Darstellung vernetzbarer PMIFs **180** fanden.

Im Rahmen der Herstellung der vernetzbaren Polymere, deren Charakterisierung und Anwendung konnten die folgenden Ergebnisse erzielt werden:

- Es gelang Oxetan-funktionalisierte Makromoleküle durch die Polymerisation der Monomere unter YAMAMOTO-Bedingungen herzustellen. Hierbei wurden sowohl vernetzbare Copolymere mit einem definierten Funktionsmonomergehalt von 25 mol% hergestellt, als auch die vernetzbaren Funktionen in Form einer Endgruppe an ein PMIF installiert (Kapitel 4.3.6).
- Um den Metallrestgehalt in den hergestellten Polymeren zu reduzieren, wurde auf Grund der säurelabilen Oxetanfunktionen ein alternatives Aufarbeitungsprotokoll entwickelt. Durch die Komplexierung der während der Polymerisation entstehenden Nickel(II)-Kationen mit dem Chelatbildner EDTA, konnte mittels ICP-MS ein geringer Metallrestgehalt von <85 ppm in den Polymeren nachgewiesen werden (Kapitel 4.3.7).
- Die Polymere wurden auf ihre thermischen, optischen und elektronischen Eigenschaften untersucht und anschließend erste, photosäure-induzierte Vernetzungsversuche unter Laboratmosphäre durchgeführt (Kapitel 4.3.9 und 4.3.10).

- 
- Hierbei zeigte sich, dass sich alle Polymere unter Einsatz hoher Konzentrationen (50 wt%) der Photosäure vernetzen lassen. Das Endgruppen-funktionalisierte Polymer zeigte jedoch ein deutlich schlechteres Vernetzungsverhalten als die Copolymere mit höherem Oxetangehalt.
  - Im Rahmen der Anwendung des exemplarisch ausgewählten Copolymers Hexyl-Ox PMIF **180c** in mehrschichtigen OLEDs, konnten in Kooperation mit J. PASCHEK im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) optimierte Vernetzungsbedingungen unter Schutzgasatmosphäre ermittelt werden (Kapitel 4.3.10).
  - Die hergestellten OLEDs des Polymers Hexyl-Ox PMIF **180c** zeigten zum Teil gute Leuchtdichten und Leistungsmerkmale, wobei zu beobachten war, dass das Bauteil der vernetzten Emitterschicht höhere Lichthelligkeiten als das entsprechende Bauteil des unvernetzten Polymers erreichte. Die Vernetzung des Polymers führte zu einer geringen Erhöhung der Einschaltspannung, sowie zu geringfügig verringerten erzielbaren Stromdichten im Bauteil. Der Grund hierfür wurde auf die reduzierte Ladungsträger-mobilität zurückgeführt, welche das Resultat der Vernetzung ist (Kapitel 4.3.11).
  - Darüber hinaus zeigten die OLEDs erhebliche Instabilitäten der blauen Emissionsfarbe, welche auf das Auftreten von emittierenden Ketodefekten, sowie von Defekten, welche durch die Rekombination der Ladungsträger in unmittelbarer Nähe zur Kathode entstehen, zurückgeführt wurden (Kapitel 4.3.11, Abbildung 4.3.14).

Aus den Beobachtungen wurde abgeleitet, dass für die Herstellung von stabil emittierenden OLEDs sowohl die Bildung von, beziehungsweise der Anregungstransfer zu, Fluoren-typischen Ketodefekten unterbunden werden muss und dass darüber hinaus die Bildung von Defekten nahe der Elektrode verhindert werden sollte. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurden zwei materialseitige Konzepte gewählt, welche im Rahmen der Herstellung vernetzbarer, niedermolekularer Funktionsmaterialien verfolgt wurden: Die Verwendung von Arylaminen (Kapitel 4.4), sowie der Einsatz von ausgewählten Akzeptormotiven (Kapitel 4.5), welche beim Einsatz in OLEDs als gezielte elektronische Fallenstellen wirken sollen.

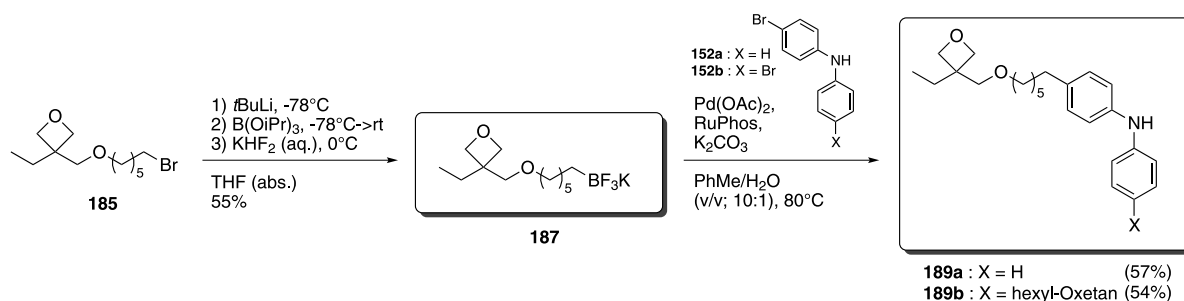
#### **5.1.4. Vernetzbare Bis(diphenylamin)-substituierte Dihydroindenofluorene**

Im Kontext der beschriebenen Beobachtungen wurden vernetzbare, arylaminsubstituierte MIFs als niedermolekulares Materialsystem entwickelt, welches zu einer stabilen Emission im blauen Spektralbereich führen sollte. Die im Rahmen des BMBF-Projekts „POESIE“ entwickelten Materialien sollten hierbei als Modellsystem verwendet werden, mit welchem der direkte Einfluss von Strukturmodifikationen auf die resultierenden Moleküleigenschaften



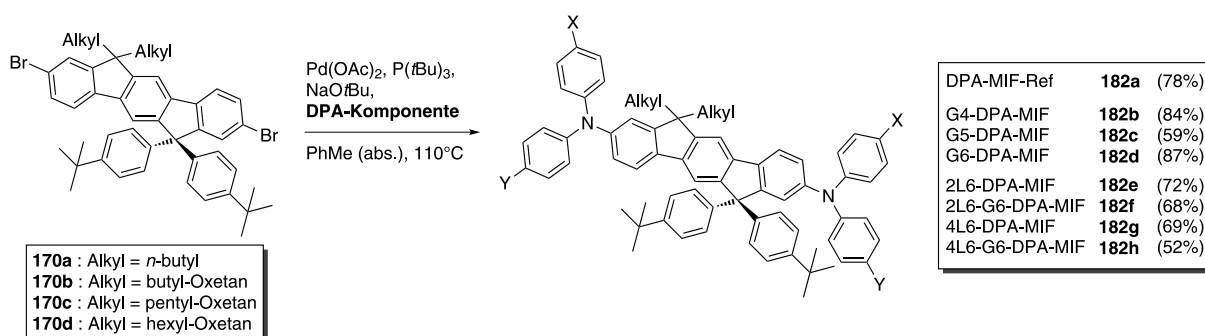
untersucht werden kann. Strukturelle Modifikationen ergaben sich hierbei durch den Ort der Anbringung und der Anzahl an vernetzbaren, alkylkettengebundenen Oxetanen pro Molekül, sowie aus der Länge der hierfür verwendeten Alkylketten.

Um, im Sinne der besseren Vergleichbarkeit, annähernd isoelektronische Derivate darstellen zu können, wurde für die Anbindung der alkylkettengebundenen Oxetane eine direkte, alkyliche Verknüpfung gewählt. Diese sollte über  $sp^3$ - $sp^2$ -Kreuzkupplungsreaktionen realisiert werden. In diesem Zusammenhang wurde mit der erstmaligen Darstellung des oxetanfunktionalisierten Trifluoroborats **187** eine konzeptionell hervorragende Methode erschlossen, welches in Anlehnung an die Arbeiten von MOLANDER *et al.*<sup>[254]</sup> und ohne die Notwendigkeit einer zusätzlichen Schutzgruppe die Synthese der Diphenylamin-Derivate **189** erlaubte (Schema 5.1.3).



Schema 5.1.3: Erarbeitete Reaktionssequenz der Darstellung von oxetanfunktionalisierten Diphenylaminen **189**.

Ausgehend von den Diphenylaminen **189** konnten unter Verwendung der bereits erschlossenen MIF-Dibromide **170** acht Bis-DPA-MIF-Derivate **182** synthetisiert werden (Schema 5.1.4), welche anschließend auf ihre elektronischen, optischen und thermischen Eigenschaften, sowie auf ihr Vernetzungsverhalten untersucht wurden. Darüber hinaus erfolgte in Kooperation mit J. PASCHEK im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) die Anwendung der Materialien im Bauteil.



Schema 5.1.4: Synthese der DPA-MIF-Derivate **182**.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnten die folgenden Ergebnisse erzielt werden:

- Es konnte anhand von cyclovoltammetrischen Messungen beobachtet werden, dass die Einführung von zwei Bis(diphenylamin)-Substituenten an dem MIF-Grundkörper zu einer energetischen Erhöhung der HOMO-Energienlage auf -5,08 eV führt. Hierbei lassen sich in den Cyclovoltogrammen zwei reversible Oxidationssignale beobachten, welche der Oxidation der beiden Arylaminogruppen zugeordnet wurden. Die energetische Lage des LUMOs der Referenzverbindung DPA-MIF-Ref **182a** wurde durch Abzug der optischen Bandlücke auf -2,12 eV ( $\Delta E_{\text{opt}} = 2,96 \text{ eV}$ ) bestimmt (Kapitel 4.4.4).
- Anhand der UV(vis)-Spektren der Derivate DPA-MIF-Ref **182a**, 2L6-DPA-MIF **182e** und 4L6-DPA-MIF **182g** konnte ein geringer elektronischer Einfluss der Alkylkettensubstituenten festgestellt werden, so dass sich eine gute Vergleichbarkeit der Materialien im Bauteil ergibt (Kapitel 4.4.4, Abbildung 4.4.6).
- Die Photolumineszenzspektren von Filmen der hergestellten Verbindungen zeigen eine native Emission bei einer Wellenlänge von 422 nm, welche jedoch zum Teil von breiten, niederenergetischen Banden dominiert wird. Der Ursprung dieser Banden wurde, analog der literaturbekannten Phänomene in Polyfluorenen, auf die Bildung von ketonischen Defekten zurückgeführt (Kapitel 4.4.4, Abbildung 4.4.7).
- Es wurden die thermischen Eigenschaften der hergestellten Derivate thermogravimetrisch (TGA) und differenzkalorimetrisch (DSC) untersucht und hierbei festgestellt, dass die molekülzentrale, geminale Anbringung von alkyllkettengebundenen Oxetanen zu Derivaten führt, welche äußerst thermostabil sind. Dem gegenüber konnte gezeigt werden, dass die laterale Anbringung dieser Funktionen die deutliche Absenkung der Glasübergangstemperatur zur Folge hat, welche eine wichtige Größe für die Filmbildung und Vernetzung der Funktionsmaterialien darstellt. In diesem Zusammenhang wurden die Materialien G6-DPA-MIF **182d** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h** als attraktive Verbindungen identifiziert, welche einen guten Kompromiss aus ihrer Thermostabilität und der Höhe ihrer Glasübergangstemperatur bieten (Kapitel 4.4.5, Abbildung 4.4.9).
- Die hergestellten Derivate wurden unter Laboratmosphäre und unter Verwendung sehr hoher Konzentrationen der Photosäure vernetzt und die erhaltenen Filme durch Rasterkraft- und optische Mikroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass die Oberflächenrauheit der Filme für die Materialien mit einer großen Anzahl an vernetzbaren Funktionen pro Molekül zunimmt. Es konnte im Fall des sechsfach funktionalisierten Derivats 4L6-G6-DPA-MIF **182h** die Bildung von Mikrorissen im Film beobachtet werden (Kapitel 4.4.6, Abbildung 4.4.10).

- Darüber hinaus wurden in Kooperation mit J. PASCHEK im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) unter Schutzgasatmosphäre optimierte Vernetzungsbedingungen mit geringer Photosäurekonzentrationen ermittelt und die exemplarisch ausgewählten Materialien G6-DPA-MIF **182d** und 4L6-G6-DPA-MIF **182h** in Bauteilen eingesetzt.
- Hierbei wurden die Verbindungen zunächst in der Emissionsschicht der mehrlagigen OLEDs verwendet. Es zeigte sich, dass die Dioden, welche jeweils ohne die Vernetzung der beiden Derivate hergestellt wurden, recht ähnliche elektrische Eigenschaften aufweisen. Dem gegenüber zeigen die Dioden der vernetzten Materialien erhebliche Unterschiede. Die Vernetzung des hochsubstituierten Materials **182h** führte hierbei zu Dioden mit erhöhten Einschaltspannungen und geringeren erzielten Stromdichten. Die Dioden beider Derivate erzielten hierbei im Allgemeinen nur geringe Leuchtdichten, zeigten in ihrer Elektrolumineszenz jedoch keine niederenergetische Emission, welche auf Ketodefekte zurückgeführt werden kann. Die Strategie zur Unterbindung dieser Defektemission durch die Einführung vernetzbarer Arylaminsubstituenten kann somit als erfolgreich gewertet werden. Nichtsdestotrotz konnte die Emission von Defekten beobachtet werden, welche durch die Rekombination der Ladungsträger in unmittelbarer Nähe zur metallischen Kathode auftreten können (Kapitel 4.4.7.1).
- Neben der Anwendung der Materialien in der Emitterschicht fanden diese auch ihren Einsatz als Lochtransportmaterialien in standardisierten OLEDs. Es konnte anhand des Vergleichs der Bauteilcharakteristika mit OLEDs, welche unter Verwendung der etablierten, vernetzbaren Transportmaterialien QUPD **136** und OTPD **133** hergestellt wurden, die Leistungsfähigkeit der Materialien bewertet werden. Das Bauteil des Materials G6-DPA-MIF **182d** zeigte hierbei die höchste erzielte Licht- und Stromausbeute eines Einzeltransportschichtaufbaus der Bauteilreihe (Kapitel 4.4.7.2).

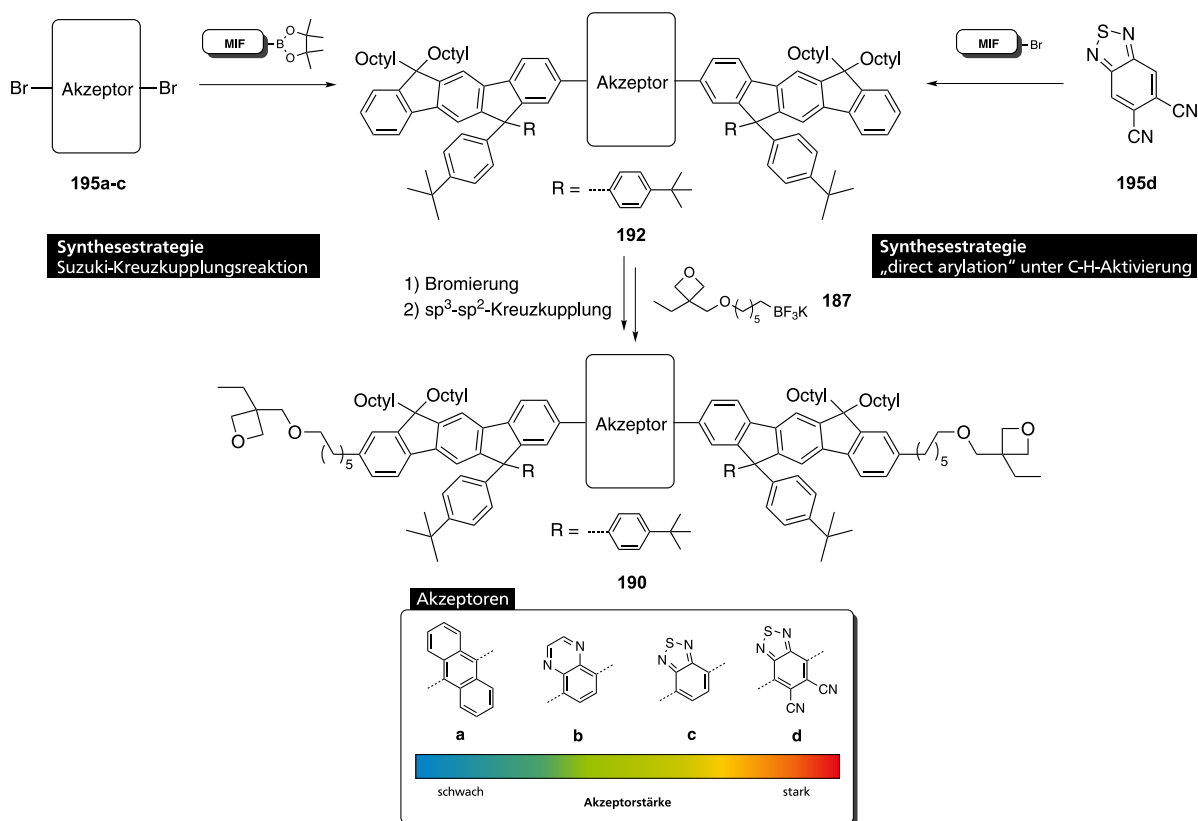
Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde somit eine neuartige Synthesestrategie für die Anbindung von Alkylkettensubstituierten Oxetanen an aromatische Funktionsmaterialien entwickelt. Hierdurch war es möglich eine Vielzahl vernetzbarer Materialien auf der Basis von Bis(diphenylamin)-substituierten MIFs zu synthetisieren und diese zu untersuchen. Es wurde der elektronische Einfluss der Arylaminsubstituenten ermittelt und gezeigt, dass die Anbindung von Alkylkettensubstituenten über die gewählte Synthesestrategie nur einen geringen Einfluss auf deren elektronische Eigenschaften hat. Darüber hinaus wurde der Einfluss struktureller Parameter auf die thermischen Eigenschaften und das Vernetzungsverhalten der Derivate bestimmt und exemplarische Verbindungen in flüssigphasenprozessierten, mehrschichtigen OLEDs eingesetzt. Hierbei zeigte sich, dass der Einsatz von Arylaminsubstituenten zu der erfolgreichen Unterbindung von

Ketodefektemissionsbanden führt, dass aber jedoch noch weitere Faktoren bestehen, welche die Emissionsfarbe beeinträchtigen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass das Derivat G6-DPA-MIF **182d** über sehr gute Lochtransporteigenschaften verfügt.

### 5.1.5. Vernetzbare Donor-Akzeptor-Derivate auf Dihydroindenofluoren-Basis

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung und Stabilisierung die Emissionsfarbe ist der Einsatz von Akzeptormotiven, welche den Anregungstransfer von Donorsegmenten, sowie die Lokalisierung der Emission durch ihre Wirkung als elektronische Fallenstellen zur Folge haben. In diesem Zusammenhang wurden vernetzbare, MIF-basierte Donor-Akzeptor-Materialien entwickelt, welche durch die gezielte Variation des Akzeptormotivs die Modulation der Emissionsfarbe ermöglichen. Die MIF-Komponente sollte hierbei einen morphologiestabilisierenden Einfluss auf die Emittiermaterialien ausüben, so dass Aggregationsprozesse unterbunden werden und eine effiziente Emission im Festkörperfilm erzielt werden kann (Kapitel 4.5).

Die vernetzbaren Emittiermaterialien **190** wurden, basierend auf der zuvor entwickelten Strategie der lateralen Anbindung alkylkettengebundener Oxetane, über die  $sp^3$ - $sp^2$ -Kreuzkupplungsreaktion von Trifluorboraten mit Arylhalogeniden (Kapitel 4.4), synthetisiert (Schema 5.1.5).



Schema 5.1.5: Entwickelte Reaktionssequenz zur Darstellung von vernetzbaren, MIF-basierten Donor-Akzeptor-Verbindungen **190**.

Der Aufbau der Donor-Akzeptor-Donor-Strukturen erfolgte über zwei Methoden (Schema 5.1.5): Während die Synthese der Derivate **192a-c** über die doppelte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion der Akzeptordibromide **195a-c** mit dem MIF-Boronsäureester möglich war, wurde das elektronendefizitäre Bisnitril **195d** im Rahmen einer direkten Arylierungsreaktion unter C-H-Aktivierung mit dem MIF-Bromid umgesetzt.

Die dargestellte Molekülreihe wurde durch ein vernetzbares Derivat ergänzt, in welchem die Donor-Akzeptor-Donor-Struktur invertiert wurde (Bis-BTD-MIF **206**). Darüber hinaus wurden Verbindungen hergestellt, in welchen die Donorstärke durch die Anbringung von Diphenylaminsubstituenten zusätzlich erhöht wurde (MIF-Orange1 **203** und MIF-Rot **204**). Es gelang somit vernetzbare Donor-Akzeptor-Materialien herzustellen, welche mit ihren Emissionseigenschaften den gesamten Bereich des sichtbaren Wellenlängenspektrums abdecken (Abbildung 5.1.2).

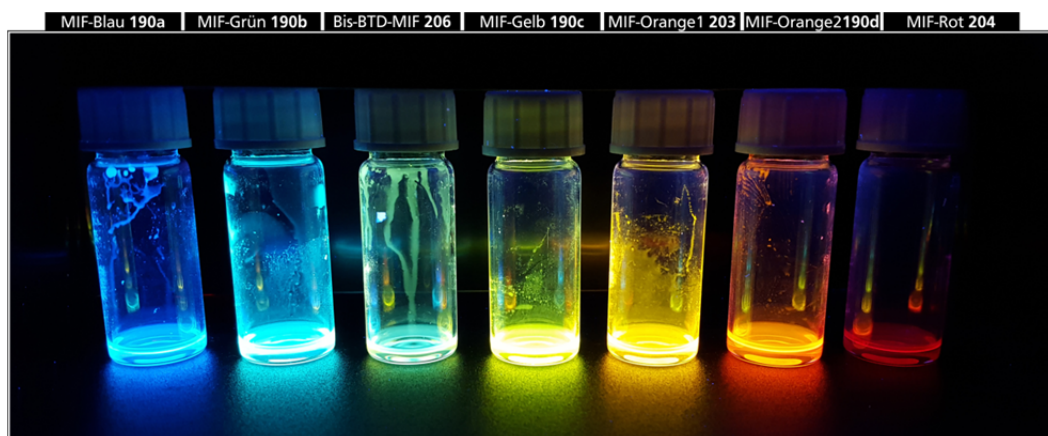


Abbildung 5.1.2: Photolumineszenz toluolischer Lösungen der hergestellten, vernetzbaren Donor-Akzeptor-Derivate.

Die Verbindungen wurden auf ihre elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften, sowie auf ihr Vernetzungsverhalten untersucht und darüber hinaus die Anwendung ausgewählter Exemplare in flüssigphasenprozessierten, mehrschichtigen Bauteilen überprüft. Hierbei konnten die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die cyclovoltammetrischen Messungen zeigten, dass die energetische Lage des HOMO-Grenzorbitals entlang der hergestellten Molekülreihe maßgeblich von der verwendeten Donorkomponente bestimmt wird. Während das unsubstituierte MIF eine HOMO-Energie von -5,82 eV gegen Vakuumniveau aufweist, konnte dieses für die Verbindungen MIF-Blau **190a**, MIF-Grün **190b**, MIF-Gelb **190c** und MIF-Orange2 **190d** ebenfalls bei etwa -5,80 eV bestimmt werden. Durch die Erhöhung der Donorstärke auf Grund der Diphenylaminsubstitution in den Derivaten MIF-Orange1 **203** und MIF-Rot **204** veränderte sich die Lage des HOMOs auf etwa -5,3 eV. Dem gegenüber wird die energetische Lage des LUMOs der Verbindungen von der jeweiligen

- Akzeptorkomponente bestimmt. Es zeigt sich, dass diese mit zunehmend elektronendefizitärem Charakter der Akzeptoren weiter abgesenkt wird (4.5.7).
- Die photophysikalische Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels UV(vis)- und Photolumineszenz-Spektroskopie (Kapitel 4.5.8). Es konnte beobachtet werden, dass die Emission der verschiedenen Derivate einem solvatochromen Verhalten folgt, während die Absorptionsspektren nur gering von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst werden. Unter Verwendung des LIPPERT-MATAGA-OOSHILKA-Formalismus konnte dieses Verhalten für die meisten der hergestellten Verbindungen auf Übergänge mit „charge-transfer“-Charakter zurückgeführt werden, welche sich in einer großen Umverteilung von Elektronendichte äußern und zur Bildung polarer, angeregter Zustände führt. Die anhand von DFT-Rechnungen ermittelte Lokalisierung der Elektronendichte der Grenzorbitale auf teilweise unterschiedlichen Molekülsegmenten konnte diese Schlussfolgerung stützen (Kapitel 4.5.9).
  - Es zeigte sich, dass sich alle hergestellten Verbindungen unter Laboratmosphäre und unter Verwendung hoher Photosäurekonzentrationen vernetzen lassen. In Kooperation mit J. PASCHEK konnten im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) weiterführende Untersuchungen zur Vernetzung der Materialien unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Hierbei konnte für die Verbindung MIF-Blau eine vollständige Lösungsmittelbeständigkeit des Films erzielt werden. Diese konnte hingegen für die Derivate MIF-Gelb **190c** und MIF-Orange2 **190d** nur zu etwa 86% erreicht werden. Es konnten unter Verwendung von bis zu 8 mol% der Photosäure keine lösungsmittelbeständigen Filme des Derivats MIF-Grün **190b** hergestellt werden. Aus diesem Grund erfolgte lediglich die Anwendung der Derivate MIF-Blau **190a**, MIF-Gelb **190c** und MIF-Orange2 **190d** in flüssigphasenprozessierten OLEDs.
  - Hierbei konnte unter Verwendung des vernetzten Derivats MIF-Blau **190a** eine annähernd defektfreie Elektrolumineszenz im blauen Wellenlängenbereich festgestellt werden. Darüber hinaus gelang es effiziente, flüssigphasenprozessierte, mehrschichtige OLEDs unter Verwendung des Derivats MIF-Gelb **190c** herzustellen. Der Einsatz des Emittermaterials MIF-Orange2 **190d** führte hingegen zu OLEDs, welche lediglich geringe Strom- und Leuchtdichten erzeugten.

Anhand der durchgeführten Arbeiten konnte gezeigt werden, dass sich die Synthesestrategie der Anbringung von alkylkettengebundenen Oxetanen über die Reaktion von Trifluoroboraten mit Arylhalogeniden ebenfalls auf Donor-Akzeptor-Derivate übertragen lässt. Im Rahmen der hergestellten Molekülreihe konnten Emittermaterialien mit Emissionswellenlängen des

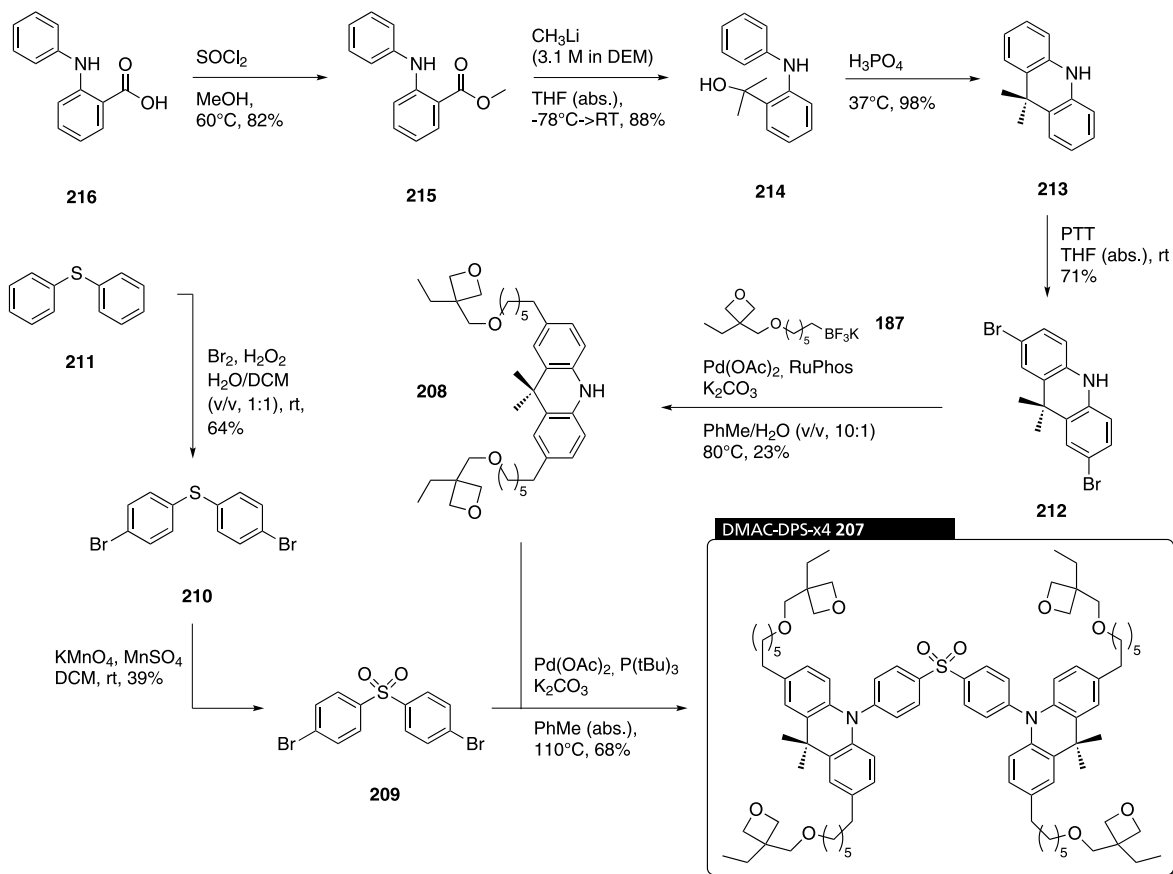
---

gesamten sichtbaren Wellenlängenspektrums synthetisiert werden, von denen drei ausgewählte Exemplare ihren Einsatz in flüssigphasenprozessierten, mehrschichtigen OLEDs fanden. Hierbei zeigte sich, dass die Strategie des Einsatzes von ausgewählten Akzeptormotiven, in Kombination mit vernetzbaren, morphologiestabilisierenden Strukturmotiven erfolgreich war und die Herstellung von defektfrei-emittierenden OLEDs gestattet.

### 5.1.6. Vernetzbare TADF-Systeme

Organische Emittiermaterialien, welche auf dem Prinzip der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz (TADF) basieren, stellen derzeit eines der populärsten Forschungsfelder organischer, Licht-emittierender Dioden dar. Hierbei ist es in einer OLED möglich, theoretisch 100% der gebildeten Exzitonen in angeregte Singulettzustände zu überführen und diese fluoreszierend relaxieren zu lassen. Eine Grundvoraussetzung hierfür ist der geringe energetische Abstand zwischen den angeregten Triplett- und Singulettzuständen, welcher durch die thermische Energiezufuhr überwunden werden kann. Aktuelle Emittersysteme realisieren die hierzu benötigte, besondere Anordnung der Energieniveaus über das molekülgestalterische Konzept der Donor-Akzeptor-Verbindungen, welche die relevanten Zustände auf teilseparierten Molekülsegmenten lokalisieren. Diese Methode erfordert eine genaue Abstimmung der energetischen Zustände und der molekularen Geometrie und ist somit besonders anfällig auf strukturelle Modifikationen (Kapitel 4.6).

Unter Verwendung des oxetanfunktionalisierten Trifluoroborats **187** wurde in dieser Dissertation untersucht, ob es möglich ist, vernetzbare Funktionen an ein TADF-Emittermolekül anzubringen, ohne dabei seine photophysikalischen Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Es gelang die Zielverbindung DMAC-DPS-x4 **207** über eine achtstufige, teilkonvergent verlaufende Reaktionssequenz zu erschließen (Schema 5.1.6).



Schema 5.1.6: Reaktionssequenz zur Darstellung des vernetzbaren TADF-Emitters DMAC-DPS-x4 207.

In Zusammenarbeit mit M. WELNHOFER aus dem Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) wurden die photophysikalischen Eigenschaften des Emitters im unvernetzten und im vernetzten Film untersucht. Hierbei zeigte das Emittiermaterial eine sehr hohe Photolumineszenzquantenausbeute von 100%, welche sich durch die Vernetzung auf 87% reduzierte. Die ermittelten Werte stehen dabei in guter Übereinstimmung mit der 88%igen Photolumineszenzquantenausbeute, welche für das unfunktionalisierte Molekül berichtet wurde.<sup>[164]</sup> Es konnte beobachtet werden, dass die Einführung der vernetzbaren Oxetanfunktionen eine bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge zur Folge hat.

Es wurden zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen bei 295 K und 77 K durchgeführt und hierbei das Abklingverhalten der prompten und verzögerten Emissionskomponenten ermittelt. Die hierbei bestimmten Werte stehen im unvernetzten Fall in sehr guter Übereinstimmung mit dem Verhalten des unfunktionierten Moleküls der Literatur. Es konnten durch die Vernetzung der Filme verringerte Abklingzeiten der verzögerten Emissionskomponente bei 295 K beobachtet werden. Dieses Ergebnis gibt Anlass für weiterführende Untersuchungen. Die im vernetzten und unvernetzten Fall beobachtete Erhöhung der verzögerten Emissionsintensität mit zunehmender Temperatur lässt jedoch auf



---

eine erfolgreiche Überführung von Triplett- in lichtemittierende Singulettzustände schließen, was dem TADF-Prinzip entspricht.

Es wurden erstmals flüssigphasenprozessierte, mehrschichtige OLEDs unter Verwendung des funktionalisierten TADF-Emittermoleküls **207** hergestellt, in welchen der Emitter ohne den Einsatz einer zusätzlichen Matrix verwendet wurde. Die hergestellten Dioden führten jedoch lediglich zu geringen Leuchtdichten, was auf die äußerst geringen erzielten Stromdichten zurückgeführt wurde. Diese können aus der potentiell hohen Vernetzungsdichte der Filme, sowie aus den intrinsisch schlechten Ladungstransport und -stabilisierungseigenschaften der DMAC-DPS-Struktur resultieren.<sup>[302]</sup> Anhand der aufgezeichneten Leistungsparameter wurden dennoch hohe Strom- und Lichtausbeuten bestimmt, welche prinzipiell auf ein hocheffizientes Emissionsverhalten des vernetzten, flüssigphasenprozessierten Systems hindeuten.

---

## 5.2. Ausblick

---

- **Optimierte Bauteile um das volle Potential der hergestellten Funktionsmaterialien zu ermitteln**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Materialien entwickelt, synthetisiert und charakterisiert, welche anschließend durch die Anwendung im Bauteil bewertet wurden. Hierbei wurden standardisierte OLED-Aufbauten verwendet, welche zwar einen Einblick in das prinzipielle Verhalten der hergestellten Materialien liefern können, jedoch keine Aussagen über das volle Potential der Verbindungen treffen lassen. Aus diesem Grund erscheint es sehr erstrebenswert die hergestellten Materialien im Rahmen weiterführender Arbeiten in optimierten Bauteilen einzusetzen. Wichtige Parameter sind hierbei die Einstellung der Schichtdicken, die optimierten Reinheiten der Materialien, optimierte Vernetzungsbedingungen, sowie die Wahl geeigneter Funktionsmaterialien, welche zu geringen Energiebarrieren und guten elektrischen Kontakten führen.

- **Anwendung der vernetzbaren Materialien im BMBF-Projekt „POESIE“**

Ziel des Projekts „POESIE“ ist es ein grundlegendes, ganzheitliches Verständnis über die komplexen Vorgänge der Flüssigphasenprozessierung von organischer Elektronik über Druckprozesse zu erhalten. Einen wichtigen Aspekt stellen hierbei Materialparameter wie die Rheologie, Temperaturstabilität, Löslichkeit oder das Vernetzungsverhalten der Funktionsmaterialien dar. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen sollen dazu genutzt werden tiefere Erkenntnisse über diese Eigenschaften zu erhalten und finden somit ihre Anwendung in den weiterführenden Arbeiten der Projektpartner.

- **Anwendung der hergestellten Donor-Akzeptor-Verbindungen im Rahmen maßgeschneiderter Emittersysteme**

Ein weiterer, die Verarbeitung betreffender Arbeitspunkt ist die Anwendung der hergestellten Donor-Akzeptor-Verbindungen (Kapitel 4.5) in weiß-emittierenden OLEDs. Hierbei erscheint es möglich, analog der Strategie weiß-emittierender Copolymere,<sup>[204, 205, 231]</sup> durch das gezielte Mischen und Vernetzen der Chromophore stabile Emitterschichten zu erhalten, welche die Einstellung der resultierenden Emissionsfarbe gestatten. Es wurden bereits erste Versuche zur

gemeinsamen Vernetzung der Chromophore durchgeführt und hierbei mittels UV(vis)-Spektroskopie eine gemeinsame Vernetzung nachgewiesen (Abbildung 5.2.1). Die Filme wurden unter Verwendung von 20 wt% der Photosäure OPPI hergestellt und zeigten bereits vielversprechende, geringe Oberflächenrauheiten. Weiterführende Arbeiten sollten die Emissionseigenschaften der Filme umfassen.

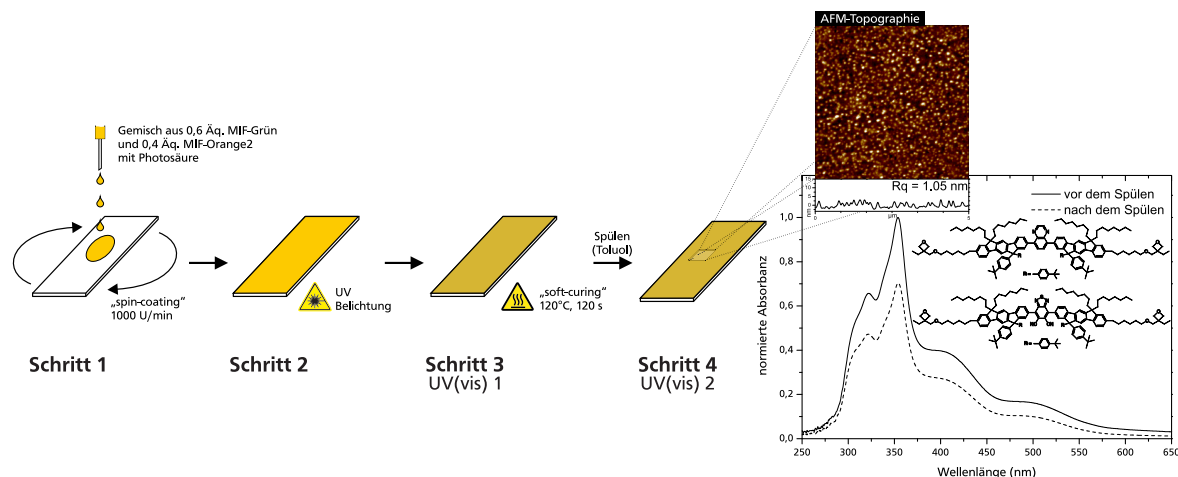


Abbildung 5.2.1: Beispiel der gemeinsamen Vernetzung zweier MIF-basierter Donor-Akzeptor-Derivate.

- **Weitere photophysikalische Untersuchungen und Bauteiloptimierungen des vernetzbaren TADF-Emittersystems**

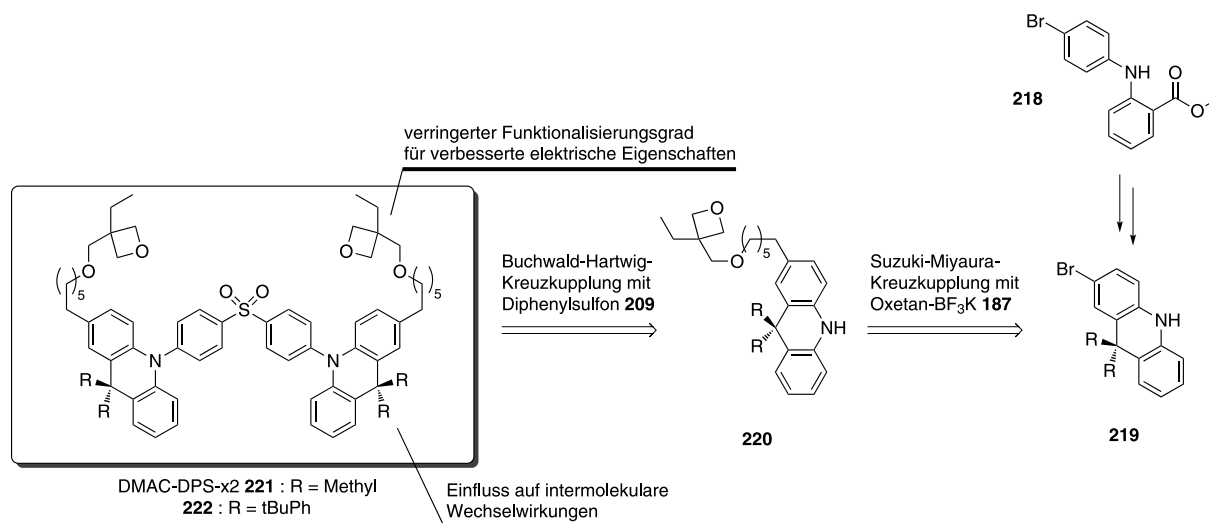
Auf der Grundlage der durchgeführten Arbeiten der vernetzbaren TADF-Systeme (Kapitel 4.6) ergeben sich für weiterführende Arbeiten mehrere Aspekte: Anhand von tiefgehenden photophysikalischen Untersuchungen sollte geklärt werden, ob die Emission des hergestellten Moleküls DMAC-DPS-x4 **207** tatsächlich einem TADF-Mechanismus folgt. Hierzu sind weitere temperaturabhängige Messungen erforderlich, welche die thermische Aktivierung des RISC belegen. Darüber hinaus sollte geklärt werden was der Ursprung der verringerten Abklingzeit der verzögerten Emissionskomponente der Moleküle des vernetzten Films ist. Hierzu könnten unter Verwendung alternativer Vernetzungsmethoden weitere vernetzte Filme des Emitters hergestellt werden, so dass ein Einfluss von Rückständen der Photosäure-initiierten Polymerisation ausgeschlossen werden kann.

Um effiziente OLEDs unter Verwendung des Emittersmaterials **207** herstellen zu können, sollte versucht werden die elektrischen Eigenschaften der Bauteile zu verbessern. Hierzu erscheint die Wahl alternativer Ladungstransportmaterialien, sowie die Hochaufräumung des Emitters DMAC-DPS-x4 **207** erforderlich. Darüber hinaus könnten durch die chemische Synthese von neuen vernetzbaren DMAC-DPS-Derivaten mögliche strukturelle Einflüsse auf das Bauteilverhalten untersucht werden.

- **Synthese weiterer vernetzbarer DMAC-DPS-Derivate zur Ermittlung von weiteren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen**

Einen wesentlichen Punkt stellt hierbei die Synthese von Derivaten eines verringerten Funktionalisierungsgrades dar. Es zeigte sich in allen Kapiteln dieser Arbeit, dass die Vernetzung einen negativen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Materialien im Film hat. Dies ist im Besonderen der Fall, wenn die Funktionalisierung eine Anzahl von zwei vernetzbaren Einheiten pro Molekül überschreitet. Aus diesem Grund sollte in weiterführenden Arbeiten versucht werden DMAC-DPS-Derivate mit einer geringeren Anzahl an Oxetangruppen pro Molekül herzustellen. Eine mögliche Syntheseroute zu dem zweifach funktionalisierten Derivat DMAC-DPS-x2 **221** ist in Schema 5.2.1 gegeben.

Die Zielstrukturen könnten hierbei analog der erarbeiteten Syntheseroute des Moleküls DMAC-DPS-x4 **207** durch die abschließenden BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung des dibromierten Diphenylsulfons **209** mit den oxetanfunktionalisierten Acridanen **220** erschlossen werden. Die Acridane **220** leiten sich hierbei retrosynthetisch von den monobromierten Vorläuferverbindungen **219** ab, welche ausgehen von dem bromierten *N*-Phenylantranilsäuremethylester **218** erschlossen werden könnten.



Schema 5.2.1: Mögliche Reaktionssequenz zu weiteren vernetzbaren DMAC-DPS-Derivaten **221** und **222**.

Neben der Herstellung des zweifach funktionalisierten Derivats DMAC-DPS-x2 **221** wäre ebenfalls die Herstellung aryl-substituierter Derivate **222** möglich. Anhand dieser Derivate könnte der Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen der Chromophore im Film untersucht werden und somit bekannte emissionsquenchende Effekte vermieden werden.<sup>[303]</sup>

---

- **Synthese vernetzbarer „Host“-Materialien**

Ein oft beobachtetes Problem im Rahmen dieser Arbeit ist die Ausbildung von Defekten und Limitationen, welche auf unvorteilhafte Ladungstransporteigenschaften der Materialien, sowie auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden können. In diesem Zusammenhang erscheint es besonders interessant, in Anlehnung an die gasphasenprozessierten Materialien, leistungsfähige, vernetzbare Matrixmaterialien zu entwickeln, welche den Ladungstransport übernehmen und dabei emissionsquenchende Effekte zwischen den Chromophoren unterbinden. Hierbei ist wichtig die Morphologie des Wirt-Gast-Gemischs durch die Vernetzung zu stabilisieren und dabei gleichzeitig die guten elektronischen Eigenschaften der Matrix sicherzustellen. Es ergeben sich diesbezüglich die gleichen Anforderungen, welche auch an die bereits bestehenden, gasphasenprozessierten Systeme gestellt werden (Kapitel 2.2.3.2). Um die elektronischen Eigenschaften der Matrix nicht zu beeinflussen und hochliegende Energiezustände für einen effizienten Energietransfer auf die Gastmoleküle sicherzustellen, bietet die Verwendung des in dieser Arbeit entwickelten oxetanfunktionalisierten Trifluoroborats **187** einen besonderen Reiz.

Auf der Grundlage der Ergebnisse dieser Dissertation konnten somit neue Erkenntnisse in der Entwicklung von flüssigphasenprozessierten organischen, Licht-emittierenden Dioden erhalten werden. Es wurden neuartige Materialien synthetisiert und aus deren Charakterisierung und Anwendung Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet. Darüber hinaus wurden neue Funktionalisierungsmethoden und somit neuartige Synthesestrategien entwickelt, welche ihre Anwendung in weiterführenden Arbeiten dieses zukunftsreichen Technologiebereichs finden können.

---

# 6. Experimenteller Teil

---

## 6.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

---

**Schutzgas:** Als Schutzgas kam Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz.

**Edukte und Reagenzien:** Die verwendeten Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Acros Organics, Sigma-Aldrich, Fluka, Merck, ABCR, Grüssing) gekauft und entweder direkt eingesetzt oder vor der Benutzung nach Standardvorschriften gereinigt bzw. getrocknet.

**Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien:** In einen 10 ml Schlenk Kolben werden ungefähr 1 mmol (156.27 mg) Menthol exakt eingewogen, eine Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin als Indikator hinzugegeben und das Gemisch in 3 ml abs. Et<sub>2</sub>O (oder Toluol) gelöst. Die klare Lösung wird auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird mit dem metallorganischen Reagenz aus einer tarierten Spritze das vorgelegte Menthol bis zum Farbumschlag nach rot titriert und durch Differenzwägung die für die Umsetzung benötigte Menge der metallorganischen Verbindung ermittelt.

Aus dem Quotienten der eingewogenen Menthol-Menge in Millimol [mmol] und der Masse der benötigten Lösung in Gramm [g] ergibt sich der Gehalt T der Lösung in [mmol/g].<sup>[304]</sup>

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

**Dünnschichtchromatographie (DC):** Qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Kieselgelfertigplatten SilG/UV<sub>254</sub> mit einer Schichtdicke von 0.25 mm bzw. 0.2 mm der Firma Machery Nagel & Co., Düren. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung erstellt und zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm und 366 nm) untersucht. Anschließend wurde mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung, durch eine 0.5%ige ethanolische Ninhydrin-Lösung der Firma Acros-Organics oder durch eine Cersulfat-/Phosphormolybdänsäure-Tauchlösung und durch Erhitzen mit einem Heißluftföhn Bosch PHG 560 E entwickelt. Zur Fixierung der Chromatogramme wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad herausgelöst.

---

**Flash-Säulenchromatographie:** Für die Flash-Säulenchromatographie kamen Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH zum Einsatz. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (15 - 40  $\mu\text{m}$ ) der Firma Merck verwendet. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2.5 bis 3.0 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel durch Spülen mit MeOH, EE und PE konditioniert. Zur Aufreinigung säurelabiler Substanzen wurde die Konditionierung der stationären Phase unter Zusatz von 3 v-% N,N-Dimethylethylamin durchgeführt.

**Kernresonanzspektroskopie (NMR):** NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 300 und DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software TOPSPIN 3.2 der Firma Bruker. Die jeweilige Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel und die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben und wurde bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren anhand der Signale der eingesetzten, teildeutierten Lösemittel kalibriert:<sup>[305]</sup>

$$\text{CDCl}_3: \delta(^1\text{H-NMR}) = 7.26 \text{ ppm}, \delta(^{13}\text{C-NMR}) = 77.16 \text{ ppm},$$

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

$$\text{THF-}d_8: \delta(^1\text{H-NMR}) = 1.73 \text{ ppm}, \delta(^{13}\text{C-NMR}) = 25.4 \text{ ppm}.$$

Die Feinstrukturen der Protonen-Signale sind mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplet, m für Multiplet. Die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale wurde den breitbandenkoppelten Spektren entnommen und deren Zuordnung mit Hilfe der 2D-Spektren erreicht. Falls die Zuordnung der Signale nicht möglich war, ist eine Liste der beobachteten Signale angegeben. Die Nummerierung der Atome, sowie die Bezeichnungen der Verbindungen entsprechen nicht der IUPAC-Nomenklatur.

**Infrarotspektroskopie (IR):** Spektrometer vom Typ Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer. Die Proben wurden als KBr-Pressling präpariert oder als Film auf einen NaCl-Kristall aufgebracht.

**Cyclovoltammetrie (CV):** Die Cyclovoltogramme wurden im Arbeitskreis REHAHN (TU-Darmstadt) unter Verwendung eines Potentiostaten VMP2 der Firma Princeton Applied Research aufgenommen. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer 0.1 M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in dem jeweiligen absolutierten Lösungsmittel durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Glas-Kohlenstoffelektrode, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Quasireferenz-Elektrode ein Silberdraht verwendet.

---

**UV(vis)-Spektroskopie:** Die spektroskopischen Untersuchungen wurden im Arbeitskreis PLENIO (TU-Darmstadt) auf dem Gerät Specord S600 der Firma Analytik Jena AK durchgeführt und mit der Software WinASPECT 2.3.1.0 ausgewertet. Es wurden Quarzglas Küvetten (1 cm) verwendet und die Messungen immer gegen eine Messung des reinen Lösungsmittels korrigiert.

**Fluoreszenzspektroskopie:** Die Fluoreszenzspektren wurden im Arbeitskreis PLENIO (TU-Darmstadt) auf einem Messstand bestehend aus der Lichtquelle/Monochromator J&M TIDAS LSM und dem Detektor J&M TIDAS CCD UV/NIR durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software TIDASDAQ3 verwendet.

Die Fluoreszenzspektren der Molekülfilme auf Glasträgern wurden im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) unter Verwendung des Fluoreszenzspektrometers Cray Eclipse der Firma Varian durchgeführt. Hierzu wurde eine Doppelglasfaser in eine *Glovebox* eingebracht und in einem Winkel von 30° auf die Probenoberfläche gerichtet. Die Bestimmung der Photolumineszenzquantenausbeute erfolgte in einer ULBRICHT-Kugel der Firma Hamamatsu.

**Differenzkalorimetrie (DSC):** Die differenzkalorischen Messungen wurden im Arbeitskreis REHAHN (TU-Darmstadt) unter Verwendung des Geräts DSC1 der Firma Mettler-Toledo durchgeführt.

**Thermogravimetrie (TGA):** Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden im Arbeitskreis Vogel (TU-Darmstadt) unter Verwendung des Geräts Jupiter 499 C der Firma Netzsch durchgeführt. Hierbei wurde ein Stickstofffluss von 100 mL/min eingestellt.

**Rasterkraftmikroskopie (AFM):** Die topographischen Aufnahmen der hergestellten Filme wurden im Arbeitskreis STARK (TU-Darmstadt) unter Verwendung des Rasterkraftmikroskops Dimension der Firma Veeco durchgeführt. Die Messungen erfolgten im kontaktfreien Modus unter Verwendung eines Cantilevers, welcher bei seiner Resonanzfrequenz angeregt wurde.

**Massenspektrometrie (MS):** ESI-MS-Spektren wurden mit einem Bruker-Franzen Esquire LC Massenspektrometer, EI-MS-Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste MS-Spektren mit einem Finnigan GCQ GC-MS-System aufgenommen.

**Elementaranalyse (EA):** Elementaranalysen wurden mit Hilfe des C,H,N,S-Analyseapparates Vario EL III der Firma Elementar durchgeführt.



---

**Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC):** Die Chromatogramme wurden mit einem Gerät 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 Detektor, einem SPD-M10AP VP Diode Array Detector und einem CTO-10AC VP Säulenofen. Als Säule wurde eine Reverse Phase C18 LiChroCART (30 cm) 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  $\mu$ L.

**Gelpermeationschromatographie (GPC):** Das verwendete System bestand aus einer HPLC-Pumpe der Firma Jasco, zwei Säulen MZ-Gel Sdplus 103 Å und 105 Å der Firma MZ-Analysetechnik mit Ausschlussgrenzen von 70 000 und 4 000 000 im Ofen (30°C) und dem UV975-Detektor der Firma Jasco. Üblicherweise wurden Probenkonzentrationen von 1 mg Polymer in 0.2 ml THF gewählt (1 Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interner Standard) und eine Flussgeschwindigkeit von 1.0 ml/min (Druck: 35 - 38 bar) eingestellt.

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes ( $M_n$  und  $M_w$ ), sowie der Polydispersität (PDI) der hergestellten Polymere erfolgte anhand von GPC-Untersuchungen (Kalibrierung mit PS-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Auswertungsprogramm: Borwin, Version 1.50, Build 12). Alternativ wurde absoluten Molekulargewichte der Polymere im Arbeitskreis REHAHN mittels statistischer Lichtstreuung unter Verwendung eines SLD 7000 (multi-angle light-scattering) Detektors der Firma PSS (Mainz) bestimmt.

**Schmelzpunkte (Mp.):** Die Schmelzpunkte wurde mit einer Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur SG 2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

**Gefriertrocknung:** Zum Lyophilisieren der Substanzen wurde eine Gefriertrocknungsanlage des Typs 2-4 LD plus der Firma Christ verwendet. Das Trocknungsgut wurde hierzu in Benzol gelöst und in flüssigem Stickstoff tiefgefroren, bevor es an der Anlage getrocknet wurde.

**Schichtpräparation:** Die Herstellung der Funktionsschichten für die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen, sowie die Herstellung der OLED-Bauteile erfolgte im Arbeitskreis MEERHOLZ (Universität zu Köln) in einer *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre. Als Substrate wurden gereinigte Glaszuschnitte verwendet, welche für die OLED-Herstellung mit einer Schicht aus ITO und PEDOT:PSS beschichtet wurden. Die Messung der Schichtdicken erfolgte unter Verwendung eines Profilometers Dektak 150 der Firma Veeco.

Nach dem Aufschleudern eines Gemischs der vernetzbaren Verbindungen mit der Photosäure OPPI wurden die Filme zunächst für 10-30 Sekunden mit UV-Licht belichtet und anschließend zur thermischen Behandlung auf eine Heizplatte gelegt. Nach dem Vernetzen auf der Heizplatte wurden die Filme erneut mit Toluol gespült und zum Entfernen der Lösungsmittelreste erneut auf die Heizplatte gelegt. Es wurden die folgenden Bedingungen ermittelt:

Tabelle 6.1.1: Verarbeitungsbedingungen für die Herstellung von flüssigphasenprozessierten Funktionsschichten aus toluolischen Lösungen ([a] Zusatz von 10 vol% Methanol).

| Verbindung                                     | Konzentration           | OPPI 131-Gehalt | U/min | Therm. Behandlung | Schichtdicke |
|------------------------------------------------|-------------------------|-----------------|-------|-------------------|--------------|
| QUPD <b>136</b>                                | 6 mg/mL                 | 1 mol%          | 2000  | 2 min, 180°C      | 20 nm        |
| OTPD <b>133</b>                                | 4 mg/mL                 | 0.5 mol%        | 2000  | 2 min, 180°C      | 10 nm        |
| X <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> TAPC <b>137</b> | 3 mg/mL                 | 0.5 mol%        | 2000  | 2 min, 180°C      | 13 nm        |
| TPBi <b>8</b>                                  | 9 mg/mL                 | -               | 2000  | 2 min, 130°C      | 45 nm        |
|                                                | 12 mg/mL                | -               | 1000  | 2 min, 130°C      | 51 nm        |
|                                                | 15 mg/mL                | -               | 1500  | 2 min, 130°C      | 44 nm        |
|                                                | 15 mg/mL                | -               | 1000  | 2 min, 130°C      | 71 nm        |
| DPEPO                                          | 10 mg/mL <sup>[a]</sup> | -               | 1000  | 2 min, 130°C      | 52 nm        |
| Hexyl-Ox PMIF <b>180c</b>                      | 6 mg/mL                 | 2 wt%           | 1000  | 5 min, 130°C      | 34 nm        |
|                                                | 6 mg/mL                 | 2 wt%           | 3000  | 5 min, 130°C      | 26 nm        |
| G6-DPA-MIF <b>182d</b>                         | 10 mg/mL                | 4 mol%          | 1000  | 5 min, 150°C      | 49 nm        |
|                                                | 10 mg/mL                | 4 mol%          | 3000  | 5 min, 150°C      | 29 nm        |
| 4L6-G6-DPA-MIF <b>182h</b>                     | 10 mg/mL                | 2 mol%          | 1000  | 5 min, 150°C      | 55 nm        |
|                                                | 10 mg/mL                | 2 mol%          | 3000  | 5min, 150°C       | 32 nm        |
| MIF-Blau <b>190a</b>                           | 10 mg/mL                | 2 mol%          | 1000  | 30 min, 180°C     | 55 nm        |
|                                                | 10 mg/mL                | 2 mol%          | 3000  | 30 min, 180°C     | 27 nm        |
| MIF-Gelb <b>190c</b>                           | 10 mg/mL                | 2 mol%          | 1000  | 30 min, 180°C     | 48 nm        |
|                                                | 10 mg/mL                | 2 mol%          | 3000  | 30 min, 180°C     | 12 nm        |
| MIF-Orange2 <b>190d</b>                        | 13 mg/mL                | 8 mol%          | 1000  | 30 min, 180°C     | 56 nm        |
|                                                | 13 mg/mL                | 8 mol%          | 3000  | 30 min, 180°C     | 24 nm        |
| DMAC-DPS-x4 <b>207</b>                         | 10 mg/mL                | 4,5 mol%        | 1000  | 5 min, 130°C      | 53 nm        |
|                                                | 10 mg/mL                | 4,5 mol%        | 3000  | 5 min, 130°C      | 33 nm        |

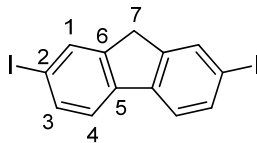
**Laborjournalnummern:** Die Laborjournalnummern MAH-### sind den entsprechenden Versuchsbeschreibungen zugeordnet.

---

## 6.2. Synthese von thermisch vernetzbaren Fluorenen

---

### 6.2.1. Darstellung von 2,2'-Diodfluoren **157**



#### Exp.-Nr.: MAH-155

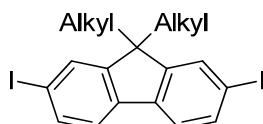
Unter Abwandlung einer Literaturvorschrift<sup>[211]</sup> werden 50.00 g (300.81 mmol) Fluoren in einem Gemisch aus 800 mL Eisessig, 165 mL Wasser und 25 mL konz. Schwefelsäure suspendiert und auf 95°C erhitzt. Das Gemisch wird anschließend auf 80°C abkühlen gelassen und mit 25.00 g (0.36 Äq., 109.68 mmol) Periodsäure, sowie 50.50 g (0.66 Äq., 198.97 mmol) Iod versetzt und für vier Stunden intensiv gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen gelassen und über Nacht gerührt. Der resultierende Feststoff wird filtriert und sukzessiv mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 64.49 g (154.29 mmol, 51%) des gewünschten Produkts erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 3.831 (s, 7-H<sub>2</sub>), 7.491 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.706 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.879 (s, 1-H<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.1 Hz.

### 6.2.2. Alkylierung von 2,2'-Diodfluoren **157**

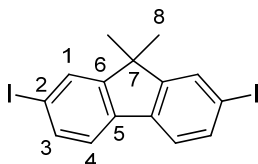


#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[212]</sup> wird eine Lösung des Diodfluorens **157** in THF (abs., 2 mL/mmol) auf 0°C abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre portionsweise mit 2.70 Äq. Kalium-tert.-butanolat versetzt. Das dunkel-rote Reaktionsgemisch wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend erneut auf 0°C abgekühlt. Es werden

3.00 Äq. des jeweiligen Alkylhalogenids zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die resultierende Suspension über ein Kissen aus Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der resultierende Rückstand wird säulenchromatographisch oder durch Kristallation aufgereinigt.

#### 6.2.2.1. Darstellung von 2,2'-Diod-7,7'-dimethyl-fluoren 153a



#### Exp.-Nr.: MAH-190

Unter Anwendung der AAV werden 50.00 g (119.60 mmol) Diiodfluoren **157** mit 36.24 g (2.70 Äq., 322.96 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat umgesetzt und mit 22.44 mL (3.00 Äq., 358.00 mmol) Methyljodid zur Reaktion gebracht. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol werden 45.67 g (102.38 mmol, 86%) des gewünschten Produkts erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[306]</sup>

**Mp.:** 203°C.

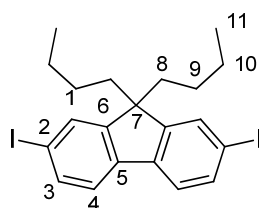
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 1.451 (s, 8-H<sub>6</sub>), 7.443 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.664 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.744 (s, 1-H<sub>2</sub>).

$^4J_{1,3} = 1.53$ ,  $^3J_{3,4} = 7.94$  Hz.

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 446 (100, [M]<sup>+</sup>), 431 (45, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 319 (10, [M-I]<sup>+</sup>), 304 (20, [M-I-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 192 (5, [M-I<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

|                                                                  |       |         |         |
|------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|
| <b>EA</b> (C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> I <sub>2</sub> ) (%): | ber.: | C 40.39 | H 2.71  |
|                                                                  | gef.: | C 40.40 | H 2.809 |

### 6.2.2.2. Darstellung von 2,2'-Diiod-7,7'-dibutyl-fluoren 153b



#### Exp.-Nr.: MAH-199

Unter Anwendung der AAV werden 30.00 g (71.77 mmol) Diiodfluoren **157** mit 21.74 g (2.70 Äq., 193.77 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat umgesetzt und mit 24.50 mL (3.00 Äq., 215.30 mmol) Butyliodid zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cy/nHex, 1:1) und dem abschließenden Umkristallisieren aus Ethanol/Ethylacetat werden 33.44 g (63.07 mmol, 88%) des gewünschten Produkts erhalten.

**Mp.:** 137°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.578 (m, 9-H<sub>4</sub>), 0.697 (t, 11-H<sub>6</sub>), 1.092 (m, 10-H<sub>4</sub>), 1.907 (m, 8-H<sub>4</sub>), 7.409 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.649 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.659 (d, 3-H<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.00 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 13.89 (11-C), 23.08 (10-C), 25.98 (9-C), 40.08 (8-C), 55.60 (7-C), 93.27 (2-C), 121.64 (4-C), 132.19 (1-C), 136.19 (3-C), 139.91 (5-C), 152.65 (6-C).

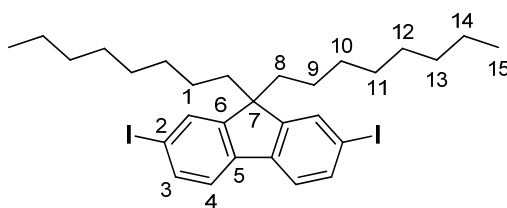
**EI-MS:** *m/z* (%): 530 (100, [M]<sup>+</sup>), 473 (40, [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 417 (30, [M-2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sup>+</sup>), 346 (50, [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-I]<sup>+</sup>).

**HR-EI-MS** (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>I<sub>2</sub>): ber.: 529.9966  
gef.: 529.99269

**EA** (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>I<sub>2</sub>) (%): ber.: C 47.57 H 4.56  
gef.: C 47.56 H 4.563



#### 6.2.2.4. Darstellung von 2,2'-Diiod-7,7'-dioctyl-fluoren 153d



#### Exp.-Nr.: MAH-201

Unter Anwendung der AAV werden 30.00 g (71.77 mmol) Diiodfluoren **157** mit 21.74 g (2.70 Äq., 193.77 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat umgesetzt und mit 37.46 mL (3.00 Äq., 215.31 mmol) Octylbromid zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cy/nHex, 1:1) und dem abschließenden Umkristallisieren aus Ethanol werden 41.47 g (64.54 mmol, 90%) des gewünschten Produkts erhalten.

**Mp.:** 58°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.596 (m, 9-H<sub>4</sub>), 0.841 (t, 15-H<sub>6</sub>), 1.014-1.188 (m, 10-H<sub>4</sub>, 11-H<sub>4</sub>, 12-H<sub>4</sub>, 13-H<sub>4</sub>), 1.223 (m, 14-H<sub>4</sub>), 1.896 (m, 8-H<sub>4</sub>), 7.404 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.646 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.655 (d, 3-H<sub>2</sub>).

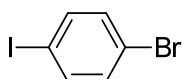
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.22 (15-C), 22.75 (14-C), 23.76 (9-C), 29.25 (CH<sub>2</sub>), 29.30 (CH<sub>2</sub>), 31.90 (CH<sub>2</sub>), 40.20 (8-C), 55.69 (7-C), 93.25 (2-C), 121.62 (4-C), 132.20 (1-C), 136.17 (3-C), 139.91 (5-C), 152.66 (6-C).

**EI-MS:** *m/z* (%): 642 (100, [M]<sup>+</sup>), 529 (20, [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>), 417 (25, [M-2(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)]<sup>+</sup>), 402 (35, [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-I]<sup>+</sup>).

**HR-EI-MS** (C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>I<sub>2</sub>):  
ber.: 642.1218  
gef.: 642.11841

**EA** (C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>I<sub>2</sub>) (%):  
ber.: C 54.22      H 6.28  
gef.: C 54.17      H 6.256

#### 6.2.3. Darstellung von 1-Brom-4-iodbenzol 155



#### Exp.-Nr.: MAH-174

Es werden 30.00 g (174.40 mmol) 4-Bromanilin in einem Gemisch aus 175 mL Wasser und 17.5 mL Schwefelsäure (konz.) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird vorsichtig eine wässrige Lösung aus 14.44 g (1.20 Äq., 209.27 mmol) Natriumnitrit zugetropft und das

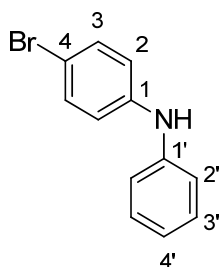
Gemisch für 90 Minuten bei 0°C gerührt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und sehr langsam zu einer Lösung von 57.90 g (2.00 Äq., 348.79 mmol) Kaliumiodid in 50 mL Wasser getropft, welches in einem 2-L-Rundkolben vorgelegt wurde. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, gesättigter Natriumhydrogensulfit-Lösung und mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und abschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 41.1 g (145.28 mmol, 83%) des Produkts erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[307]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.230 (d, H<sub>2</sub>), 7.545 (d, H<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.65 Hz.

#### 6.2.4. Darstellung von 4-Brom-*N*-phenylanilin 152a



#### Exp.-Nr.: MAH-175

Entsprechend einer Literaturvorschrift<sup>[213]</sup> werden in einen ausgeheizten Schlenkkolben 14.5 g (51.25 mmol) 1-Brom-4-iodbenzol **155**, 4.68 mL Anilin (1.00 Äq., 51.25 mmol), 1.66 g (0.06 Äq., 3.08 mmol) DPE-Phos und 0.469 g (0.04 Äq., 2.05 mmol) Palladium(II)acetat vorgelegt und der Kolben dreimalig evakuiert und mit Argon befüllt. Anschließend werden 25 mL Toluol (abs.) hinzugegeben und die resultierende Suspension für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 5.23 g (1.10 Äq., 56.38 mmol) Natrium-*tert*-butanolat hinzugegeben und die dunkel-rote Suspension für 17 Stunden auf 100°C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird es durch ein Kissen aus Kieselgel filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch über Kieselgel (PE/DE, 8:1 + 3 vol% *N,N*-Dimethylethylamin) aufgereinigt. Hiernach werden 10.67 g (43.00 mmol, 84%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.



Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

**Mp.:** 87°C.

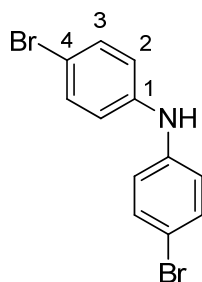
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 5.690 (br., N-H), 6.928 (t,  $\text{H}_1$ ), 6.958 (t,  $\text{H}_1$ ), 6.966-7.014 (m,  $\text{H}_1$ ), 7.037-7.092 (m,  $\text{H}_2$ ), 7.255-7.331 (m,  $\text{H}_2$ ), 7.338 (m,  $\text{H}_1$ ), 7.367 (m,  $\text{H}_1$ ).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 249 (97,  $[\text{M}_{\text{Br}(81)}]^+$ ), 247 (100,  $[\text{M}_{\text{Br}(79)}]^+$ ), 167 (100,  $[\text{M-Br}]^+$ ).

**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrN}$ ):      ber.: 246.9997  
                                                                                 gef.: 247.00037

|                                                           |       |         |         |         |
|-----------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| <b>EA</b> ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrN}$ ) (%): | ber.: | C 58.09 | H 4.06  | N 5.65  |
|                                                           | gef.: | C 58.09 | H 3.995 | N 5.614 |

### 6.2.5. Darstellung von Bis(4-bromphenyl)amin 152b



**Exp.-Nr.:** MAH-198

Entsprechend einer Literaturvorschrift<sup>[214]</sup> werden 60.0 g (354.56 mmol) Diphenylamin in 200 mL DMF gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird langsam und unter starkem Rühren eine Lösung aus 126.88 g (2.01 Äq., 712.86 mmol) NBS in 400 mL DMF hinzuge tropft und das Gemisch für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird anschließend in 1.5 L Wasser gegossen und nach zwei Stunden der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wird aus EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert. Hierbei werden 89.77 g (274.5 mmol, 77%) des gewünschten Produkts in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

**Mp.:** 107.5°C.

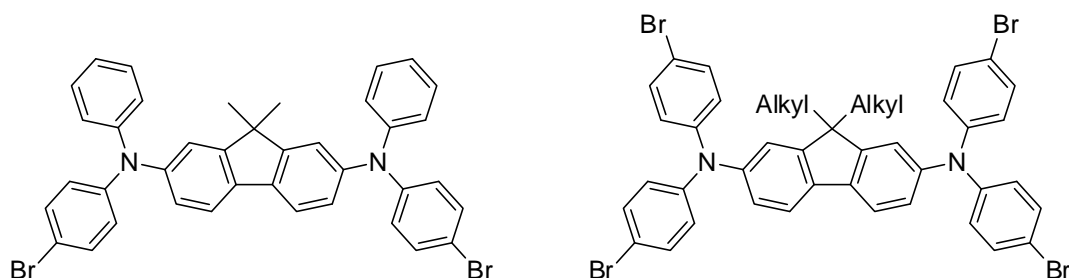
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 5.624 (br., N-H), 6.915 (d, 2- $\text{H}_4$ ), 7.362 (d, 3- $\text{H}_4$ ).

$^3J_{2,3}$  = 8.70 Hz.

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 327 (100,  $[M]^+$ ), 247 (10,  $[M-Br]^+$ ), 167 (50,  $[M-2Br_2]^+$ ).

**EA** ( $C_{12}H_9Br_2N$ ) (%):  
ber.: C 44.07 H 2.77 N 4.28  
gef.: C 44.10 H 2.816 N 4.317

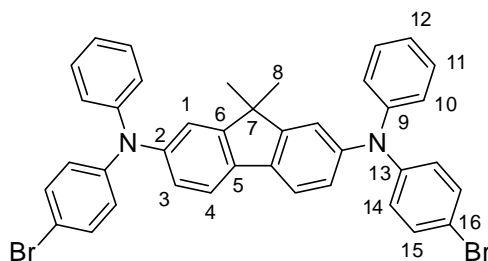
### 6.2.6. Ullmann-Kupplung zur Darstellung Halogen-substituierter Tetraaryl-Fluorendiaminen 151



#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem ausgeheizten Schlenkcolben mit Rückflusskühler und Schutzgasaufsatz wird das jeweilige alkylierte Diiodfluoren **153** mit 2.00 Äq. der bromierten Diphenylamin-Komponente **152**, 21 mol% Kupfer(I)iodid, sowie 40 mol% 1,10-Phenanthrolin vorgelegt und mit 2 mL/mmol Toluol (abs.) versetzt. Dem Gemisch werden 8.00 Äq. gemörstertes Kaliumhydroxid zugesetzt und die Reaktionsmischung anschließend auf 100°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und über ein Kissen aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand umkristallisiert.

#### 6.2.6.1. Darstellung von $N^2,N^2'$ -Bis(4-bromphenyl)-7,7'-dimethyl- $N^2,N^2'$ -diphenylfluoren-2,2'-diamin **151a**



#### Exp.-Nr.: MAH-180

Unter Anwendung der AAV werden 800 mg (1.79 mmol) 2,2'-Diiod-7,7'-dimethylfluoren **153a** mit 890 mg (2.00 Äq., 3.59 mmol) der mono-bromierten Diphenylamin-Komponente **152a** zur Reaktion gebracht. Hierzu werden 73.6 mg (0.21 Äq., 0.38 mmol) Kupfer(I)iodid, 129.3 mg (0.40 Äq., 0.72 mmol) 1,10-Phenanthrolin, sowie 805 mg (8.00 Äq., 14.35 mmol)

Kaliumhydroxid eingesetzt. Das gewünschte Produkt wird in Form von 1.104 g (1.61 mmol, 90%) eines gelben Glases erhalten.

**Mp.:** 215.5°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 1.352 (s, 8-H<sub>6</sub>), 6.988 (d, 14-H<sub>8</sub>), 7.042 (t, 12-H<sub>2</sub>), 7.115 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.133 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.271 (t, 11-H<sub>4</sub>), 7.343 (d, 14-H<sub>4</sub>), 7.503 (d, 4-H<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.9, <sup>3</sup>J<sub>14,15</sub> = 8.6 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 27.13 (8-C), 46.99 (7-C), 114.80 (16-C), 119.06 (1-C), 120.37 (4-C), 123.26 (3-C), 123.86 (12-C), 124.38 (10-C), 125.18 (14-C), 129.45 (11-C), 132.28 (15-C), 134.52 (5-C), 146.44 (2-C), 147.31 (13-C), 147.64 (9-C), 155.35 (6-C).

**EI-MS:** *m/z* (%): 688 (49, [M<sub>Br(81)</sub>]<sup>+</sup>), 686 (100, [M<sub>Br(79)</sub>]<sup>+</sup>), 671 (10, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 606 (10, [M-Br]<sup>+</sup>), 591 (5, [M-Br-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

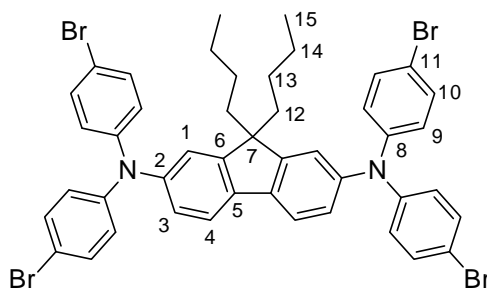
**HR-EI-MS** (C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>): ber.: 684.0776

gef.: 684.08038

**EA** (C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) (%): ber.: C 68.23 H 4.40 N 4.08

gef.: C 67.44 H 4.279 N 4.274

### 6.2.6.2. Darstellung von *N*<sup>2</sup>,*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>2'</sup>,*N*<sup>2'</sup>-Tetrakis(4-bromphenyl)-7,7'-dibutyl-fluoren-2,2'-diamin **151b**



#### **Exp.-Nr.: MAH-203**

Unter Anwendung der AAV werden 14.00 g (26.40 mmol) 2,2'-Diod-7,7'-dibutyl-fluoren **153b** mit 17.23 g (2.00 Äq., 52.81 mmol) der bis-bromierten Diphenylamin-Komponente **152b** zur Reaktion gebracht. Hierzu werden 1.08 g (0.21 Äq., 5.54 mmol) Kupfer(I)iodid, 1.903 g (0.40 Äq., 10.56 mmol) 1,10-Phenanthrolin, sowie 11.85 g (8.00 Äq., 211.23 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Nach der Umkristallisation aus DCM/PE wird das gewünschte Produkt in Form von 16.89 g (18.19 mmol, 69%) gelber Kristalle erhalten.

**Mp.:** 213.5°C.

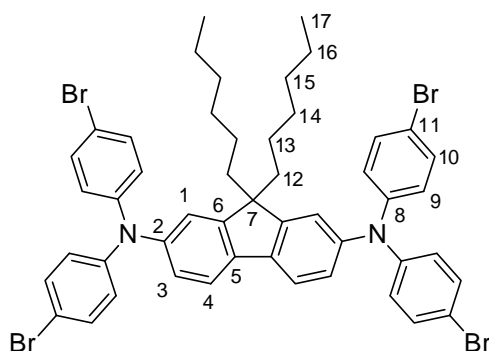
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.642 (m, 13-H<sub>4</sub>), 0.719 (t, 15-H<sub>6</sub>), 1.028-1.119 (m, 14-H<sub>4</sub>), 1.269 (m, 18-H<sub>4</sub>), 1.778 (m, 12-H<sub>4</sub>), 6.895-7.006 (br., 9-H<sub>8</sub>, 3-H<sub>2</sub>), 7.022 (br., 1-H<sub>2</sub>), 7.346 (d, 10-H<sub>8</sub>), 7.498 (br, 4-H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.13 (15-C), 23.07 (14-C), 26.32 (13-C), 19.80 (12-C), 55.24 (7-C), 115.46 (11-C), 119.63 (1-C), 120.34 (4-C), 123.97 (3-C), 125.31 (9-C), 132.44 (10-C), 136.87 (5-C), 145.86 (2-C), 146.76 (8-C), 152.60 (6-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 928 (100, [M]<sup>+</sup>), 828 (20, [M-2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sup>+</sup>).

|                                                                                  |       |         |         |         |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| <b>EA</b> (C <sub>45</sub> H <sub>40</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) (%): | ber.: | C 58.21 | H 4.34  | N 3.02  |
|                                                                                  | gef.: | C 58.32 | H 4.337 | N 3.074 |

### 6.2.6.3. Darstellung von *N*<sup>2</sup>,*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>2'</sup>,*N*<sup>2'</sup>-Tetrakis(4-bromphenyl)-7,7'-dihexyl-fluoren-2,2'-diamin **151c**



#### Exp.-Nr.: MAH-207

Unter Anwendung der AAV werden 10.00 g (17.06 mmol) 2,2'-Diod-7,7'-dihexyl-fluoren **153c** mit 17.28 g (3.10 Äq., 52.84 mmol) der bis-bromierten Diphenylamin-Komponente **152b** zur Reaktion gebracht. Hierzu werden 1.08 g (0.33 Äq., 5.56 mmol) Kupfer(I)iodid, 1.930 g (0.63 Äq., 10.71 mmol) 1,10-Phenanthrolin, sowie 7.66 g (8.00 Äq., 136.44 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Nach der Umkristallisation aus DCM/PE wird das gewünschte Produkt in Form von 8.67 g (8.80 mmol, 52%) feiner Kristalle erhalten.

**Mp.:** 208°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.659 (m, 13-H<sub>4</sub>), 0.838 (t, 17-H<sub>6</sub>), 1.011-1.112 (m, 14-H<sub>4</sub>, 15-H<sub>4</sub>), 1.161 (m, 16-H<sub>4</sub>), 1.773 (m, 12-H<sub>4</sub>), 6.965 (d, 9-H<sub>8</sub>), 6.984 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.021 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.341 (d, 10-H<sub>8</sub>), 7.503 (d, 4-H<sub>2</sub>).

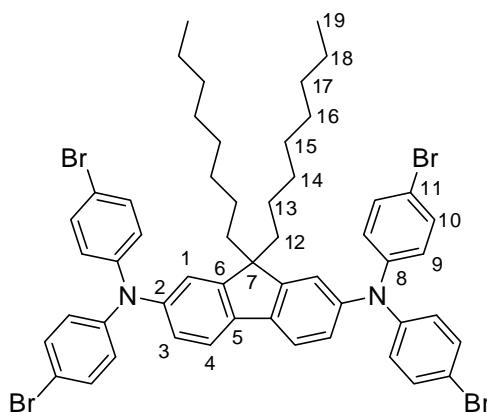
$^3J_{9,10} = 8.5 \text{ Hz}$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.23 (17-C), 22.67 (16-C), 24.01 (13-C), 29.69 (15-C), 31.72 (14-C), 40.16 (12-C), 55.33 (7-C), 115.37 (11-C), 119.72 (1-C), 120.33 (4-C), 124.01 (3-C), 125.23 (9-C), 132.45 (10-C), 136.87 (5-C), 145.87 (2-C), 146.82 (8-C), 152.58 (6-C).

**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{49}\text{H}_{48}^{79}\text{Br}_4\text{N}_2$ ): ber.: 980.0546  
gef.: 980.0555

**EA** ( $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{N}_2$ ) (%): ber.: C 59.78 H 4.91 N 2.85  
gef.: C 59.76 H 4.890 N 2.724

#### 6.2.6.4. Darstellung von $N^2, N^2', N^2'', N^2'''$ -Tetrakis(4-bromphenyl)-7,7'-dioctyl-fluoren-2,2'-diamin **151d**



#### Exp.-Nr.: MAH-214

Unter Anwendung der AAV werden 17.00 g (26.46 mmol) 2,2'-Diod-7,7'-dioctyl-fluoren **153d** mit 17.31 g (2.00 Äq., 52.92 mmol) der bis-bromierten Diphenylamin-Komponente **152b** zur Reaktion gebracht. Hierzu werden 1.08 g (0.33 Äq., 5.56 mmol) Kupfer(I)iodid, 1.930 g (0.63 Äq., 10.71 mmol) 1,10-Phenanthrolin, sowie 11.87 g (8.00 Äq., 211.69 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Nach der Umkristallisation aus Ethylacetat wird das gewünschte Produkt in Form von 20.49 g (19.69 mmol, 74%) farbloser, feiner Kristalle erhalten.

**Mp.:** 185.5°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.658 (m, 13- $\text{H}_4$ ), 0.874 (t, 19- $\text{H}_6$ ), 0.991-1.236 (m, 14- $\text{H}_4$ , 15- $\text{H}_4$ , 16- $\text{H}_4$ , 17- $\text{H}_4$ ), 1.269 (m, 18- $\text{H}_4$ ), 1.772 (m, 12- $\text{H}_4$ ), 6.964 (d, 9- $\text{H}_8$ ), 6.983 (d, 3- $\text{H}_2$ ), 7.023 (s, 1- $\text{H}_2$ ), 7.346 (d, 10- $\text{H}_8$ ), 7.504 (d, 4- $\text{H}_2$ ).

$^3J_{9,10} = 8.7 \text{ Hz}$ .

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 14.30 (19-C), 22.80 (18-C), 24.10 (13-C), 29.41 (15-C oder 16-C), 29.52 (15-C oder 16-C), 30.09 (14-C), 31.96 (17-C), 40.17 (12-C), 55.35 (7-C), 115.37 (11-C), 119.69 (1-C), 120.36 (4-C), 123.97 (3-C), 125.23 (9-C), 132.44 (10-C), 136.88 (5-C), 145.86 (2-C), 146.81 (8-C), 152.57 (6-C).

HR-EI-MS (C<sub>53</sub>H<sub>56</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>): ber.: 1036.1172  
gef.: 1036.1172

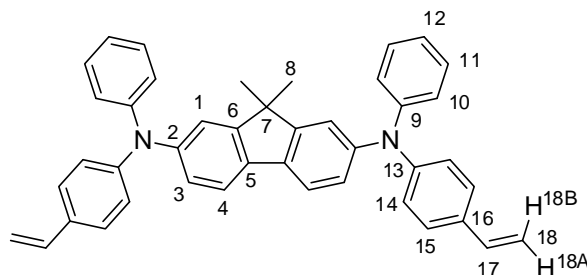
EA (C<sub>53</sub>H<sub>56</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) (%): ber.: C 61.17 H 5.42 N 2.69  
gef.: C 61.18 H 5.490 N 2.624

### 6.2.7. SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion zur Darstellung Vinyl-substituierter Tetraaryl Fluorendiamine 149

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem ausgeheizten Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Schutzgasaufsatz wird das jeweilige halogenierte Arylamin **151** mit Kaliumvinyltrifluorborat (1.75 Äq./Halogen), sowie Cäsiumcarbonat (1.75 Äq./Halogen), Palladium(II)acetat (3 mol%/Halogen), sowie Triphenylphosphan (9 mol%/Halogen) vorgelegt und unter Argon-Atmosphäre mit einem entgasten Lösungsmittelgemisch, bestehend aus THF (3.6 mL/mmol) und Wasser (0.4 mL/mmol), versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter intensivem Rühren auf 90°C erhitzt und nach beendeter Reaktion wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erkaltete Gemisch wird über ein Kissen aus Kieselgel filtriert und im Vakuum (ohne die Zufuhr von Wärme) komplett eingengt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch (Cy/PE/DE, 1000:995:5) aufgereinigt.

#### 6.2.7.1. Darstellung von 7,7'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(4-vinylphenyl)-fluoren-2,2'-diamin **149a**



#### Exp.-Nr.: MAH-208

Unter Anwendung der AAV reagieren 6.00 g (8.74 mmol) des halogenierten Arylamins **151a** mit 4.10 g (3.50 Äq., 30.59 mmol) Kaliumvinyltrifluorborat **160**. Dies geschieht unter

Verwendung von 9.97 g (3.50 Äq., 30.59 mmol) Cäsiumcarbonat, 117.7 mg (0.06 Äq., 0.52 mmol) Palladium(II)acetat, 412.6 mg (0.18 Äq., 1.57 mmol) Triphenylphosphan, 31.5 mL THF, sowie 3.50 mL Wasser. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung werden 1.70 g (2.93 mmol, 34%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Glases erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 1.255 (s, 8-H<sub>6</sub>), 5.066 (d, 18A-H<sub>2</sub>), 5.552 (d, 18B-H<sub>2</sub>), 6.581 (dd, 17-H<sub>2</sub>), 6.923 (d, 3-H<sub>2</sub>), 6.935 (t, 12-H<sub>2</sub>), 6.973 (d, 14-H<sub>4</sub>), 7.042 (d, 10-H<sub>4</sub>), 7.069 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.163 (t, 11-H<sub>4</sub>), 7.206 (d, 15-H<sub>4</sub>), 7.403 (d, 4-H<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.0, <sup>3</sup>J<sub>14,15</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>17,18A</sub> = 10.9, <sup>3</sup>J<sub>17,18B</sub> = 17.6, <sup>2</sup>J<sub>18A,18B</sub> = 0.6 Hz.

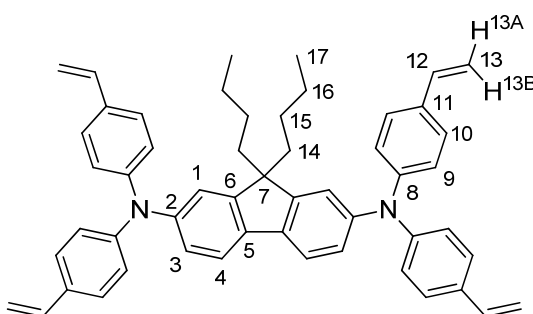
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 27.15 (8-C), 46.99 (7-C), 112.19 (18-C), 119.1 (1-C), 120.23 (4-C), 122.94 (12-C), 123.57 (14-C), 123.86 (3-C), 124.36 (10-C), 127.21 (15-C), 129.38 (11-C), 131.90 (16-C), 134.36 (5-C), 136.43 (17-C), 146.59 (2-C), 147.83 (13-C), 147.94 (9-C), 155.25 (6-C).

EI-MS: *m/z* (%): 580 (100, [M]<sup>+</sup>), 554 (15, [M-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>), 371 (5, [M-N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)-(CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>).

HR-EI-MS (C<sub>43</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>):  
ber.: 580.2879  
gef.: 580.28324

|                                                          |       |         |         |         |
|----------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA (C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> ) (%) | ber.: | C 88.93 | H 6.25  | N 4.82  |
|                                                          | gef.: | C 88.49 | H 6.296 | N 4.577 |

### 6.2.7.2. Darstellung von 9,9'-Dibutyl-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>2'</sup>,*N*<sup>2'</sup>-tetrakis(4-vinylphenyl)-fluoren-2,2'-diamin **149c**



#### Exp.-Nr.: MAH-209

Unter Anwendung der AAV reagieren 8.00 g (8.62 mmol) des halogenierten Arylamins **151b** mit 8.08 g (7.00 Äq., 60.32 mmol) Kaliumvinyltrifluorborat **160**. Dies geschieht unter Verwendung von 19.65 g (7.00 Äq., 60.32 mmol) Cäsiumcarbonat, 193.4 mg (0.10 Äq., 0.86 mmol) Palladium(II)acetat, 678 mg (0.30 Äq., 2.59 mmol) Triphenylphosphan, 38.8 mL THF, sowie 4.31 mL Wasser. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung werden 1.10 g

---

(1.53 mmol, 18%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Öls erhalten, welches nach einiger Zeit kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.651 (m, 15- $\text{H}_4$ ), 0.743 (t, 17- $\text{H}_6$ ), 1.048-1.137 (m, 16- $\text{H}_4$ ), 1.784 (m, 14- $\text{H}_4$ ), 5.178 (d, 13A- $\text{H}_4$ ), 5.660 (d, 13B- $\text{H}_4$ ), 6.686 (dd, 12- $\text{H}_4$ ), 7.029 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.081 (d, 9- $\text{H}_8$ ), 7.094 (s, 1- $\text{H}_2$ ), 7.305 (d, 10- $\text{H}_8$ ), 7.501 (d, 3- $\text{H}_2$ ).

$^3J_{3,4} = 8.2$ ,  $^3J_{9,10} = 8.6$ ,  $^3J_{12,13A} = 10.8$ ,  $^3J_{12,13B} = 17.54$ ,  $^2J_{13A,13B} = 0.9$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.09 (17-C), 23.10 (16-C), 24.01 (13-C), 26.31 (15-C), 30.50 (14-C), 39.87 (12-C), 55.17 (7-C), 112.31 (13-C), 119.78 (1-C), 120.03 (3-C), 123.67 (9-C), 123.98 (4-C), 127.19 (10-C), 132.11 (11-C), 136.39 (12-C), 136.65 (5-C), 146.19 (2-C), 147.52 (8-C), 152.31 (6-C).

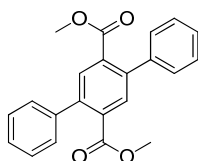
**EI-MS:**  $m/z$  (%): 716 (60,  $[\text{M}]^+$ ), 690 (10,  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3]^+$ ), 220 (30,  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_7)_2]^+$ ).

---

### 6.3. Synthese von tetraalkylierten und tetraarylierten Dihydroindeno[1,2-*b*]fluorenen

---

#### 6.3.1. Darstellung von Dimethyl-2,5-diphenyl-terephthalat 168



#### Exp.-Nr.: MAH-133

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[224]</sup> wird ein Gemisch, bestehend aus 8.00 g (22.73 mmol) Dimethyl-2,5-dibromterephthalat, 6.65 g (2.40 Äq., 54.55 mmol) Phenylboronsäure, 7.54 g (2.40 Äq., 22.73 mmol) Kaliumcarbonat und 260 mg (0.05 Äq., 1.14 mmol) Palladium(II)acetat, mit einem entgastem Lösungsmittelgemisch aus 75 mL 2-Methoxyethanol und 25 mL Wasser versetzt und für 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende, dunkel-braune Suspension wird mit Dichlormethan (3 x 150 mL) extrahiert, mit ges. wässriger NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Gemisch wird über ein Kieselgel-Kissen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Hierbei werden 6.90 g (19.92 mmol, 88%) des gewünschten Produkts in Form von farblosen, feinen Kristallen erhalten.

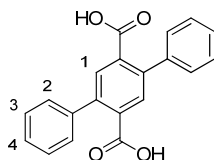
Die analytischen Daten korrelieren mit denen der Literatur.<sup>[308]</sup>



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 3.67 (s,  $\text{H}_6$ ), 7.35-7.48 (m,  $\text{H}_{10}$ ), 7.84 (s,  $\text{H}_2$ ).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 346 (15,  $[\text{M}]^+$ ), 332 (5,  $[\text{M}-(\text{CH}_3)]^+$ ), 315 (10,  $[\text{M}-(\text{CH}_3\text{O})]^+$ ).

### 6.3.2. Darstellung von 2,5-Diphenylterephthalsäure **167**



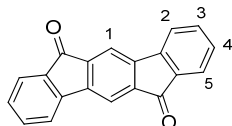
#### Exp.-Nr.: MAH-HS-015

Einer Literaturvorschrift<sup>[309]</sup> folgend, werden 6.74 g (19.46 mmol) des Dimethyl-2,5-diphenylterephthalats **168** in 400 mL Ethanol gelöst und mit einer Lösung von 23.4 g (21.5 Äq., 418.3 mmol) Kaliumhydroxid in 200 mL Wasser versetzt. Das Gemisch wird über Nacht auf 78°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur kommen gelassen. Das Ethanol wird im Vakuum vom Reaktionsgemisch abgetrennt und die resultierende, farblose Suspension mit Salzsäure neutralisiert. Anschließend wird mit Ethylacetat (4 x 500 mL) extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Hierbei werden 5.88 g (18.49 mmol, 95%) des gewünschten Produkts erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.<sup>[310]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 7.36 – 7.50 (m, 2,3,4- $\text{H}_{10}$ ), 7.690 (s, 1- $\text{H}_2$ ).

### 6.3.3. Darstellung von Indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion **44**



#### Exp.-Nr.: MAH-HS-016

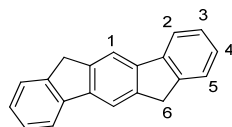
Einer Literaturvorschrift<sup>[225]</sup> folgend, werden 6.00 g (18.85 mmol) 2,5-Diphenylterephthalsäure **167** vorsichtig in 300 mL konz. Schwefelsäure gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend vorsichtig auf Eiswasser gegeben, der lila-farbene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wird der erhaltene Feststoff in einer gesättigten Lösung aus Kaliumcarbonat

suspendiert, erneut abfiltriert und getrocknet. Es werden 4.79 g (16.96 mmol, 90%) des gewünschten Produkts erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.368 (t, H<sub>2</sub>), 7.588 (t, H<sub>2</sub>), 7.639 (d, H<sub>2</sub>), 7.791 (d, H<sub>2</sub>), 7.951 (s, 1-H<sub>2</sub>).

#### 6.3.4. Darstellung von 6,12-Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 46



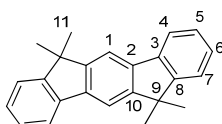
#### Exp.-Nr.: MAH-401

In Abwandlung einer Literaturvorschrift<sup>[225]</sup> werden 4.00 g (14.17 mmol) des Diketons **44** in 330 mL Triethylenglykol suspendiert und mit 19.7 g (24.80 Äq., 351.41 mmol) Kaliumhydroxid versetzt. Anschließend werden vorsichtig 26.5 mL (24.80 Äq., 423.49 mmol) einer 80%igen Hydrazin-Monohydrat-Lösung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 64 Stunden auf 190°C erwärmt. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur kommen gelassen und auf ein Gemisch aus 1 L Eiswasser und 60 mL konz. Salzsäure gegeben. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert und im Luftstrom getrocknet. Anschließend wird der Feststoff aus 700 mL heißem Toluol umkristallisiert. Hierbei werden 2.166 g (8.52 mmol, 60%) des gewünschten Produkts in Form von feinkristallinen Nadeln erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 4.259 (s, 6-H<sub>4</sub>), 7.574 (t, H<sub>2</sub>), 7.662 (t, H<sub>2</sub>), 7.862 (d, H<sub>2</sub>), 8.199 (d, H<sub>2</sub>), 8.366 (s, 1-H<sub>2</sub>).

### 6.3.5. Darstellung von Methyl-IF 161a



Exp.-Nr.: MAH-406

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[212]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 500 mg (1.97 mmol) des Dihydroindeno[1,2-b]fluorens **46** in 20 mL absolutiertem THF suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Es werden portionsweise 1.77 g (8.00 Äq., 15.73 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat hinzugegeben und das dunkelblaue Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird das Gemisch erneut auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit 0.983 mL (8.00 Äq., 15.73 mmol) Methyljodid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgel filtriert. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels im Vakuum werden 591 mg (1.90 mmol, 97%) eines braunen Feststoffs erhalten, welcher bei Bedarf aus Ethanol umkristallisiert werden kann.

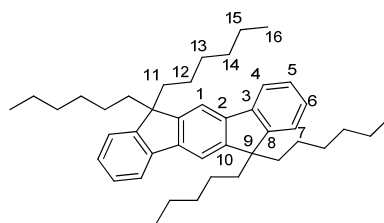
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 1.569 (s, 11-H<sub>2</sub>), 7.315 (t, 6-H<sub>2</sub>), 7.362 (t, 5-H<sub>2</sub>), 7.454 (d, 7-H<sub>2</sub>), 7.756-7.799 (m, 1-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 27.57 (11-C), 46.70 (9-C), 114.26 (1-C), 119.84 (4-C), 122.72 (7-C), 127.09 (5-C, 6-C), 138.97 (2-C), 139.54 (3-C), 153.25 (10-C), 154.24 (8-C).

EI-MS:  $m/z$  (%): 310 (100, [M]<sup>+</sup>), 295 (60, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 280 (40, [M-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 265 (35, [M-C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>).

|                                            |       |         |         |
|--------------------------------------------|-------|---------|---------|
| EA (C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> ) (%): | ber.: | C 92.86 | H 7.14  |
|                                            | gef.: | C 92.64 | H 7.149 |

### 6.3.6. Darstellung von Hexyl-IF 161d



Exp.-Nr.: MAH-410

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[212]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 400 mg (1.57 mmol) des Dihydroindeno[1,2-b]fluorens **46** in 20 mL absolutiertem THF suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Es werden portionsweise 1.41 g (8.00 Äq., 12.58 mmol) Kalium-*tert.*-

butanolat hinzugegeben und das dunkelblaue Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird das Gemisch erneut auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit 1.76 mL (8.00 Äq., 12.58 mmol) Hexylbromid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgel filtriert. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels im Vakuum werden 720 mg (1.22 mmol, 78%) eines braunen Feststoffs erhalten, welcher bei Bedarf aus Ethanol umkristallisiert werden kann.

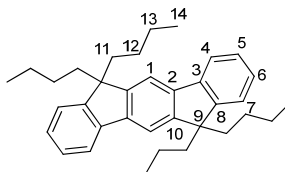
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.673 (m, 12-H<sub>8</sub>), 0.746 (t, 16-H<sub>12</sub>), 1.067 (m, 13-H<sub>8</sub>, 14-H<sub>8</sub>, 15-H<sub>8</sub>), 2.033 (m, 11-H<sub>8</sub>), 7.289 (m, 6-H<sub>2</sub>), 7.348 (m, 5-H<sub>2</sub>, 7-H<sub>2</sub>), 7.629 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.755 (m, 4-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 14.10 (16-C), 22.66 (15-C), 23.87 (12-C), 29.86 (13-C oder 14-C), 31.67 (13-C oder 14-C), 40.84 (11-C), 54.86 (9-C), 114.00 (1-C), 119.49 (4-C), 122.99 (7-C), 126.76 (5-C+6-C), 140.72 (2-C), 141.68 (3-C), 150.12 (10-C), 151.28 (8-C).

EI-MS: *m/z* (%): 590 (100, [M]<sup>+</sup>), 505 (85, [M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>), 421 (35, [M-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>]<sup>+</sup>), 335 (5, [M-C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>]<sup>+</sup>).

|                                            |               |         |
|--------------------------------------------|---------------|---------|
| EA (C <sub>44</sub> H <sub>62</sub> ) (%): | ber.: C 89.43 | H 10.57 |
|                                            | gef.: C 89.17 | H 10.69 |

### 6.3.7. Darstellung von Butyl-IF 161b



Exp.-Nr.: MAH-359+MAH-371

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden 20 mL absolutiertes THF auf -78°C abgekühlt und mit 8.315 mL (8.00 Äq., 20.79 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Anschließend wird bei dieser Temperatur eine Lösung aus 0.90 g (2.60 mmol) Dimethyl-2,5-diphenyl-terephthalat **168** in 15 mL absolutiertem THF zugetropft und das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 12 Stunden auf Raumtemperatur kommen gelassen. Es werden 20 mL einer gesättigten, wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und das gelbe Reaktionsgemisch für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel

befreit. Es werden 1.337 g eines gelben Feststoffes erhalten, welcher ohne eine weitere Aufreinigung eingesetzt wird.

Hierzu wird der Feststoff in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und die Lösung in ein Gemisch aus 2.49 mL (15.00 Äq., 38.96 mmol) Methansulfonsäure und 3.79 g (15.00 Äq., 38.96 mmol) Polyphosphorsäure getropft. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 mL Ethanol versetzt. Nach weiteren 30 Minuten wird die Reaktionstemperatur auf 80°C erhöht und das Gemisch für 12 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch unter Verwendung einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (PE) über Kieselgel aufgereinigt. Es werden 460 mg (0.96 mmol, 37%) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes erhalten. Der Feststoff kann bei Bedarf aus Ethanol umkristallisiert werden.

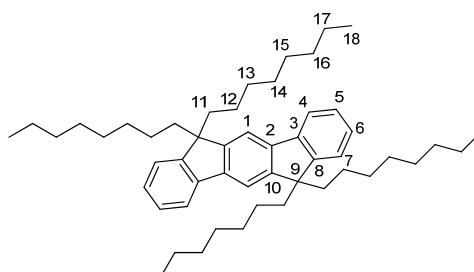
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.691 (m, 12-H<sub>8</sub>, 14-H<sub>12</sub>), 1.116 (m, 13-H<sub>8</sub>), 2.06 (m, 11-H<sub>8</sub>), 7.313 (t, 6-H<sub>2</sub>), 7.373 (m, 5-H<sub>2</sub>, 7-H<sub>2</sub>), 7.662 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.782 (d, 4-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 13.98 (14-C), 23.26 (13-C), 26.18 (12-C), 40.65 (11-C), 54.78 (9-C), 114.06 (1-C), 119.50 (4-C), 123.03 (7-C), 126.80 (5-C+6-C), 140.71 (2-C), 141.65 (3-C), 150.14 (10-C), 151.29 (8-C).

EI-MS:  $m/z$  (%): 478 (100, [M]<sup>+</sup>), 421 (50, [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 364 (10, [M-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>).

|                                            |               |         |
|--------------------------------------------|---------------|---------|
| EA (C <sub>36</sub> H <sub>46</sub> ) (%): | ber.: C 90.32 | H 9.68  |
|                                            | gef.: C 89.89 | H 10.12 |

### 6.3.8. Darstellung von Octyl-IF 161d



Exp.-Nr.: MAH-374+MAH-379

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden 421 mg (10 Äq., 17.32 mmol) Magnesium-Späne vorgelegt und diese mit etwas Iod versetzt. Anschließend werden 60 mL absolutiertes

THF hinzugegeben und langsam 2.435 mL (8.00 Äq., 13.86 mmol) Octylbromid zutropft. Nach der vollständigen Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf 80°C erhitzt und für vier Stunden gerührt. In einem separaten, ausgeheizten Schlenkkolben werden 939 mg (2.20 Äq., 3.81 mmol) Cer(III)chlorid vorgelegt und in 20 mL absolutiertem THF suspendiert. Anschließend werden 600 mg (1.73 mmol) Dimethyl-2,5-diphenyl-terephthalat **168** hinzugegeben und das Gemisch auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 14 mL der warmen GRIGNARD-Lösung zur Lösung des Esters getropft und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionstemperatur für 12 Stunden auf 80°C erhöht. Das Reaktionsgemisch wird mit 25 mL einer gesättigten, wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und anschließend vollständig vom Lösungsmittel befreit.

Der hierbei erhaltene Rückstand wird in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und die resultierende, gelbe Lösung auf -20°C abgekühlt. Anschließend wird tropfenweise ein Gemisch aus 1.66 mL (15.00 Äq., 25.97 mmol) Methansulfonsäure und 2.52 g (15.00 Äq., 25.97 mmol) Polyphosphorsäure hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 12 Stunden auf Raumtemperatur kommen gelassen. Es werden 10 mL Ethanol hinzugegeben und das Gemisch für eine Stunde gerührt. Anschließend wird das Gemisch unter Verwendung einer gesättigten, wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und hierbei ein braunes Öl erhalten, welches über Kieselgel chromatographiert wird (PE). Es werden 1.033 g (1.47 mmol, 85%) eines Feststoffs erhalten, welcher bei Bedarf aus Ethanol umkristallisiert werden kann.

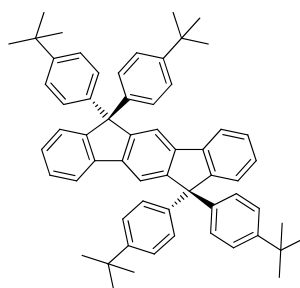
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.677 (m, 12-H<sub>8</sub>), 0.802 (t, 18-H<sub>12</sub>), 0.976-1.153 (m, 13-H<sub>2</sub>, 14-H<sub>2</sub>, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>), 1.177 (m, 17-H<sub>8</sub>), 2.029 (m, 11-H<sub>8</sub>), 7.267-7.313 (m, 5-H<sub>2</sub>), 7.319-7.370 (m, 7-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>2</sub>), 7.629 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.752 (m, 4-H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.28 (18-C), 22.82 (17-C), 24.00 (12-C), 29.44, 29.48, 30.28, 32.05, 40.90 (11-C), 54.96 (9-C), 114.11 (1-C), 119.60 (4-C), 119.60 (7-C), 123.10 (5-C), 126.86 (6-C), 140.81 (2-C oder 10-C), 141.77 (3-C), 150.23 (2-C oder 10-C), 151.38 (8-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 703 (100, [M]<sup>+</sup>), 590 (35, [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>), 476 (10, [M-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>]<sup>+</sup>).

**EA** (C<sub>52</sub>H<sub>78</sub>) (%):  
ber.: C 88.82      H 11.18  
gef.: C 88.40      H 11.25

### 6.3.9. Darstellung von tBuPh-IF 162a



#### Exp.-Nr.: MAH-474

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden 2.06 mL (5.00 Äq., 11.55 mmol) 4-Brom-*tert.*-butylbenzol in 10 mL absolutiertem THF gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Es werden tropfenweise 11.66 mL (10.10 Äq., 23.33 mmol) einer 2.0 M Lösung von *t*-Butyllithium in Heptan hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. In einem separaten, ausgeheizten Schlenkkolben werden 800 mg (2.31 mmol) Dimethyl-2,5-diphenylterephthalat **168** in 20 mL absolutiertem THF gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zur Lösung des metallierten Aromaten getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen und für 48 Stunden gerührt. Es werden 80 mL einer gesättigten, wässrigen Natriumchlorid-Lösung hinzugegeben und der hierbei entstehende Feststoff abfiltriert.

Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet und daraufhin mit 250 mL Eisessig versetzt. Das Gemisch wird auf  $118^{\circ}\text{C}$  erhitzt und mit fünf Tropfen Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 48 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das trübe Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und der anfallende Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird mit Wasser gewaschen und abschließend im Luftstrom getrocknet. Hierbei werden 1.45 g (1.85 mmol, 86%) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffs erhalten, welcher bei Bedarf aus Chlorbenzol umkristallisiert werden kann.

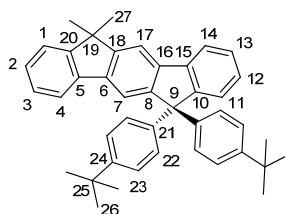
Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung konnte auf Grund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht erfolgen.

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 783 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 725 (10,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 649 (12,  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ ).

### 6.3.10. Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Alkylierung des gemischt-substituierten Dihydroindenofluorens **164**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[212]</sup> wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben das unsubstituierte MIF **165** in 10 mL/mmol absolutiertem THF gelöst und auf 0°C abgekühlt. Es werden portionsweise 2.70 Äq. Kalium-*tert.*-butanolat hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch erneut auf 0°C abgekühlt, mit 3.00 Äq. des jeweiligen Alkylhalogenids versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der hierbei erhaltene Rückstand kann zur weiteren Aufreinigung umkristallisiert werden.

#### 6.3.10.1 Darstellung von Methyl-MIF **164a**



#### Exp.-Nr.: MAH-351

Der AAV folgend werden 1.00 g (1.93 mmol) des MIFs **165** mit 0.360 mL (3.00 Äq., 5.78 mmol) Methyljodid zur Reaktion gebracht. Nach abgeschlossener Aufarbeitung wird ein rotes Öl erhalten, welches aus *n*Hex/PhMe umkristallisiert werden kann. Hierbei werden 1.00 g (1.83 mmol) des gewünschten Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 1.332 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.615 (s, 27-H<sub>6</sub>), 7.247 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.288 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.289-7.358 (m, 2-H<sub>1</sub>, 3-H<sub>1</sub>, 12-H<sub>1</sub>), 7.402 (t, 13-H<sub>1</sub>), 7.455-7.499 (m, 1-H<sub>1</sub>, 11-H<sub>1</sub>), 7.698 (m, 4-H<sub>1</sub>), 7.785 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.829-7.860 (m, 17-H<sub>1</sub>, 14-H<sub>1</sub>).

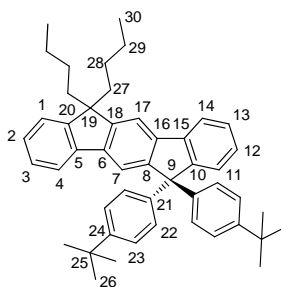
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 27.59 (27-C), 31.51 (26-C), 34.49 (25-C), 46.69 (19-C), 64.65 (9-C), 114.29 (17-C), 118.05 (7-C), 119.88 (4-C oder 14-C), 120.06 (4-C oder 14-C), 122.68 (1-C), 125.16 (23-C), 126.49 (ArH), 127.01 (ArH), 127.15 (ArH), 127.36 (ArH), 127.40 (ArH), 128.06 (22-C), 139.32 (C<sub>quart.</sub>), 139.49 (C<sub>quart.</sub>), 139.86 (C<sub>quart.</sub>), 140.49 (C<sub>quart.</sub>), 143.25 (21-C), 149.27 (24-C), 151.21 (8-C), 152.34 (10-C), 153.48 (18-C), 154.15 (20-C).

EI-MS:  $m/z$  (%): 546 (100, [M]<sup>+</sup>), 531 (15, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 398 (5, [M-CH<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>).

|                                            |               |         |
|--------------------------------------------|---------------|---------|
| EA (C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> ) (%): | ber.: C 92.26 | H 7.74  |
|                                            | gef.: C 91.91 | H 7.913 |



### 6.3.10.2 Darstellung von Butyl-MIF 164b



#### Exp.-Nr.: MAH-277

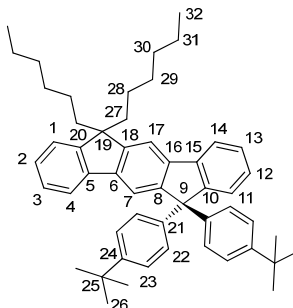
Der AAV folgend, werden 2.50 g (4.82 mmol) des MIFs **165** mit 1.645 mL (3.00 Äq., 14.46 mmol) Butyliodid zur Reaktion gebracht. Nach abgeschlossener Aufarbeitung wird ein gelber Feststoff erhalten, welcher aus Ethanol umkristallisiert werden kann. Hierbei werden 3.04 g (4.82 mmol, quant.) des gewünschten Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.640-0.802 (m, 30- $\text{H}_6$ , 28- $\text{H}_4$ ), 1.128 (m, 29- $\text{H}_4$ ), 1.293 (s, 26- $\text{H}_{18}$ ), 2.042 (m, 27- $\text{H}_4$ ), 7.192 (d, 22- $\text{H}_4$ ), 7.249 (d, 23- $\text{H}_4$ ), 7.266-7.314 (m, 2- $\text{H}_1$ , 4- $\text{H}_1$ , 12- $\text{H}_1$ ), 7.332-7.389 (m, 1- $\text{H}_1$ , 13- $\text{H}_1$ ), 7.449 (d, 11- $\text{H}_1$ ), 7.642 (m, 3- $\text{H}_1$ ), 7.706 (s, 17- $\text{H}_1$ ), 7.721 (s, 7- $\text{H}_1$ ), 7.810 (d, 14- $\text{H}_1$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 13.97 (30-C), 23.27 (29-C), 26.23 (28-C), 31.51 (26-C), 34.48 (25-C), 40.53 (27-C), 57.77 (19-C), 64.60 (9-C), 114.43 (17-C), 117.79 (7-C), 119.77 (3-C oder 14-C), 119.90 (3-C oder 14-C), 123.01 (1-C oder 13-C), 125.13 (23-C), 126.52 (ArH), 126.77 (ArH), 126.91 (ArH), 127.26 (ArH), 127.36 (ArH), 128.08 (22-C), 139.69 (18-C), 140.58 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.11 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.32 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.01 (21-C), 149.21 (24-C), 150.69 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 150.89 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 151.26 (8-C), 152.35 (10-C).

EI-MS:  $m/z$  (%): 630 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 573 (40,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 440 (30,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ ).

### 6.3.10.3. Darstellung von Hexyl-MIF 164c



#### Exp.-Nr.: MAH-415

Der AAV folgend, werden 300 mg (0.58 mmol) des MIFs **165** mit 0.245 mL (3.00 Äq., 1.74 mmol) Hexylbromid zur Reaktion gebracht. Nach abgeschlossener Aufarbeitung wird ein

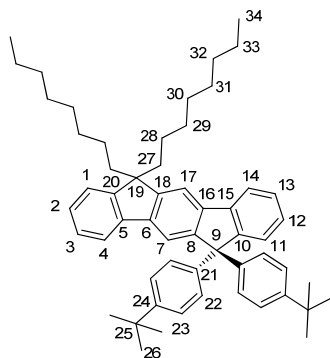
orange-farbener Feststoff erhalten, welcher aus *N,N*-Dimethylformamid umkristallisiert werden kann. Hierbei werden 250 mg (0.36 mmol, 63%) des gewünschten Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.728 (m, 28- $\text{H}_4$ ), 0.772 (t, 32- $\text{H}_6$ ), 1.03-1.172 (m, 29- $\text{H}_4$ , 30- $\text{H}_4$ , 31- $\text{H}_4$ ), 1.290 (s, 26- $\text{H}_{18}$ ), 2.027 (m, 27- $\text{H}_4$ ), 7.180 (d, 22- $\text{H}_4$ ), 7.239 (d, 23- $\text{H}_4$ ), 7.254-7.304 (m, 2- $\text{H}_1$ , 3- $\text{H}_1$ , 12- $\text{H}_1$ ), 7.311-7.379 (m, 1- $\text{H}_1$ , 13- $\text{H}_1$ ), 7.441 (d, 11- $\text{H}_1$ ), 7.631 (m, 4- $\text{H}_1$ ), 7.692 (s, 17- $\text{H}_1$ ), 7.703 (s, 7- $\text{H}_1$ ), 7.801 (d, 14- $\text{H}_1$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 13.99 (32-C), 22.57 (28-C), 23.87 (31-C), 29.76 ( $\text{CH}_2$ ), 31.36 (26-C), 31.51 ( $\text{CH}_2$ ), 34.34 (25-C), 40.59 (27-C), 54.72 (9-C), 64.45 (19-C), 114.27 (17-C), 117.63 (7-C), 119.63 (4-C), 119.75 (14-C), 122.85 (1-C), 124.98 (23-C), 126.35 (11-C), 126.61 (2-C), 126.75 (3-C), 127.10 (ArH), 127.21 (ArH), 127.94 (22-C), 139.54 (16-C), 140.46 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.99 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.17 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.16 (21-C), 149.06 (24-C), 150.06 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 150.59 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 150.76 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 151.11 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 152.23 (10-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 687 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 601 (25,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ ), 468 (20,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ ).

#### 6.3.10.4. Darstellung von Octyl-MIF 164d



**Exp.-Nr.:** MAH-416

Der AAV folgend, werden 300 mg (0.58 mmol) des MIFs **165** mit 0.305 mL (3.00 Äq., 1.74 mmol) Octylbromid zur Reaktion gebracht. Nach abgeschlossener Aufarbeitung wird ein orange-farbener Feststoff erhalten, welcher aus DMF umkristallisiert werden kann. Hierbei werden 310 mg (0.42 mmol, 72%) des gewünschten Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.732 (m, 28- $\text{H}_4$ ), 0.814 (t, 34- $\text{H}_6$ ), 1.022-1.175 (m, 29- $\text{H}_4$ , 30- $\text{H}_4$ , 31- $\text{H}_4$ , 32- $\text{H}_4$ ), 1.198 (m, 33- $\text{H}_4$ ), 1.291 (s, 26- $\text{H}_{18}$ ), 2.023 (m, 27- $\text{H}_4$ ), 7.181 (d, 22- $\text{H}_4$ ), 7.242 (d, 23- $\text{H}_4$ ), 7.256-7.303 (m, 2- $\text{H}_1$ , 3- $\text{H}_1$ , 12- $\text{H}_1$ ), 7.313-7.379 (m, 1- $\text{H}_1$ , 13- $\text{H}_1$ ), 7.442 (d, 11- $\text{H}_1$ ), 7.631 (m, 4- $\text{H}_1$ ), 7.694 (s, 17- $\text{H}_1$ ), 7.706 (s, 7- $\text{H}_1$ ), 7.801 (d, 14- $\text{H}_1$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.20 (34-C), 22.73 (28-C), 24.03 (33-C), 29.36 ( $\text{CH}_2$ ), 29.38 ( $\text{CH}_2$ ), 30.23 ( $\text{CH}_2$ ), 31.51 (26-C), 31.96 ( $\text{CH}_2$ ), 34.49 (25-C), 40.72 (27-C), 54.87 (19-

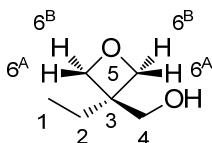
C), 64.59 (9-C), 114.42 (17-C), 117.78 (7-C), 119.78 (4-C), 119.90 (14-C), 123.00 (1-C), 125.13 (23-C), 126.50 (11-C), 126.76 (2-C), 126.90 (3-C), 127.24 (12-C), 127.34 (13-C), 128.09 (22-C), 139.69 (C<sub>quart.</sub>), 140.60 (15-C), 141.13 (16-C), 141.33 (6-C), 143.32 (21), 149.20 (24-C), 150.73 (C<sub>quart.</sub>), 150.89 (C<sub>quart.</sub>), 151.26 (8-C), 152.38 (10-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 783 (100, [M]<sup>+</sup>), 629 (30, [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>), 496 (30, [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>).

|                                                |       |         |         |
|------------------------------------------------|-------|---------|---------|
| <b>EA (C<sub>56</sub>H<sub>70</sub>) (%)</b> : | ber.: | C 90.51 | H 9.49  |
|                                                | gef.: | C 89.80 | H 9.321 |

## 6.4. Synthese des MIF-Dibromids

### 6.4.1. Darstellung von (3-Ethyloxetan-3-yl)methanol



#### Exp.-Nr.: MAH-305

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[311]</sup> wird ein Gemisch aus 150.00 g (1.10 mol) 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan, 134.7 mL (1.00 Äq., 1.10 mol) Diethylcarbonat, 547.5 mg (0.01 Äq., 9.76 mmol) Kaliumhydroxid, sowie 12 mL Ethanol auf 110°C erhitzt. Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen und destillativ aufgetrennt. Hierbei werden bei einer Temperatur von 195°C (23 mbar) 113 g (972.8 mmol, 89%) des gewünschten Produkts in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.876 (t, 1-H<sub>3</sub>), 1.702 (q, 2-H<sub>2</sub>), 2.655 (br., OH), 3.713 (s, 4-H<sub>2</sub>), 4.382 (m, 6A-H<sub>2</sub> oder 6B-H<sub>2</sub>), 4.438 (m, 6A-H<sub>2</sub> oder 6B-H<sub>2</sub>).

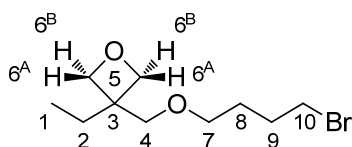
### 6.4.2. Darstellung von $\omega$ -Brom-Alkyloxetanethern

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In Abwandlung einer Literaturvorschrift<sup>[203]</sup> wird ein Gemisch aus (3-Ethyloxetan-3-yl)methanol mit 3.1 Äq. des  $\alpha,\omega$ -Dibrom-*n*-alkans und 0.02 Äq. Tetrabutylammoniumbromid in *n*-Hexan (100 mL/g (3-Ethyloxetan-3-yl)methanol) aufgenommen. Unter kräftigem Rühren wird dem Gemisch tropfenweise eine 16 M Lösung von 18 Äq. Kaliumhydroxid in Wasser hinzugegeben und das resultierende Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur

gerührt. Das Gemisch wird anschließend auf 70°C erhitzt, für drei Stunden gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Es wird Wasser hinzugefügt (100 mL/g (3-Ethyloxetan-3-yl)methanol), die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit *n*-Hexan (3x 100 mL/g (3-Ethyloxetan-3-yl)methanol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum eingedunstet. Die hierbei erhaltene farblose Flüssigkeit wird mittels Vakuumdestillation aufgearbeitet und liefert das gewünschte Produkt.

#### 6.4.2.1. 3-(((4-Brombutyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan 185a

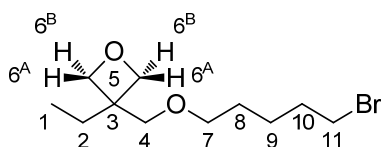


##### Exp.-Nr.: MAH-091

Der AAV folgend werden 20.00 g (172.18 mmol) (3-Ethyloxetan-3-yl)methanol mit 64.5 mL (3.1 Äq., 533.75 mmol) 1,4-Dibrombutan zur Reaktion gebracht. Es werden 31.3 g (124.45 mmol, 72%) des gewünschten Produkts in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.888 (t, 1- $\text{H}_3$ ), 1.668-1.790 (m, 2- $\text{H}_2$ , 8- $\text{H}_2$  oder 9- $\text{H}_2$ ), 1.906-2.012 (m, 8- $\text{H}_2$  oder 9- $\text{H}_2$ ), 3.446 (t, 7- $\text{H}_2$ ), 3.498 (t, 10- $\text{H}_2$ ), 3.528 (s, 4- $\text{H}_2$ ), 4.376 (m, 6A- $\text{H}_2$  oder 6B- $\text{H}_2$ ), 4.445 (m, 6A- $\text{H}_2$  oder 6B- $\text{H}_2$ ).

#### 6.4.2.2. 3-(((5-Brompentyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan 185b

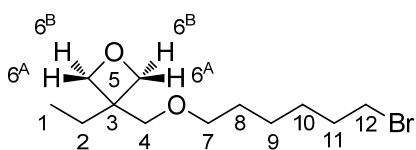


##### Exp.-Nr.: MAH-105

Der AAV folgend werden 18.60 g (160.13 mmol) (3-Ethyloxetan-3-yl) methanol mit 69.7 mL (3.1 Äq., 496.39 mmol) 1,5-Dibrompentan zur Reaktion gebracht. Es werden 26.5 g (99.93 mmol, 62%) des gewünschten Produkts in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.876 (t, 1- $\text{H}_3$ ), 1.505-1.604 (m, 8- $\text{H}_2$ , 9- $\text{H}_2$ ), 1.732 (q, 2- $\text{H}_2$ ), 1.879 (m, 10- $\text{H}_2$ ), 3.404 (t, 7- $\text{H}_2$ ), 3.458 (t, 11- $\text{H}_2$ ), 3.517 (s, 4- $\text{H}_2$ ), 4.366 (m, 6A- $\text{H}_2$  oder 6B- $\text{H}_2$ ), 4.436 (m, 6A- $\text{H}_2$  oder 6B- $\text{H}_2$ ).

### 6.4.2.3. 3-(((6-Bromhexyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan 185c



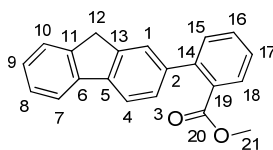
#### Exp.-Nr.: MAH-356

Der AAV folgend werden 60.00 g (516.54 mmol) (3-Ethyloxetan-3-yl) methanol mit 252.3 mL (3.1 Äq., 1.60 mol) 1,6-Dibromhexan zur Reaktion gebracht. Es werden 125.6 g (449.9 mmol, 62%) des gewünschten Produkts in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.880 (t, 1-H<sub>3</sub>), 1.314-1.675 (m, 8-H<sub>2</sub>, 9-H<sub>2</sub>, 10-H<sub>2</sub>), 1.738 (q, 2-H<sub>2</sub>), 1.863 (m, 11-H<sub>2</sub>), 3.406 (t, 7-H<sub>2</sub>), 3.454 (t, 12-H<sub>2</sub>), 3.521 (s, 4-H<sub>2</sub>), 4.375 (m, 6A-H<sub>2</sub> oder 6B-H<sub>2</sub>), 4.442 (m, 6A-H<sub>2</sub> oder 6B-H<sub>2</sub>).

### 6.4.3. Darstellung von 2-(Fluoren-2-yl)-benzoesäuremethylester 172



#### Exp.-Nr.: MAH-072

Eine Suspension aus 45.1 g (184 mmol) 2-Bromfluoren **174**, 54.2 g (1.16 Äq., 213.44 mmol) Bis(pinakol)diboron, 54.2 g (3.00 Äq., 551.99 mmol) Kaliumacetat und 7.59 g (0.05 Äq., 9.2 mmol)  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (als DCM-Komplex) in 2000 mL DMF (entgast) wird unter Schutzgasatmosphäre für drei Stunden auf 80°C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden ihm 27.06 mL (1.04 Äq., 190.85 mmol) 2-Brombenzoesäuremethylester, sowie eine Lösung von 99.63 g (2.50 Äq., 459.99 mmol) tribasischem Kaliumphosphat in 460 mL Wasser (entgast) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin für weitere vier Stunden auf 80°C erhitzt und anschließend erneut auf Raumtemperatur kommen gelassen. Es werden 500 mL Wasser, sowie 800 mL Dichlormethan hinzugegeben und das Gemisch durch ein Kissen aus gestopfter Celite filtriert. Die organische Phase wird sukzessiv mit 3x 500 mL Wasser, sowie 3x 500 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (PE/DCM, 2:1 (v:v))

aufgereinigt. Nach abschließender Kristallisation durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine Lösung in Ethylacetat, werden 43.52 g (79%, 144.91 mmol) der gewünschten Verbindung in Form von farblosen Kristallen erhalten.

**Mp.:** 146.8°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 3.588 (s, 21-H<sub>3</sub>), 3.958 (s, 12-H<sub>2</sub>), 7.284 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.333 (t, 9-H<sub>1</sub>), 7.402 (t, 8-H<sub>1</sub>), 7.469 – 7.526 (m, 1/15/17-H<sub>3</sub>), 7.596 (d, 10-H<sub>1</sub>), 7.624 (t, 16-H<sub>1</sub>), 7.750 (d, 18-H<sub>1</sub>), 7.921 (m, 4/7-H<sub>2</sub>).

$^3J_{3,4} = 7.9$  Hz,  $^3J_{9,10} = 7.5$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 36.40 (12-C), 51.93 (21-C), 119.73/120.11 (4-C/7-C), 124.82 (1-C), 125.13 (10-C), 126.80 (8-C), 126.86 (9-C), 126.97 (3-C), 127.25 (15-C), 129.23 (18-C), 130.45 (17-C), 131.02 (14-C), 131.34 (16-C), 139.01 (2-C), 140.28 (5-C), 140.67 (6-C), 141.33 (14-C), 143.08 (13-C), 143.18 (11-C), 168.80 (20-C).

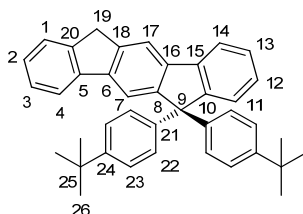
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3045$  (aryl-H), 2942 (-CH<sub>2</sub>-), 1721 (C=O), 1599 (arom.) cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS:** *m/z* (%): 300 (74, [M]<sup>+</sup>), 268 (100, [M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 241 (10, [M-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 135 (14, [M-C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 120 (32, [M-C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**HR-EI-MS:** C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>                      ber.: 300.115  
                                                                                 gef.: 300.11118

|                                                                 |       |         |        |
|-----------------------------------------------------------------|-------|---------|--------|
| <b>EA</b> (C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ) (%) | ber.: | C 83.98 | H 5.37 |
|                                                                 | gef.: | C 83.96 | H 5.35 |

#### 6.4.4. Darstellung von 9,9'-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-9,19-dihydroindenofluoren 165



##### Exp.-Nr.: MAH-060

In einem ausgeheizten 1 L-Schlenkkolben werden 31.78 mL (3.00 Äq., 177.79 mmol) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol in 300 mL THF (abs.) gelöst und unter Schutzgasatmosphäre auf -78°C abgekühlt. Über einen Zeitraum von einer Stunde werden der Lösung unter Einhaltung einer guten Durchmischung tropfenweise 188 mL (6.03 Äq., 357.36 mmol, 1.9 M) einer Lösung von

---

*t*-Butyllithium in *n*-Hexan hinzugefügt. Nach weiteren 2.5 Stunden wird dem Gemisch über einen Zeitraum von 1.5 Stunden tropfenweise eine Lösung von 17.80 g (59.26 mmol) 2-(Fluoren-2-yl)-benzoesäuremethylester **172** in 300 mL THF (abs.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend langsam über 12 Stunden auf Raumtemperatur kommen gelassen und daraufhin mit 300 mL einer gesättigten NaCl-Lösung versetzt. Die organische Phase wird weitere dreimal mit 100 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und abschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und der hierbei erhaltene ölige Rückstand für vier Stunden bei 90°C im Hochvakuum von seinen flüchtigen Bestandteilen befreit.

Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend ohne weitere Aufreinigung und in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[312]</sup> weiter umgesetzt. Hierbei werden 34.72 g des dargestellten intermediären Carbinols in 3.75 L Eisessig gelöst, auf 118°C erhitzt und mit 10 mL konz. Salzsäure versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 2.5 Stunden wird das Lösungsmittelvolumen durch Destillation auf 700 mL reduziert und das Reaktionsgemisch mit 300 mL Wasser versetzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Rohprodukt wird anschließend durch Chromatographie über Kieselgel (*n*-Hexan) aufgereinigt. Zur weiteren Aufreinigung wird das erhaltene Material in Petrolether digeriert (8 mL/mmol) und in der Siedehitze mit Toluol (2 mL/mmol) versetzt. Das Gemisch wird anschließend auf Raumtemperatur kommen gelassen und der Feststoff abfiltriert. Dieses Verfahren wird dreimal wiederholt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff (29.9 g, 57.64 mmol, 97%) erhalten.

**Mp.:** 290.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 1.295 (s, 26-H<sub>18</sub>), 3.966 (s, 19-H<sub>2</sub>), 7.217 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.254 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.254 – 7.292 (m, 2-H<sub>1</sub>/12-H<sub>1</sub>), 7.337 (t, 3-H<sub>1</sub>), 7.370 (t, 13-H<sub>1</sub>), 7.457 (d, 11-H<sub>1</sub>), 7.532 (d, 1-H<sub>1</sub>), 7.731 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.792 (d, 14-H<sub>1</sub>), 7.813 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.927 (s, 17-H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 31.52 (26-C), 34.49 (25-C), 37.07 (19-C), 64.68 (9-C), 116.74 (17-C), 117.96 (7-C), 119.91 (14-C), 120.01 (4-C), 125.11 (ArH), 125.20 (ArH), 126.46 (11-C), 126.66 (1-C), 126.81 (13-C), 127.45 (ArH), 127.99 (22-C), 139.44 (16-C), 140.42 (15-C), 141.79 (6-C), 141.92 (5-C), 142.99 (18-C), 143.19 (21-C), 143.77 (20-C), 149.29 (24-C), 151.18 (8-C), 152.35 (10-C).

**EI-MS:** *m/z* (%): 518 (100, [M]<sup>+</sup>), 503 (12, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 461 (15, [M-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 431 (5, [M-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 405 (4, [M-2(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>), 386 (10, [M-C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>), 369 (11, [M-C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 355 (17, [M-C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 252 (7, [M-2(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)]<sup>+</sup>).

HR-EI-MS: C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>

ber.: 518.2973

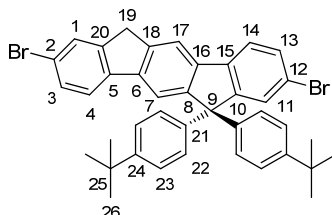
gef.: 518.29454

EA (C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>) (%)

ber.: C 92.62 H 7.38

gef.: C 92.29 H 7.32

#### 6.4.5. Darstellung von 2,12-Dibrom-9,9'-di(4-*tert*-butylphenyl)-9,19-dihydroindenofluoren 171



#### Exp.-Nr.: MAH-421

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[234]</sup> wird ein Gemisch aus 10.00 g (19.28 mmol) 6,6'-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **165**, 64.27 g auf Aluminiumoxid-geträgertem Kupfer(II)bromid (10 g CuBr<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O auf 20 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und 175 mL Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren für 16 Stunden auf 80°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der dabei erhaltene Rückstand wird in 140 mL Acetonitril dispergiert. Die Suspension wird auf 82°C erhitzt und in der Siedehitze mit 60 mL Toluol versetzt. Nachdem das Gemisch erneut auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der Feststoff abfiltriert. Es werden 9.86 g (14.57 mmol, 76%) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

Mp.: 328°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 1.294 (s, 26-H<sub>18</sub>), 3.846 (s, 19-H<sub>2</sub>), 7.176 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.275 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.349 (d, 13-H<sub>1</sub>), 7.389 (d, 14-H<sub>1</sub>), 7.488 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.563 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.594 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.625 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.682 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.817 (s, 17-H<sub>1</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>11,13</sub> = 1.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 8.5 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 31.49 (26-C), 34.54 (25-C), 36.67 (19-C), 64.79 (9-C), 116.81 (17-C), 117.90 (7-C), 120.54 (10-C), 121.28 (C-4/C-14), 121.32 (C-4/C-14), 125.44 (23-C), 127.89 (22-C), 128.21 (1-C), 129.65 (11-C), 129.97 (13-C), 130.79 (3-C), 138.66 (C<sub>quart.</sub>), 139.25 (C<sub>quart.</sub>), 140.65 (C<sub>quart.</sub>), 141.14 (C<sub>quart.</sub>), 142.32 (21-C), 142.78 (18-C), 145.62 (12-C), 149.75 (24-C), 151.20 (8-C), 154.27 (2-C).



**EI-MS:**  $m/z$  (%): 676 [100,  $[M]^+$ ], 661 [8,  $[M-CH_3]^+$ ], 619 (7,  $[M-C(CH_3)_3]^+$ ), 595 (27,  $[M-Br]^+$ ), 516 (10,  $[M-2Br]^+$ ), 429 (5,  $[M-2Br-C(CH_3)_3-C_2H_6]^+$ ), 368 (7,  $[M-2Br-C_{10}H_{13}-CH_3]^+$ ), 326 (10,  $[M-2Br-C_{10}H_{13}-C(CH_3)_3]^+$ ), 251 (5,  $[M-2Br-2(C_{10}H_{13})]^+$ ).

**HR-EI-MS** ( $C_{40}H_{36}Br_2$ ): ber.: 674.1183  
gef.: 674.12171

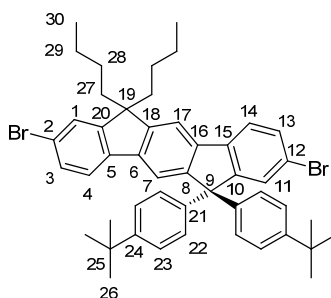
**EA** ( $C_{40}H_{36}Br_2$ ) (%): ber.: C 71.01 H 5.36  
gef.: C 69.85 H 5.24

#### 6.4.6. Alkylierung von 2,12-Dibrom-9,9'-di(4-*tert.*-butylphenyl)-9,19-dihydroindenofluoren **171**

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben eine 0.1 M Lösung des Dihydroindenofluorens **171** unter Argon-Atmosphäre mit 2.2 Äq. [18]Krone-6-Ether versetzt und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird dem Gemisch tropfenweise eine 0.5 M Lösung von 3.0 Äq. Kalium-*tert.*-butanolat in THF hinzugefügt. Nach zwei Stunden wird das Gemisch erneut auf 0°C abgekühlt und das Alkylhalogenid hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur kommen gelassen und bis zum vollständigen Reaktionsumsatz gerührt. Anschließend wird es über ein Kissen aus Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

##### 6.4.6.1. 2,12-Dibrom-9,9'-di(4-*tert.*-butylphenyl)-19,19'-dibutyl-9,19'-dihydroindenofluoren **170a**



##### Exp.-Nr.: MAH-423

Unter Anwendung der AAV reagieren 2.00 g (2.96 mmol) des Dihydroindenofluorens **171** mit 1.11 g (3.3 Äq., 9.76 mmol) 4-Iodbutan. Es werden 2.03 g (2.56 mmol, 87%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Mp.:** 308°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm)= 0.650-0.755 (m, 28-H<sub>4</sub>, 30-H<sub>4</sub>), 1.089-1.187 (m, 29-H<sub>4</sub>), 1.302 (s, 26-H<sub>18</sub>), 2.004 (m, 27-H<sub>4</sub>), 7.139 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.266 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.404 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.462 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.470 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.485 (d, 13-H<sub>1</sub>), 7.550 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.639 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.645 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.656 (d, 14-H<sub>1</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 8.6 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 13.97 (30-C), 23.20 (29-C), 26.18 (28-C), 31.51 (26-C), 34.55 (25-C), 40.42 (27-C), 55.19 (19-C), 64.73 (9-C), 114.51 (17-C), 117.85 (7-C), 121.08 (C<sub>quart.</sub>), 121.13 (C<sub>quart.</sub>), 121.29 (4-C), 121.38 (14-C), 125.37 (23-C), 126.32 (1-C), 127.99 (22-C), 129.68 (11-C), 130.01 (3-C), 130.65 (13-C), 139.01 (16-C), 139.40 (15-C), 140.14 (5-C), 140.45 (6-C), 142.12 (21-C), 149.65 (24-C), 150.61 (18-C), 150.98 (10-C), 153.49 (20-C), 154.34 (8-C).

EI-MS: *m/z* (%): 788 (100, [M]<sup>+</sup>), 731 (10, [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 707 (8, [M-Br]<sup>+</sup>),

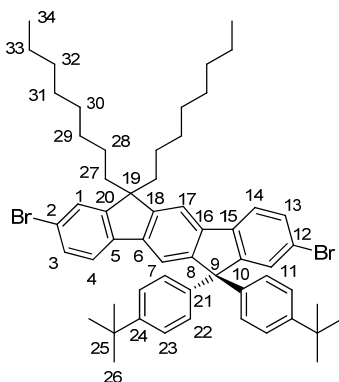
HR-EI-MS (C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>Br<sub>2</sub>): ber.: 786.2430

gef.: 786.2422

EA (C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>Br<sub>2</sub>) (%) ber.: C 73.09 H 6.65

gef.: C 72.78 H 6.671

#### 6.4.6.2. 2,12-Dibrom-9,9'-di(4-*tert.*-butylphenyl)-19,19'-dioctyl-9,19'-dihydroindenofluoren 170b



#### Exp.-Nr.: MAH-444

Unter Anwendung der AAV reagieren 3.00 g (4.43 mmol) des Dihydroindenofluorens **171** mit 2.55 mL (3.3 Äq., 14.63 mmol) 1-Brombutan. Nach abschließender Kristallisation aus Ethanol/Ethylacetat werden 2.13 g (2.36 mmol, 53%) des gewünschten Produkts in Form von feinen, gelblichen Kristallen erhalten.

Mp.: 187-189°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.642-0.746 (m, 28-H<sub>4</sub>), 0.812 (t, 34-H<sub>6</sub>), 1.046-1.235 (m, 29-H<sub>4</sub>, 30-H<sub>4</sub>, 31-H<sub>4</sub>, 32-H<sub>4</sub>, 33-H<sub>4</sub>), 1.294 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.986 (t, 27-H<sub>4</sub>), 7.120 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.252 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.396 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.444 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.469 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.475 (d, 13-H<sub>1</sub>), 7.535 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.620 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.622 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.645 (d, 14-H<sub>1</sub>).

<sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> = 1.71 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>11,13</sub> = 1.75 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 8.6 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 14.19 (34-C), 22.73 (33-C), 23.97 (28-C), 29.33 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.35 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.11 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.49 (26-C), 31.92 (32-C), 34.55 (25-C), 40.55 (27-C), 55.27 (19-C), 64.71 (9-C), 114.50 (17-C), 117.84 (7-C), 121.07 (C<sub>quart.</sub>), 121.10 (C<sub>quart.</sub>), 121.29 (4-C), 121.37 (14-C), 125.36 (23-C), 126.32 (1-C), 127.99 (22-C), 129.67 (11-C), 129.99 (3-C), 130.63 (13-C), 139.01 (16-C), 139.41 (15-C), 140.14 (5-C), 140.47 (6-C), 142.42 (21-C), 149.65 (24-C), 150.64 (18-C), 150.97 (10-C), 153.49 (20-C), 154.36 (8-C).

**EI-MS:** *m/z* (%): 900 (100, [M]<sup>+</sup>), 819 (8, [M-Br]<sup>+</sup>), 787 (5, [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>),

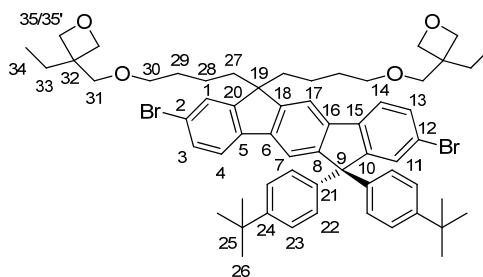
**HR-EI-MS** (C<sub>56</sub>H<sub>68</sub>Br<sub>2</sub>): ber.: 898.3682

gef.: 898.3687

**EA** (C<sub>56</sub>H<sub>68</sub>Br<sub>2</sub>) (%): ber.: C 74.65 H 7.61

gef.: C 74.68 H 7.690

#### 6.4.6.3. 2,12-Dibrom-9,9'-di(4-*tert.*-butylphenyl)-19,19'-di(3-ethyl(oxetan-3-methoxy)butyl)-9,19-dihydroindenofluoren 170c



#### Exp.-Nr.: MAH-109

Unter Anwendung der AAV reagieren 15.00 g (22.17 mmol) des Dihydroindenofluorens **171** mit 16.55 g (2.97 Äq., 65.87 mmol) 3-(((4-Brombutyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan **185a**. Es werden 14.62 g (14.37 mmol, 65%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Mp.:** 98-101°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.712-0.818 (m, 28-H<sub>4</sub>, 34-H<sub>6</sub>), 1.296 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.362-1.438 (m, 29-H<sub>4</sub>), 1.386 (m, 30-H<sub>4</sub>), 1.593 (q, 34-H<sub>4</sub>), 2.032 (m, 27-H<sub>4</sub>), 3.265 (t, 30-H<sub>4</sub>), 3.387 (s, 31-H<sub>4</sub>), 4.254 – 4.338 (m, 35-H<sub>8</sub>), 7.118 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.258 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.404 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.441 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.474 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.483 (d, 13-H<sub>1</sub>), 7.538 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.624 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.634 (d, 14-H<sub>1</sub>), 7.638 (s, 7-H<sub>1</sub>).

<sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,13</sub> = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 8.6 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.30 (34-C), 20.64 (28-C), 26.83 (33-C), 29.79 (29-C), 31.49 (26-C), 34.56 (25-C), 40.35 (27-C), 43.47 (32-C), 55.21 (19-C), 64.74 (9-C), 71.06 (30-C), 73.41 (31-C), 78.70 (35-C), 114.42 (17-C), 117.93 (7-C), 121.18 (C<sub>quart.</sub>), 121.26 (C<sub>quart.</sub>), 121.36 (4-C), 121.40 (14-C), 125.37 (23-C), 126.23 (1-C), 127.98 (22-C), 129.73 (11-C), 130.19 (3-C), 130.68 (13-C), 139.16 (16-C), 139.27 (15-C), 140.19 (5-C), 140.44 (6-C), 142.39 (21-C), 149.70 (24-C), 150.15 (18-C), 151.15 (10-C), 153.02 (20-C), 154.29 (8-C).

EI-MS: *m/z* (%): 1014 (45, [M]<sup>+</sup>), 986 (40, [M-CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 956 (15, [M-2(CH<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>),

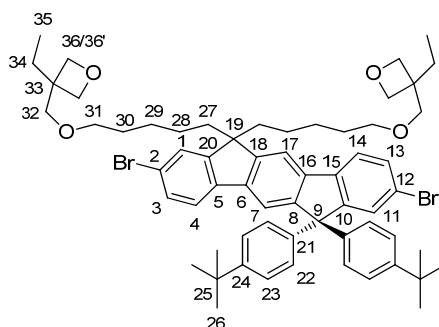
HR-EI-MS (C<sub>60</sub>H<sub>72</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): ber.: 1014.3792

gef.: 1014.3808

EA (C<sub>60</sub>H<sub>72</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (%) ber.: C 70.86 H 7.14

gef.: C 71.13 H 7.372

#### 6.4.6.4. 2,12-Dibrom-9,9'-di(4-*tert*-butylphenyl)-19,19'-di(3-ethyl(oxetan-3-methoxy)pentyl)-9,19-dihydroindenofluoren 170d



#### Exp.-Nr.: MAH-108

Unter Anwendung der AAV reagieren 15.00 g (22.17 mmol) des Dihydroindenofluorens **171** mit 17.57 g (2.99 Äq., 66.24 mmol) 3-(((4-Brompentyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan **185b**. Es werden 8.26 g (7.90 mmol, 36%) des gewünschten Produkts in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Mp.: 93-96°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.746 (m, 28- $\text{H}_4$ ), 0.816 (t, 35- $\text{H}_6$ ), 1.170 (m, 29- $\text{H}_4$ ), 1.294 (s, 26- $\text{H}_{18}$ ), 1.386 (m, 30- $\text{H}_4$ ), 1.665 (q, 34- $\text{H}_4$ ), 2.005 (m, 27- $\text{H}_4$ ), 3.284 (t, 31- $\text{H}_4$ ), 3.410 (s, 32- $\text{H}_4$ ), 4.318 – 4.389 (m, 36- $\text{H}_8$ ), 7.123 (d, 22- $\text{H}_4$ ), 7.260 (d, 23- $\text{H}_4$ ), 7.405 (d, 3- $\text{H}_1$ ), 7.447 (s, 1- $\text{H}_1$ ), 7.475 (d, 4- $\text{H}_1$ ), 7.485 (d, 13- $\text{H}_1$ ), 7.540 (s, 11- $\text{H}_1$ ), 7.625 (s, 17- $\text{H}_1$ ), 7.640 (s, 7- $\text{H}_1$ ), 7.655 (d, 14- $\text{H}_1$ ).

$^3J_{3,4} = 8.2$  Hz,  $^3J_{13,14} = 8.1$  Hz,  $^3J_{22,23} = 8.5$  Hz.

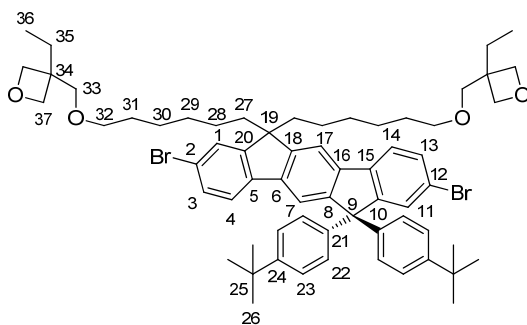
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 7.31 (35-C), 22.78 (28-C), 25.58 (29-C), 25.87 (34-C), 28.32 (30-C), 30.49 (26-C), 33.55 (25-C), 39.55 (27-C), 42.50 (33-C), 51.17 (19-C), 63.71 (9-C), 70.52 (31-C), 72.52 (32-C), 77.66 (36-C), 113.45 (7-C oder 17-C), 116.88 (7-C oder 17-C), 120.11 (6-C oder 16-C), 120.21 (6-C oder 16-C), 120.39 (1-C), 124.36 (23-C), 125.22 (10-C), 126.96 (22-C), 128.67 (11-C), 129.09 (14-C), 129.67 (13-C), 138.08 (C-20), 138.28 (15-C), 139.13 (12-C), 139.41 (8-C), 141.40 (21-C), 148.63 (24-C), 149.32 (18-C), 150.00 (8-C), 152.16 (5-C), 153.25 (2-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 1044 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 1014 (35,  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^+$ ), 982 (15,  $[\text{M}-2(\text{CH}_2\text{O})]^+$ ), 897 (8,  $[\text{M}-(\text{CH}_2\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$ ),

**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{62}\text{H}_{76}\text{Br}_2\text{O}_4$ ): ber.: 1042.4105  
gef.: 1042.4097

**EA** ( $\text{C}_{62}\text{H}_{76}\text{Br}_2\text{O}_4$ ) (%): ber.: C 71.25 H 7.33  
gef.: C 71.17 H 7.438

#### 6.4.6.5. 2,12-Dibrom-9,9'-di(4-*tert*-butylphenyl)-19,19'-di(3-ethyl(oxetan-3-methoxy)hexyl)-9,19-dihydroindenofluoren 170e



#### Exp.-Nr.: MAH-364

Unter Anwendung der AAV reagieren 4.00 g (5.91 mmol) des Dihydroindenofluorens **171** mit 5.43 g (3.3 Äq., 19.43 mmol) 3-(((6-Bromhexyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan **185c**. Es werden 4.47 g (4.16 mmol, 70%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Mp.:** 95-99°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.734 (m, 28-H<sub>4</sub>), 0.853 (t, 36-H<sub>6</sub>), 1.154 (m, 29-H<sub>4</sub>/30-H<sub>4</sub>), 1.312 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.427 (m, 31-H<sub>4</sub>), 1.708 (q, 35-H<sub>4</sub>), 2.014 (m, 27-H<sub>4</sub>), 3.353 (t, 32-H<sub>4</sub>), 3.465 (s, 33-H<sub>4</sub>), 4.352 – 4.423 (m, 37-H<sub>8</sub>), 7.148 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.272 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.422 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.465 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.493 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.502 (d, 13-H<sub>1</sub>), 7.562 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.643 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.658 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.670 (d, 14-H<sub>1</sub>).

$^3J_{3,4} = 8.2$  Hz,  $^3J_{13,14} = 8.0$  Hz,  $^3J_{22,23} = 8.5$  Hz.

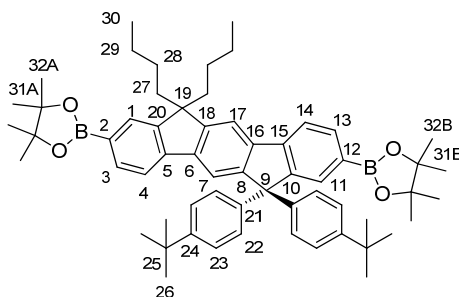
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.36 (36-C), 23.92 (28-C), 25.89 (29-C oder 30-C), 26.83 (35-C), 29.55 (31-C), 29.87 (29-C oder 30-C), 31.50 (26-C), 34.49 (25-C), 40.48 (27-C), 43.49 (34-C), 55.18 (19-C), 64.70 (9-C), 71.62 (32-C), 73.52 (33-C), 78.69 (37-C), 114.41 (7-C oder 17-C), 117.84 (7-C oder 17-C), 121.06 (6-C oder 16-C), 121.14 (6-C oder 16-C), 121.31 (1-C), 125.32 (23-C), 126.21 (10-C), 127.94 (22-C), 129.63 (11-C), 130.04 (14-C), 130.62 (13-C), 139.02 (20-C), 139.31 (15-C), 140.09 (12-C), 140.41 (8-C), 142.38 (21-C), 149.60 (24-C), 150.43 (18-C), 150.98 (8-C), 153.28 (5-C), 154.27 (2-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 1072 (100, [M]<sup>+</sup>), 1042 (35, [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 1012 (7, [M-2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>), 974 (9, [M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O]<sup>+</sup>), 942 (3, [M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 874 (2, [M-2(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O)]<sup>+</sup>), 774 (2, [M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O-C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 674 (5, [M-2(C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>), 593 (5, [M-2(C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>)-Br]<sup>+</sup>).

|                                                                                 |       |         |        |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|--------|
| <b>EA</b> (C <sub>64</sub> H <sub>80</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) (%) | ber:  | C 71.63 | H 7.51 |
|                                                                                 | gef.: | C 71.58 | H 7.52 |

## 6.5. Synthese von Poly(*mixed indenofluorenes*)

### 6.5.1. Darstellung von 2,12-Bis(boronsäurepinakolester)-9,9'-di(4-*tert*-butylphenyl)-19,19'-dibutyl-9,9'-dihydroindenofluoren 179



**Exp.-Nr.:** MAH-240

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[313]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre 500 mg (0.63 mmol) des Butyl-MIF-Monomers **170a**, 644 mg (4.00 Äq., 2.54 mmol) Bis(pinakol)diboran, 404 mg (6.50 Äq., 4.12 mmol) Kaliumacetat und 42 mg (0.08 Äq., 0.05 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen-palladium(II)chlorid

(Dichlormethan-Komplex) vorgelegt und mit 38 mL absolutiertem *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Die orangefarbene Suspension wird auf 65°C erhitzt und für 48 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in 50 mL Wasser gegeben und mit Petrolether (3x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und der Rückstand säulenchromatographisch (*n*Hex/DCM, 4:1) über Kieselgel aufgereinigt. Es werden 534 mg (0.60 mmol, 95%) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.690 (m, 28-H<sub>4</sub>, 30-H<sub>6</sub>), 1.103 (m, 29-H<sub>4</sub>), 1.285 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.341 (s, 32A-H<sub>12</sub> oder 32B-H<sub>12</sub>), 1.388 (s, 32A-H<sub>12</sub> oder 32B-H<sub>12</sub>), 2.037 (m, 27-H<sub>4</sub>), 7.167 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.228 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.622 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.689 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.097 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.732 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.748 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.801 (d, 14-H<sub>1</sub>), 7.832 (d, 13-H<sub>1</sub>), 7.851 (s, 11-H<sub>1</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.40 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 7.58 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 8.71 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 13.98 (30-C), 23.26 (29-C), 25.10 (32A und 32B), 26.21 (28-C), 30.37 (31-C), 31.52 (26-C), 34.49 (25-C), 40.40 (27-C), 54.85 (19-C), 64.60 (9-C), 83.82 (31-C), 114.92 (17-C), 118.32 (7-C), 119.20 (4-C), 119.32 (14-C), 125.12 (23-C), 128.26 (22-C), 128.99 (1-C), 132.50 (11-C), 133.82 (3-C), 134.39 (13-C), 139.93 (16-C), 141.45 (6-C), 143.17 (21-C), 143.59 (15-C), 144.28 (5-C), 149.09 (21-C), 150.52 (20-C), 151.35 (18-C), 151.62 (8-C und 10-C).

EI-MS: *m/z* (%): 883 (100, [M]<sup>+</sup>), 826 (10, [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 756 (5, [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>BO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

HR-EI-MS (C<sub>56</sub>H<sub>67</sub>O<sub>4</sub>B<sub>2</sub>): ber.: 825.5220 (Fragment-Ion)  
gef.: 825.5230

## 6.5.2. Polymerisation nach YAMAMOTO

### 6.5.2.1. Polymerisation von Butyl-MIF-Dibromid 170a (HCl-Protokoll)

Exp.-Nr.: MAH-243

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[222]</sup> werden in einen ausgeheizten Schlenkfinger in der Glove-Box unter Stickstoff-Atmosphäre 209.04 mg (2.40 Äq., 0.76 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel(0), 0.09 mL (2.45 Äq., 0.76 mmol) unter Schutzgas destilliertes Cyclooctadien, sowie 118.7 mg (2.40 Äq., 0.76 mmol) 2,2'-Bipyridin eingewogen und der Kolben zügig mit Aluminiumfolie vor Lichteinstrahlung geschützt. Es werden 15 mL DMF (abs.) hinzugegeben und der Kolben unter Lichtausschluss für 30 Minuten bei 60°C gerührt.

---

In einem parallel ausgeheizten Schlenkfinger werden 300 mg (0.38 mmol) Butyl-MIF-Dibromid **170a** in 60 mL Toluol (abs.) gelöst und nach den 30 Minuten zum Katalysator-Gemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 80°C unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend werden 5 mL (0.05 Äq., 0.02 mmol) einer Lösung von 38 mg 4-Bromtoluol in 50 mL Toluol (abs.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für einen weiteren Tag bei 80°C gerührt.

Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur kommen gelassen und anschließend in ein Gemisch aus 250 mL MeOH und 250 mL HCl (konz.) gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der hierbei erhaltene Feststoff wird in 60 mL Chloroform gelöst und in 150 mL MeOH getropft. Der ausgefallene Feststoff wird mittels Zentrifugation abgetrennt und aus Benzol lyophilisiert. Es werden 202 mg (84.6%) des gewünschten Polymers in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.589-0.975 (br.), 1.03-1.40 (br.), 1.916-2.271 (br., H<sub>4</sub>), 7.053-7.418 (br., H<sub>11</sub>), 7.42-7.981 (br., H<sub>7</sub>).

GPC (PS): M<sub>n</sub> = 1.65·10<sup>4</sup> g/mol, M<sub>w</sub> = 3.07·10<sup>4</sup> g/mol, PDI = 1.85, P<sub>n</sub> = 26.27.

GPC (LS): M<sub>n</sub> = 1.07·10<sup>4</sup> g/mol, M<sub>w</sub> = 1.64·10<sup>4</sup> g/mol, PDI = 1.53, P<sub>n</sub> = 16.99.

### 6.5.2.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift (EDTA-Protokoll)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[222]</sup> werden in einen ausgeheizten Schlenkfinger in der Glove-Box unter Stickstoff-Atmosphäre 2.40 Äq. Bis(cyclooctadien)nickel(0), 2.45 Äq. unter Schutzgas destilliertes Cyclooctadien, sowie 2.40 Äq. 2,2'-Bipyridin eingewogen und der Kolben zügig mit Aluminiumfolie vor Lichteinstrahlung geschützt. Es werden 43 mL/mmol (bezogen auf die Gesamtstoffmenge der Monomere) DMF (abs.) hinzugegeben und der Kolben unter Lichtausschluss für 30 Minuten bei 60°C gerührt.

In einem parallel ausgeheizten Schlenkfinger werden die Monomere in 171 mL/mmol Toluol (abs.) gelöst und nach den 30 Minuten zum Katalysator-Gemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei 95°C unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird das endfunktionalisierende Monobromid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere zwei Tage bei 95°C gerührt.

Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur kommen gelassen und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in THF aufgenommen und unter intensivem Rühren in 714 mL/mmol ges. wässrige EDTA-Lösung gegeben. Die Emulsion wird mit



---

weiteren 357 mL/mmol THF verdünnt und zur besseren Phasentrennung mit 178 mL/mmol ges. wässriger NaCl-Lösung versetzt. Die organische Phase wird erneut mit 178 mL/mmol ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Der Rückstand wird in 178 mL/mmol THF aufgenommen und in 1071 mL/mmol MeOH gefällt. Der Feststoff wird per Zentrifugation von der flüssigen Phase abgetrennt und erneut in 143 mL/mmol Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird in 1071 mL/mmol MeOH getropft und der dabei anfallende Feststoff erneut mittels Zentrifugation isoliert. Der erhaltene Feststoff wird anschließend aus Benzol lyophilisiert.

#### **6.5.2.2.1. Copolymerisation von 75 mol% Octyl-MIF-Dibromid 170b und 25 mol% Hexyl-Oxetan-MIF-Dibromid 170e**

**Exp.-Nr.: MAH-457**

Der AAV folgend werden 189.2 mg (0.21 mmol) des Octyl-MIF-Dibromids **170b** mit 75.1 mg (0.33 Äq., 0.07 mmol) des Hexyl-Oxetan-MIF-Dibromids **170e** zur Reaktion gebracht. Zur Endfunktionalisierung werden 0.1 mL (4.52 Äq., 0.95 mmol) Brombenzol eingesetzt. Nach der Aufarbeitung werden 212 mg (96.6%) des gewünschten Polymers in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.638-0.956 (br.), 0.974-1.347 (br.), 1.626 (br.), 1.915-2.376 (br.), 3.288 (br., H<sub>1</sub>), 3.387 (br., H<sub>1</sub>), 4.157 (br., H<sub>1</sub>), 4.234 (br., H<sub>1</sub>), 6.984-8.212 (br., H<sub>16</sub>).

GPC (PS): M<sub>n</sub> = 4.72 · 10<sup>-4</sup> g/mol, M<sub>w</sub> = 13.74 · 10<sup>-4</sup> g/mol, PDI = 2.91, P<sub>n</sub> = 60.24.

#### **6.5.2.2.2. Copolymerisation von 75 mol% Octyl-MIF-Dibromid 170b und 25 mol% Pentyl-Oxetan-MIF-Dibromid 170d**

**Exp.-Nr.: MAH-458**

Der AAV folgend werden 189.2 mg (0.21 mmol) des Octyl-MIF-Dibromids **170b** mit 73.1 mg (0.33 Äq., 0.07 mmol) des Pentyl-Oxetan-MIF-Dibromids **170d** zur Reaktion gebracht. Zur Endfunktionalisierung werden 0.1 mL (4.52 Äq., 0.95 mmol) Brombenzol eingesetzt. Nach der Aufarbeitung werden 200 mg (92%) des gewünschten Polymers in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

---

**<sup>1</sup>H-NMR** (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.624-0.960 (br.), 0.975-1.426 (br.), 1.541 (br.), 1.910-2.484 (br.), 3.248 (br., H<sub>1</sub>), 3.347 (br., H<sub>1</sub>), 4.142 (br., H<sub>1</sub>), 4.221 (br., H<sub>1</sub>), 6.934-8.312 (br., H<sub>16</sub>).

**GPC** (PS): M<sub>n</sub> = 4.92·10<sup>-4</sup> g/mol, M<sub>w</sub> = 14.91·10<sup>-4</sup> g/mol, PDI = 3.02, P<sub>n</sub> = 63.42.

#### 6.5.2.2.3. Copolymerisation von 75 mol% Octyl-MIF-Dibromid 170b und 25 mol% Butyl-Oxetan-MIF-Dibromid 170c

**Exp.-Nr.: MAH-459**

Der AAV folgend werden 189.2 mg (0.21 mmol) des Octyl-MIF-Dibromids **170b** mit 71.2 mg (0.33 Äq., 0.07 mmol) des Butyl-Oxetan-MIF-Dibromids **170c** zur Reaktion gebracht. Zur Endfunktionalisierung werden 0.1 mL (4.52 Äq., 0.95 mmol) Brombenzol eingesetzt. Nach der Aufarbeitung werden 183 mg (84.6%) des gewünschten Polymers in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.554-0.974 (br.), 0.974-1.617 (br.), 1.952-2.379 (br.), 3.247 (br., H<sub>1</sub>), 3.350 (br., H<sub>1</sub>), 4.091 (br., H<sub>1</sub>), 4.176 (br., H<sub>1</sub>), 6.960-8.326 (br., H<sub>16</sub>).

**GPC** (PS): M<sub>n</sub> = 3.85·10<sup>-4</sup> g/mol, M<sub>w</sub> = 27.49·10<sup>-4</sup> g/mol, PDI = 7.14, P<sub>n</sub> = 50.07.

#### 6.5.2.2.4. Polymerisation von Octyl-MIF-Dibromid 170b mit vernetzbarer Endgruppen-Funktionalisierung

**Exp.-Nr.: MAH-456**

Der AAV folgend werden 250.0 mg (0.28 mmol) des Octyl-MIF-Dibromids **170b** zur Reaktion gebracht. Zur Endfunktionalisierung werden 71 mg (0.72 Äq., 0.20 mmol) 3-[6-(4-Bromphenyl)hexyloxymethyl]-3-ethyloxetan eingesetzt. Nach der Aufarbeitung werden 201 mg (96%) des gewünschten Polymers in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.607-0.957 (br.), 0.957-1.504 (br.), 1.906-2.367 (br.), 6.952-8.117 (br.).

**GPC** (PS): M<sub>n</sub> = 7.36·10<sup>-4</sup> g/mol, M<sub>w</sub> = 26.44·10<sup>-4</sup> g/mol, PDI = 3.59, P<sub>n</sub> = 99.4.

---

### 6.5.3. Polymerisation nach SUZUKI

#### Exp.-Nr.: MAH-264

In einem ausgeheizten Schlenkfinger werden 253.4 mg (0.32 mmol) des butyl-substituierten Dihydroindenofluoren-Dibromids **170a**, 284.6 mg (1.00 Äq., 0.32 mmol) des butyl-substituierten MIF-Bis(BPin) **179**, 710.4 mg (16.00 Äq., 5.14 mmol) Kaliumcarbonat, sowie 12.43 mg (0.033 Äq., 10.65  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) eingewogen und mit 3.5 mL THF (abs.) und 3.5 mL Wasser (entgast) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für vier Tage auf 80°C erwärmt und anschließend mit 22 mg (0.4 Äq., 0.13 mmol) 4-Bromtoluol versetzt. Nach weiteren drei Tagen bei 80°C werden 14 mg (0.3 Äq., 0.10 mmol) *o*-Tolylboronsäure hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere drei Tage bei 80°C gerührt. Das blau-fluoreszierende Reaktionsgemisch wird mit 45 mL THF verdünnt und in 400 mL Methanol gefällt. Der grünliche Niederschlag wird abzentrifugiert und in 200 mL Dichlormethan aufgenommen, mit 50 mL Wasser gewaschen und komplett eingengt. Der Rückstand wird in 30 mL Benzol aufgenommen und lyophilisiert. Hierbei werden 423 mg (80%) eines gelb-grünlichen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.591-0.966 (br.), 1.055-1.387 (br.), 1.873-2.356 (br.,  $\text{H}_4$ ), 7.054-7.398 (br.,  $\text{H}_8$ ), 7.399-7.998 (br.,  $\text{H}_8$ ).

GPC (PS):  $M_n = 1.65 \cdot 10^4$  g/mol,  $M_w = 5.76 \cdot 10^4$  g/mol, PDI = 3.49,  $P_n = 26.25$ .

GPC (LS):  $M_n = 1.79 \cdot 10^4$  g/mol,  $M_w = 2.25 \cdot 10^4$  g/mol, PDI = 1.26,  $P_n = 28.34$ .

---

## 6.6. Synthese von vernetzbaren, Bis(diphenylamin)-substituierten MIFs

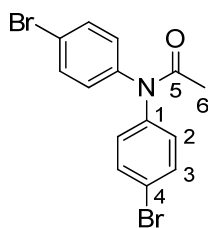
---

### 6.6.1. Acetamid- oder Trifluoracetamid-Bildung bromierter Diphenylamine

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[314]</sup> wird das jeweilige bromierte Diphenylamin-Derivat in Dichlormethan (1.5 mL/mmol) gelöst und mit 4.00 Äq. Pyridin versetzt. Anschließend werden 1.50 Äq. Acetylchlorid oder 1.50 Äq. Trifluoressigsäureanhydrid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird auf das dreifache Volumen mit Ethylacetat verdünnt und mit 1 M Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der resultierende Rückstand wird in heißem *n*-Hexan digeriert. Hierbei wird von unlöslichen Bestandteilen abdekantiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das gewünschte Produkt erhalten.

### 6.6.1.1. Darstellung von *N,N*-Bis(4-Bromphenyl)acetamid **184b**



#### Exp.-Nr.: MAH-312

Der AAV folgend werden 5.00 g (15.29 mmol) des dibromierten Diphenylamins **152b** mit 5.00 mL (4.05 Äq., 61.95 mmol) Pyridin und 1.629 mL (1.50 Äq., 22.93 mmol) Acetylchlorid zur Reaktion gebracht. Hierbei werden 5.25 g (14.23 mmol, 93%) des gewünschten Produkts in Form eines klebrigen, orange-farbenen Öls erhalten.

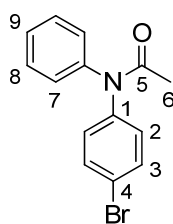
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 2.053 (s, 6- $\text{H}_3$ ), 7.119 (d, 2- $\text{H}_4$ ), 7.496 (br., 3- $\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 23.93 (6-C), 128.44 (4-C), 129.90 (2-C), 132.79 (3-C), 141.83 (1-C), 170.16 (5-C).

HR-EI-MS ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}$ ): ber.: 366.9207  
gef.: 366.92319

|                                                             |       |         |         |         |
|-------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}$ ) (%) | ber:  | C 45.56 | H 3.00  | N 3.80  |
|                                                             | gef.: | C 45.99 | H 3.168 | N 3.920 |

### 6.6.1.2. Darstellung von *N*-(4-Bromphenyl)-*N*-phenylacetamid **184a**



#### Exp.-Nr.: MAH-324

Der AAV folgend werden 3.00 g (12.09 mmol) des monobromierten Diphenylamins **152a** mit 3.95 mL (4.05 Äq., 48.99 mmol) Pyridin und 1.288 mL (1.50 Äq., 18.14 mmol) Acetylchlorid zur Reaktion gebracht. Hierbei werden 3.38 g (11.65 mmol, 96%) des gewünschten Produkts in Form eines klebrigen, orange-farbenen Öls erhalten.

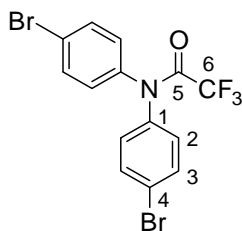
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 2.051 (s, 6- $\text{H}_3$ ), 7.148 (d, 2- $\text{H}_4$ ), 7.243 (d, 7- $\text{H}_4$ ), 7.313 (br., 9- $\text{H}_1$ ), 7.394 (br., 8- $\text{H}_4$ ), 7.456 (br., 3- $\text{H}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 23.94 (6-C), 128.12 (br.), 129.81 (br.), 132.27 (br.), 142.98 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 170.40 (5-C).

**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}^{79}\text{BrN}_1\text{O}_1$ ): ber.: 289.0097  
gef.: 289.0103

**EA** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrNO}$ ) (%): ber.: C 57.95 H 4.17 N 4.83  
gef.: C 58.05 H 4.220 N 4.568

### 6.6.1.3. Darstellung von *N,N*-Bis(4-Bromphenyl)-2,2,2-trifluoracetamid **184c**



#### Exp.-Nr.: MAH-350

Der AAV folgend werden 1.00 g (3.06 mmol) des dibromierten Diphenylamins **152b** mit 1.00 mL (4.05 Äq., 12.39 mmol) Pyridin und 0.64 mL (1.50 Äq., 4.59 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Hierbei werden 1.22 g (2.89 mmol, 94%) des gewünschten Produkts in Form eines gelbbraunen Öls erhalten, welches nach einiger Zeit zu einem Feststoff erstarrt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 7.161 (d, 2- $\text{H}_4$ ), 7.545 (d, 3- $\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 128.9 (2-C), 133.1 (3-C).

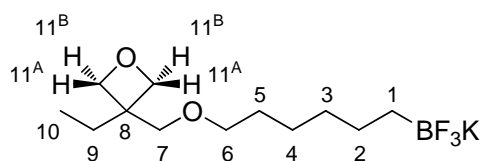
$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = -66.86 ( $\text{CF}_3$ ).

**EI-MS**:  $m/z$  (%): 423 (50,  $[\text{M}]^+$ ), 326 (5,  $[\text{M}-(\text{C}_2\text{F}_3\text{O})]^+$ ), 66 (100,  $[\text{M}-\text{Br}_2-(\text{C}_2\text{F}_3\text{O})]^+$ ).

**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{F}_3\text{NO}$ ): ber.: 420.8924  
gef.: 420.89533

**EA** ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{F}_3\text{NO}$ ) (%): ber.: C 39.75 H 1.91 N 3.31  
gef.: C 40.04 H 2.021 N 3.300

## 6.6.2. Darstellung von Kalium(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyltrifluorborat 187



### Exp.-Nr.: MAH-422

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Tropftrichter und Schutzgasaufsatz werden unter Schutzgasatmosphäre 26.9 g (96.34 mmol) 3-(((6-Bromhexyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan **185c** in 150 mL THF (abs.) gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Über den Zeitraum von einer Stunde werden 100 mL (2.08 Äq., 200 mmol) einer 2 M Lösung von *tert.*-Butyllithium in Heptan hinzuge tropft und das Gemisch für weitere drei Stunden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Daraufhin wird das Gemisch langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen, dort für 30 Minuten gerührt und anschließend wieder auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt.

Zu der Lösung der metallierten Spezies wird tropfenweise eine Lösung von 24.49 mL (1.10 Äq., 150.98 mmol) Borsäuretriisopropylester in 50 mL THF (abs.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur kommen gelassen und die resultierende Suspension erneut auf  $0^{\circ}\text{C}$  abgekühlt.

Es wird eine Lösung von 24.83 g (3.30 Äq., 317.93 mmol) Kaliumhydrogenfluorid in 80 mL Wasser hinzugegeben und das Gemisch für eine Stunde intensiv bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird gründlich im Vakuum getrocknet und anschließend mehrfach in heißem Aceton (3x 100 mL) suspendiert und über Celite filtriert. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum eingeeengt und in heißem *n*-Hexan resuspendiert. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Hierbei werden 14.64 g (47.79 mmol, 50%) des gewünschten Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = -0.060 (m, 1- $\text{H}_2$ ), 0.832 (t, 10- $\text{H}_3$ ), 1.067-1.359 (m, 2- $\text{H}_2$ ,3- $\text{H}_2$ ,4- $\text{H}_2$ ,5- $\text{H}_2$ ), 1.646 (q, 9- $\text{H}_2$ ), 3.392 (t, 6- $\text{H}_2$ ), 3.456 (s, 7- $\text{H}_2$ ), 4.212 (m, 11A- $\text{H}_2$  oder 11B- $\text{H}_2$ ), 4.295 (m, 11A- $\text{H}_2$  oder 11B- $\text{H}_2$ ).

$^2J_{11A,11B} = 5.70$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.00 (10-C), 20.15 (br, 1-C), 25.60 (2-C), 25.93 (9-C), 26.36 (3-C oder 4-C), 29.24 (5-C), 32.90 (3-C oder 4-C), 42.76 (8-C), 70.88 (6-C), 72.72 (7-C), 77.14 (11-C).

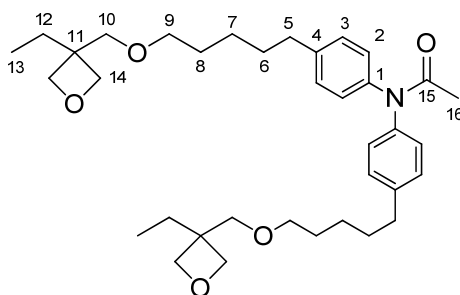
$^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 470 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = -136.9 (Alkyl- $\text{BF}_3\text{K}$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 160 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 4.89 (Alkyl- $\text{BF}_3\text{K}$ ).

ESI-MS (m/z): ber.: 306 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BF}_3\text{O}_2\text{K}$ )  
gef.: 573 (100,  $2x[\text{M-K}^+]$ ), 267 (100,  $[\text{M-K}^+]$ ).

### 6.6.3. $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Kreuzkupplungsreaktionen zur Alkylierung halogener Diphenylamin-Derivate

#### 6.6.3.1. Darstellung von *N,N*-Bis(4-(5-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)pentyl)phenyl)-acetamid **183c** (NEGISHI-Kreuzkupplung)



#### Exp.-Nr.: MAH-299

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[251]</sup> werden in einem ausgeheizten Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Schutzgasaufsatz 1.00 g (4.80 Äq., 15.39 mmol) Zinkstaub und 130 mg (0.16 Äq., 0.51 mmol) Iod in 10 mL Dimethylimidazol (abs.) suspendiert und unter Rühren leicht erwärmt. Nach der Entfärbung des Gemischs werden 2.58 g (3.20 Äq., 10.26 mmol) des Pentyl-Oxetan-Bromids **185b** hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 17 Stunden auf 110°C erhitzt. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur wird das überschüssige Zink sedimentieren gelassen und die überstehende Lösung zur Lösung des Diphenylacetamids gegeben.

Es werden in Anlehnung an eine weitere Literaturvorschrift<sup>[253]</sup> 1.18 g (3.21 mmol) des dibromierten Diphenylacetamids **184b**, sowie 87.1 mg (0.04 Äq., 0.13 mmol) PEPPSI-IPr in einer Lösung von 1.78 g (6.40 Äq., 20.52 mmol) getrocknetem Lithiumbromid in 20 mL THF (abs.) gelöst. Anschließend wird die überstehende Lösung der metallierten Alkyl-Spezies hinzugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst bei Raumtemperatur gelöst. Nach einer kurzen Induktionszeit verfärbt sich das zunächst klare, gelbe Reaktionsgemisch braun. Beim weiteren Zutropfen ist eine leichte Erwärmung des Reaktionsgemischs zu verzeichnen. Das Gemisch wird für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für weitere sieben Tage auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch über ein Kissen aus Kieselgel filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der resultierende Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen und anschließend mit 50 mL Wasser, sowie 50 mL einer

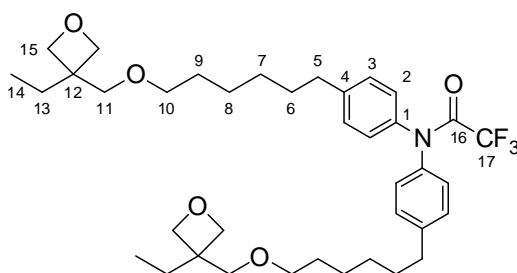
gesättigten, wässrigen Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das hierbei erhaltene, braune Öl wird anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/EE, 4:1). Das Produkt wird in Form von 461 mg (0.80 mmol, 25%) eines orange-farbenen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.834 (t, 13- $\text{H}_6$ ), 1.373 (m), 1.477-1.77 (m), 2.00 (s, 16- $\text{H}_3$ ), 2.561 (m, 5- $\text{H}_4$ ), 3.415 (t, 9- $\text{H}_4$ ), 3.477 (s, 10- $\text{H}_4$ ), 4.324 (m, 14A- $\text{H}_4$  oder 14B- $\text{H}_4$ ), 4.405 (m, 14A- $\text{H}_4$  oder 14B- $\text{H}_4$ ), 7.131 (br.).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 579 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 537 (20,  $[\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})]^+$ ), 366 (20,  $[\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})-(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)^+]$ ).

**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Br}_2$ ):           ber.: 579.3923  
                                                  gef.: 579.38960

### 6.6.3.2. Darstellung von *N,N*-Bis(4-(5-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)-2,2,2-trifluoracetamid **183d** (SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung)



#### Exp.-Nr.: MAH-363

In Anlehnung an ein Reaktionsprotokoll aus der Literatur<sup>[254]</sup> werden unter Schutzgasatmosphäre 9.77 mg (2.31 mmol) Dibromdiphenyltrifluoracetamid **184c**, 1.77 g (2.50 Äq., 5.77 mmol) des oxetanfunktionalisierten  $\text{BF}_3\text{K}$ -Salzes **187**, 57.5 mg (0.11 Äq., 0.25 mmol) Palladium(II)acetat, 249.6 mg (0.22 Äq., 0.51 mmol) RuPhos und 1.92 g (6.00 Äq., 13.86 mmol) Kaliumcarbonat mit einem entgasten Lösungsmittelgemisch aus 50 mL Toluol und 5 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 40 Stunden auf 80°C erhitzt und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene ölige Rückstand säulenchromatographisch (PhMe/EE 4:1) über Kieselgel aufgereinigt. Es werden 875 mg (1.32 mmol, 57%) des Produkts in Form eines farblosen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.878 (t, 14- $\text{H}_6$ ), 1.360 (m, 7- $\text{H}_4$ , 8- $\text{H}_4$ ), 1.515-1.686 (m, 6- $\text{H}_4$ , 9- $\text{H}_4$ ), 1.732 (q, 13- $\text{H}_4$ ), 2.598 (br., 5- $\text{H}_4$ ), 3.439 (t, 10- $\text{H}_4$ ), 3.509 (s, 11- $\text{H}_4$ ), 4.369 (m, 15A- $\text{H}_4$  oder 15B- $\text{H}_4$ ), 4.444 (m, 15A- $\text{H}_4$  oder 15B- $\text{H}_4$ ), 7.363 (br.,  $\text{H}_8$ ).



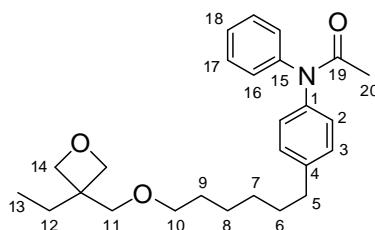
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.33 (15-C), 26.13 (7-C oder 8-C), 26.92 (13-C), 29.20 (7-C oder 8-C), 29.59 (6-C oder 9-C), 29.73 ( $\text{CH}_2$ ), 31.26 (6-C oder 9-C), 35.57 (5-C), 43.59 (12-C), 71.66 (10-C), 73.58 (11-C), 78.71 (15-C), 125.82 (ArH), 128.49 (ArH), 129.41 (ArH).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 662 (15,  $[\text{M}]^+$ ), 632 (10,  $[\text{M}-(\text{CH}_2\text{O})]^+$ ), 564 (8,  $[\text{M}-(\text{C}_2\text{F}_3\text{O})]^+$ ), 465 (80,  $[\text{M}-(\text{C}_2\text{F}_3\text{O})-(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})]^+$ ).

**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{F}_3\text{NO}_5$ ): ber.: 661.3953  
gef.: 661.39167

|                                                                     |       |         |         |         |
|---------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| <b>EA</b> ( $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{F}_3\text{NO}_5$ ) (%) | ber.: | C 68.69 | H 8.22  | N 2.12  |
|                                                                     | gef.: | C 68.93 | H 8.346 | N 2.137 |

### 6.6.3.3. Darstellung von *N*-(4-(6-((3-Ethylloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)-*N*-phenylacetamid **183b** (SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung)



#### Exp.-Nr.: MAH-347

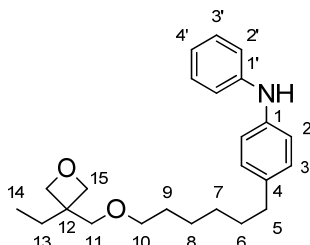
In Anlehnung an ein Reaktionsprotokoll aus der Literatur<sup>[254]</sup> werden unter Schutzgasatmosphäre 1.00 g (3.45 mmol) des monobromierten Diphenylacetamids **184a**, 1.27 g (1.20 Äq., 4.14 mmol) des oxetanfunktionalisierten  $\text{BF}_3\text{K}$ -Salzes **187**, 47 mg (0.06 Äq., 0.21 mmol) Palladium(II)acetat, 203 mg (0.12 Äq., 0.41 mmol) RuPhos und 1.43 g (3.00 Äq., 10.34 mmol) Kaliumcarbonat in einem entgasten Lösungsmittelgemisch aus 17 mL Toluol und 1.7 mL Wasser aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wird für 69 Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und der orange-braune, ölige Rückstand säulenchromatographisch (PhMe/EE, 4:1) über Kieselgel aufgereinigt. Es werden 1.16 g (2.83 mmol, 82%) des Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.876 (t, 13- $\text{H}_3$ ), 1.363 (m), 1.513-1.676 (m), 1.733 (q, 12- $\text{H}_2$ ), 2.049 (s, 20- $\text{H}_3$ ), 2.587 (m, 5- $\text{H}_2$ ), 3.438 (t, 10- $\text{H}_2$ ), 3.512 (s, 11- $\text{H}_2$ ), 4.371 (m, 14A- $\text{H}_2$  oder 14B- $\text{H}_2$ ), 4.444 (m, 14A- $\text{H}_2$  oder 14B- $\text{H}_2$ ), 7.058-7.461 (m, 2- $\text{H}_2$ , 3- $\text{H}_2$ , 16- $\text{H}_2$ , 17- $\text{H}_2$ , 18- $\text{H}_1$ ).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 409 (20,  $[\text{M}]^+$ ), 367 (50,  $[\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})]^+$ ), 182 (100,  $[\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})-(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2)]^+$ ).

HR-EI-MS (C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>): ber.: 409.2617  
gef.: 409.26316

#### 6.6.3.4. Darstellung von 4-(6-((3-Ethylloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)-*N*-phenylanilin 189a (SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung)



#### Exp.-Nr.: MAH-427

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[254]</sup> werden 1.30 g (5.25 mmol) 4-Brom-*N*-phenylanilin **152a**, 2.09 g (1.30 Äq., 6.81 mmol) Kalium(6-((3-ethylloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)trifluorborat **187**, 72 mg (0.06 Äq., 0.31 mmol) Palladium(II)acetat, 308.8 mg (0.12 Äq., 0.63 mmol) RuPhos und 2.17 g (3.00 Äq., 15.7 mmol) Kaliumcarbonat in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 30 mL Toluol (entgast) und 3 mL Wasser (entgast), gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 20 Stunden auf 80°C erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und durch ein Kieselgel-Kissen filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (PhMe/EE, 4:1) aufgereinigt. Es werden 1.10 g (2.98 mmol, 57%) des gewünschten Produkts in Form eines bräunlichen Öls erhalten, welches sich nach einer Weile verfestigt.

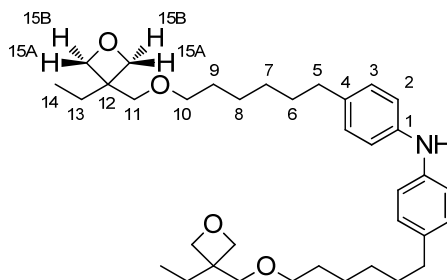
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 1.128 (t, 14-H<sub>3</sub>), 1.618 (m, 7-H<sub>2</sub>, 8-H<sub>2</sub>), 1.837 (m, 6-H<sub>2</sub>, 9-H<sub>2</sub>), 1.983 (q, 13-H<sub>2</sub>), 2.800 (t, 5-H<sub>2</sub>), 3.691 (t, 10-H<sub>2</sub>), 3.762 (s, 11-H<sub>2</sub>), 4.621 (m, 15A-H<sub>2</sub> oder 15B-H<sub>2</sub>), 4.691 (m, 15A-H<sub>2</sub> oder 15B-H<sub>2</sub>), 5.892 (s(br.), *N*-H), 7.120 (t, 4'-H<sub>1</sub>), 7.253 (m, 2-H<sub>2</sub>, 2'-H<sub>2</sub>), 7.322 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.478 (t, 3'-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.32 (14-C), 26.16 (7-C oder 8-C), 26.94 (13-C), 29.23 (7-C oder 8-C), 29.65 (6-C oder 9-C), 31.72 (6-C oder 9-C), 35.32 (5-C), 43.58 (12-C), 71.73 (10-C), 73.56 (11-C), 78.73 (15-C), 117.14 (2-C), 118.83 (2'-C), 120.45 (4'-C), 129.03 (3-C oder 3'-C), 129.40 (3-C oder 3'-C), 136.01 (4-C), 140.75 (1-C), 144.02 (1'-C).

EI-MS: *m/z* (%): 367 (55, [M]<sup>+</sup>), 337 (5, [M-CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 182 (100, [M-(C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>).

HR-EI-MS (C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>): ber.: 367.2511  
gef.: 367.25234

### 6.6.3.5. Darstellung von Bis(4-(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)amin **189b** (SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung)



#### Exp.-Nr.: MAH-354

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[254]</sup> werden 115 mg (0.35 mmol) Bis(dibromphenyl)amin **152b**, 278 mg (2.56 Äq., 0.91 mmol) Kalium(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyltrifluorborat **187**, 8.7 mg (0.11 Äq., 0.04 mmol) Palladium(II)acetat, 38 mg (0.22 Äq., 0.08 mmol) RuPhos und 291 mg (6.00 Äq., 2.11 mmol) Kaliumcarbonat in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 5 mL Toluol (entgast) und 0.5 mL Wasser (entgast), gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 72 Stunden auf 80°C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend durch ein Kieselgel-Kissen filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (PhMe/EE, 4:1) aufgereinigt. Hierbei werden 108 mg (0.19 mmol, 54%) des gewünschten Produkts in Form eines rot-braunen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.908 (t, 14-H<sub>6</sub>), 1.343-1.458 (m, 7-H<sub>4</sub>, 8-H<sub>4</sub>), 1.567-1.673 (m, 6-H<sub>4</sub>, 9-H<sub>4</sub>), 1.759 (q, 13-H<sub>4</sub>), 2.564 (t, 5-H<sub>4</sub>), 3.460 (t, 10-H<sub>4</sub>), 3.524 (s, 11-H<sub>4</sub>), 4.372-4.488 (m, 15A-H<sub>4</sub>, 15B-H<sub>4</sub>), 5.950 (br., N-H), 6.970 (d, 2-H<sub>4</sub>), 7.057 (d, 3-H<sub>4</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.3 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.00 (14-C), 25.86 (7-C oder 8-C), 26.58 (13-C), 28.83 (7-C oder 8-C), 29.29 (6-C oder 9-C), 31.39 (6-C oder 9-C), 34.93 (5-C), 43.18 (12-C), 71.32 (10-C), 73.22 (11-C), 78.17 (15-C), 117.40 (2-C), 128.81 (3-C), 134.43 (4-C), 141.29 (1-C).

EI-MS: *m/z* (%): 565 (100, [M]<sup>+</sup>), 535 (45, [M-CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 505 (15, [M-2(CH<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>), 380 (35, [M-(C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>).

HR-EI-MS (C<sub>36</sub>H<sub>55</sub>NO<sub>4</sub>): ber.: 565.4126  
gef.: 565.4122

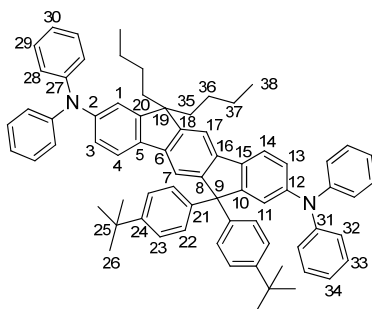
|                                                           |       |         |         |         |
|-----------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA (C <sub>36</sub> H <sub>55</sub> NO <sub>4</sub> ) (%) | ber.: | C 76.42 | H 9.80  | N 2.48  |
|                                                           | gef.: | C 76.51 | H 9.817 | N 2.209 |

## 6.6.4. BUCHWALD-HARTWIG Kreuzkupplungs-Reaktionen zur Darstellung von Bis-DPA-substituierten MIFs 182

### 6.6.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem ausgeheizten Schlenkfinger wird das jeweilige Indenofluoren-Dibromid **170** zusammen mit 2.20 Äq. Des Diphenylamin-Derivats, 5-11 mol% Palladium(II)acetat, 20-44 mol% Tri(*tert.*-butyl)phosphan und 2.4-4.00 Äq. Natrium-*tert.*-butanolat in etwa 24 mL/mmol (bezogen auf das Dibromid) gründlich entgastem Toluol (abs.) gelöst und zunächst für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 110°C erhitzt und nach beendeter Reaktion wieder auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das Gemisch wird über ein Kissen aus Kieselgel filtriert und anschließend säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt.

### 6.6.4.2. Darstellung von DPA-MIF-Referenz 182a



#### Exp.-Nr.: MAH-274

Der AAV folgend werden 600 mg (0.76 mmol) des Butyl-MIF-Dibromids **170a** mit 290 mg (2.25 Äq., 1.71 mmol) Diphenylamin umgesetzt. Hierzu werden 8.5 mg (0.05 Äq., 0.04 mmol) Palladium(II)acetat, 175.4 mg (2.40 Äq., 1.83 mmol) Natrium-*tert.*-butanolat, sowie 0.152 ml (0.20 Äq., 0.15 mmol) einer 1 M Tri(*tert.*-butyl)phosphan-Lösung in Toluol verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (PhMe/EE, 20:1) und abschließendem Digerieren in heißem Ethanol werden 573 mg (0.59 mmol, 78%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.681-0.815 (m, 36-H<sub>6</sub>, 38-H<sub>4</sub>), 1.068-1.189 (m, 37-H<sub>4</sub>), 1.307 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.934 (m, 35-H<sub>4</sub>), 6.952-7.041 (m, 3-H<sub>1</sub>, 13-H<sub>1</sub>, 30-H<sub>2</sub>, 34-H<sub>2</sub>), 7.062 (m, 28-H<sub>4</sub> oder 32-H<sub>4</sub>), 7.097-7.135 (m, 1-H<sub>1</sub>, 28-H<sub>4</sub> oder 32-H<sub>4</sub>), 7.147 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.171-7.268 (m, 22-H<sub>4</sub>, 29-H<sub>4</sub>, 32-H<sub>4</sub>), 7.277 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.508 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.585 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.596 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.636 (d, 14-H<sub>1</sub>).

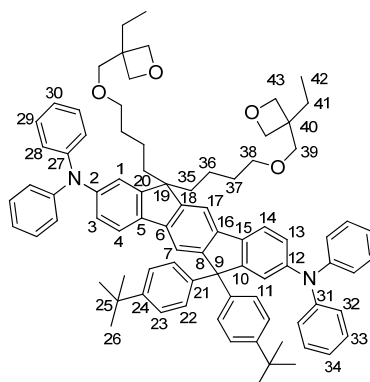
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 14.05 (38-C), 23.25 (37-C), 26.32 (36-C), 31.54 (26-C), 34.50 (25-C), 40.39 (35-C), 54.85 (19-C), 64.58 (9-C), 113.84 (17-C), 117.34 (7-C), 119.89 (1-C), 120.28 (4-C oder 14-C), 120.38 (4-C oder 14-C), 122.51 (30-C oder 34-C), 122.59 (11-C), 122.67 (30-C oder 34-C), 123.66 (13-C), 123.78 (28-C oder 32-C), 123.89 (C-H), 124.03 (28-C oder 32-C), 125.09 (22-C), 128.06 (23-C), 129.21 (29-C oder 33-C), 129.25 (29-C oder 33-C), 135.48 (15-C), 136.82 (5-C), 138.85 (16-C), 140.09 (6-C), 143.10 (21-C), 146.95 (2-C oder 12-C), 147.03 (2-C oder 12-C), 147.87 (27-C oder 31-C), 148.16 (27-C oder 31-C), 149.17 (24-C), 150.69 (8-C oder 18-C), 150.74 (8-C oder 18-C), 152.63 (20-C), 153.68 (10-C).

EI-MS: *m/z* (%): 964 (100, [M]<sup>+</sup>), 864 (8, [M-2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup>]).

HR-EI-MS (C<sub>72</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>): ber.: 964.5690

gef.: 964.5696

#### 6.6.4.3. Darstellung von G4-DPA-MIF 182b



#### Exp.-Nr.: MAH-283

Der AAV folgend werden 500 mg (0.49 mmol) des Butyl-Oxetan-MIF-Dibromids **170c** mit 193 mg (2.32 Äq., 1.14 mmol) Diphenylamin umgesetzt. Hierzu werden 5.5 mg (0.05 Äq., 0.02 mmol) Palladium(II)acetat, 113.4 mg (2.40 Äq., 1.18 mmol) Natrium-*tert.*-butanolat, sowie 0.098 ml (0.20 Äq., 0.10 mmol) einer 1 M Tri(*tert.*-butyl)phosphan-Lösung in Toluol verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (PhMe/EE, 20:1) werden 498 mg (0.41 mmol, 84%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Feststoffes erhalten.

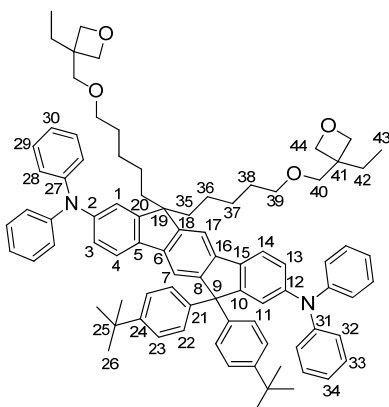
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.770 (t, 42-H<sub>6</sub>), 0.810 (m, 36-H<sub>4</sub>), 1.299 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.387 (m, 37-H<sub>4</sub>), 1.631 (q, 41-H<sub>4</sub>), 1.853-2.051 (m, 35-H<sub>4</sub>), 3.260 (m, 38-H<sub>4</sub>), 3.417 (m, 39-H<sub>4</sub>), 4.286-4.372 (m, 43-H<sub>8</sub>), 6.958-7.032 (m, 3-H<sub>1</sub>, 13-H<sub>1</sub>, 30-H<sub>2</sub>, 34-H<sub>2</sub>), 7.053 (m, 28-H<sub>4</sub> oder 32-H<sub>4</sub>), 7.076-7.113 (m, 1-H<sub>1</sub>, 28-H<sub>4</sub> oder 32-H<sub>4</sub>), 7.125 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.168-7.246 (m, 22-H<sub>4</sub>, 29-H<sub>4</sub>, 32-H<sub>4</sub>), 7.256 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.486 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.558 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.583 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.606 (d, 14-H<sub>1</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.29 (42-C), 20.88 (36-C), 26.81 (41-C), 30.00 (37-C), 31.52 (26-C), 34.49 (25-C), 40.43 (35-C), 43.50 (40-C), 54.82 (19-C), 64.55 (9-C), 71.57 (38-C), 73.51 (39-C), 78.70 (43A-C oder 43B-C), 78.73 (44A-C oder 44B-C), 113.73 (17-C), 117.37 (7-C), 119.53 (1-C), 120.34 (4-C oder 14-C), 120.38 (4-C oder 14-C), 122.46 (11-C), 122.62 (30-C oder 34-C), 122.70 (30-C oder 34-C), 123.55 (13-C), 123.87 (28-C oder 32-C), 124.05 (28-C oder 32-C), 125.07 (22-C), 128.05 (23-C), 129.22 (29-C oder 33-C), 129.28 (29-C oder 33-C), 135.28 (15-C), 136.72 (5-C), 138.95 (16-C), 140.10 (6-C), 143.07 (21-C), 147.06 (2-C oder 12-C), 147.09 (2-C oder 12-C), 147.83 (27-C oder 31-C), 148.12 (27-C oder 31-C), 149.20 (24-C), 150.19 (18-C), 150.84 (8-C), 152.12 (20-C), 153.62 (10-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 1192.7 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 1162.7 (40,  $[\text{M}-2(\text{CH}_3)]^+$ ), 1132.6 (15,  $[\text{M}-2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]^+$ ), 864 (10,  $[\text{M}-2(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)]^+$ ).

**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{84}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_4$ ): ber.: 1192.7052  
gef.: 1192.7069

#### 6.6.4.4. Darstellung von G5-DPA-MIF 182c



#### Exp.-Nr.: MAH-259

Der AAV folgend werden 500 mg (0.48 mmol) des Pentyl-Oxetan-MIF-Dibromids **170d** mit 178 mg (2.20 Äq., 1.05 mmol) Diphenylamin umgesetzt. Hierzu werden 5.3 mg (0.05 Äq., 0.02 mmol) Palladium(II)acetat, 110.35 mg (2.40 Äq., 1.15 mmol) Natrium-*tert.*-butanolat, sowie 0.096 ml (0.20 Äq., 0.10 mmol) einer 1 M Tri(*tert.*-butyl)phosphan-Lösung in Toluol verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (PhMe/EE, 20:1) werden 344 mg (0.28 mmol, 59%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Feststoffes erhalten.

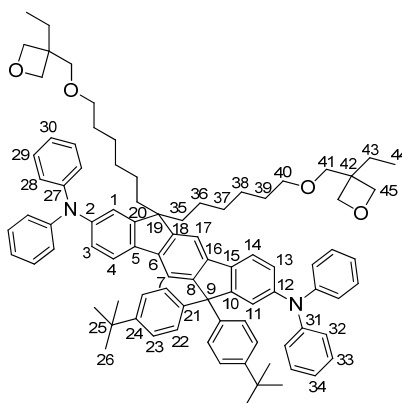
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.720-0.818 (m, 36-H<sub>4</sub>), 0.843 (t, 43-H<sub>6</sub>), 1.104-1.211 (m, 37-H<sub>4</sub>), 1.300 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.405 (m, 38-H<sub>4</sub>), 1.692 (q, 42-H<sub>4</sub>), 1.856-2.005 (m, 35-H<sub>4</sub>), 3.319 (t, 39-H<sub>4</sub>), 3.447 (s, 40-H<sub>4</sub>), 4.321–4.418 (m, 44-H<sub>8</sub>), 6.959-7.031 (m, 3-H<sub>1</sub>, 13-H<sub>1</sub>, 30-H<sub>2</sub>, 34-H<sub>2</sub>), 7.053 (m, 28-H<sub>4</sub> oder 32-H<sub>4</sub>), 7.088-7.121 (m, 1-H<sub>1</sub>, 28-H<sub>4</sub> oder 32-H<sub>4</sub>), 7.132 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.168-7.258 (m, 22-H<sub>4</sub>, 29-H<sub>4</sub>, 32-H<sub>4</sub>), 7.266 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.497 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.566 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.586 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.621 (d, 14-H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.34 (43-C), 23.94 (36-C), 26.61 (37-C), 26.88 (42-C), 29.66 (38-C), 31.52 (26-C), 34.48 (25-C), 40.57 (35-C), 43.55 (41-C), 54.78 (19-C), 64.56 (9-C), 71.68 (39-C), 73.57 (40-C), 78.69 (44-C), 113.72 (17-C), 117.36 (7-C), 119.63 (1-C), 120.36 (4-C/14-C), 122.50 (11-C), 122.58 (30-C oder 34-C), 122.69 (30-C oder 34-C), 123.58 (13-C), 123.82 (28-C oder 32-C), 124.03 (28-C oder 32-C), 125.07 (22-C), 128.05 (23-C), 129.21 (29-C oder 33-C), 129.28 (29-C oder 33-C), 135.33 (15-C), 136.74 (5-C), 138.92 (16-C), 140.05 (6-C), 143.07 (21-C), 147.01 (2-C oder 12-C), 147.08 (2-C oder 12-C), 147.84 (27-C oder 31-C), 148.12 (27-C oder 31-C), 149.19 (24-C), 150.48 (18-C), 150.78 (8-C), 152.34 (20-C), 153.66 (10-C).

EI-MS: *m/z* (%): 1220 (100, [M]<sup>+</sup>), 1190 (45, [M-2(CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>), 1023 (10, [M-2(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O)]<sup>+</sup>), 610 (50, [M-2(C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>)-(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N)-(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)-(CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>).

|                                                                         |       |         |         |         |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA (C <sub>86</sub> H <sub>96</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) (%) | ber.: | C 84.55 | H 7.92  | N 2.29  |
|                                                                         | gef.: | C 84.57 | H 7.964 | N 2.046 |

#### 6.6.4.5. Darstellung von G6-DPA-MIF 182d



#### Exp.-Nr.: MAH-275

Der AAV folgend werden 500 mg (0.47 mmol) des Hexyl-Oxetan-MIF-Dibromids **170e** mit 183 mg (2.32 Äq., 1.08 mmol) Diphenylamin umgesetzt. Hierzu werden 5.2 mg (0.05 Äq., 0.02 mmol) Palladium(II)acetat, 107.47 mg (2.40 Äq., 1.12 mmol) Natrium-*tert.*-butanolat, sowie 0.093 ml (0.20 Äq., 0.09 mmol) einer 1 M Tri(*tert.*-butyl)phosphan-Lösung in Toluol verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (PhMe/EE, 20:1)

---

werden 509 mg (0.41 mmol, 87%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.721-0.807 (m, 36-H<sub>4</sub>), 0.855 (t, 44-H<sub>6</sub>), 1.056-1.203 (m, 37-H<sub>4</sub>/38-H<sub>4</sub>), 1.301 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.448 (m, 39-H<sub>4</sub>), 1.711 (q, 43-H<sub>4</sub>), 1.847-1.999 (m, 35-H<sub>4</sub>), 3.366 (t, 40-H<sub>4</sub>), 3.484 (s, 41-H<sub>4</sub>), 4.342-4.437 (m, 45-H<sub>8</sub>), 6.961-7.017 (m, 3-H<sub>1</sub>, 30-H<sub>2</sub>, 34-H<sub>2</sub>), 7.017 (d, 13-H<sub>1</sub>), 7.055 (m, 28-H<sub>4</sub> oder 32-H<sub>4</sub>), 7.087-7.117 (m, 28-H<sub>4</sub> oder 32-H<sub>4</sub>), 7.110 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.133 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.17-7.257 (m, 22-H<sub>4</sub>, 29-H<sub>4</sub>, 32-H<sub>4</sub>), 7.267 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.500 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.565 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.587 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.622 (d, 14-H<sub>1</sub>).

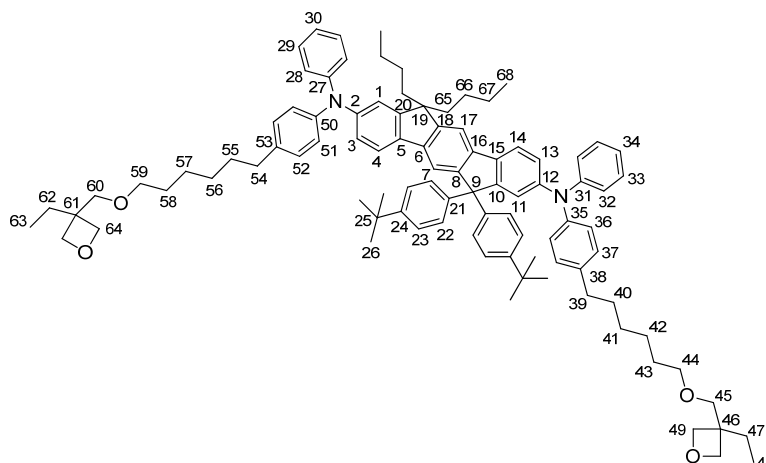
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.36 (44-C), 24.11 (36-C), 26.02 (37-C oder 38-C), 26.88 (43-C), 29.66 (39-C), 30.05 (37-C oder 38-C), 31.55 (26-C), 34.48 (25-C), 40.62 (35-C), 43.57 (42-C), 54.80 (19-C), 64.54 (9-C), 71.74 (40-C), 73.59 (41-C), 78.74 (45-C), 113.75 (17-C), 117.35 (7-C), 119.85 (4-C), 120.36 (14-C), 122.50 (30-C/34-C), 122.68 (11-C), 123.58 (13-C), 123.74 (28-C oder 32-C), 124.02 (28-C oder 32-C), 125.06 (22-C), 125.65 (1-C), 128.05 (23-C), 129.21 (29-C oder 33-C), 129.26 (29-C oder 33-C), 135.37 (15-C), 136.81 (5-C), 138.90 (16-C), 140.03 (6-C), 143.08 (21-C), 146.95 (2-C oder 12-C), 147.06 (2-C oder 12-C), 147.84 (27-C oder 31-C), 148.15 (27-C oder 31-C), 149.17 (24-C), 150.62 (18-C), 150.72 (8-C), 152.47 (20-C), 153.65 (10-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 1248 (100, [M]<sup>+</sup>), 1218 (20, [M-2(CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>), 624 (40, [M-2(C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>)-(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N)-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sup>+</sup>).

|                                                                                 |       |         |         |         |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| <b>EA</b> (C <sub>88</sub> H <sub>100</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) (%) | ber:  | C 84.57 | H 8.07  | N 2.24  |
|                                                                                 | gef.: | C 84.02 | H 8.120 | N 2.174 |



#### 6.6.4.6. Darstellung von 2L6-DPA-MIF 182e



#### Variante A: Verwendung von Acetyl-geschützten Diphenylaminen

##### Exp.-Nr.: MAH-349

Es werden 584 mg (2.25 Äq., 1.43 mmol) des oxetanfunktionalisierten Acetamids **183a** in 20 mL Ethanol aufgenommen und mit 1.5 g (42 Äq., 26,73 mmol) Kaliumhydroxid versetzt. Das Gemisch wird für 10 Stunden auf 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 20 mL einer gesättigten, wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Das Ethanol wird im Vakuum abgetrennt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mit weiteren 50 mL einer gesättigten, wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung, sowie 100 mL einer gesättigten, wässrigen Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Hierbei wird ein rotes Öl erhalten, welches im Vakuum getrocknet wird und anschließend unter Schutzgasatmosphäre mit 10 mL absolutem Toluol, sowie 500 mg (0.63 mmol) des dibromierten Butyl-MIF **170a**, 20 mg (0.14 Äq., 0.09 mmol) Palladium(II)acetat, 305 mg (5.00 Äq., 3.17 mmol) Natrium-*tert.*-butanolat und 0.36 mL (0.56 Äq., 0.35 mmol) einer 1 M Lösung von Tri(*tert.*-butyl)phosphan in Toluol versetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird für 66 Stunden auf 111°C erhitzt und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der resultierende Rückstand säulenchromatographisch (PhMe/EE, 5:1) über Kieselgel aufgereinigt. Es werden 461 mg (0.34 mmol, 53%) des Produkts in Form eines bräunlichen Öls erhalten.

## Variante B: Verwendung des freien Diphenylamins

### Exp.-Nr.: MAH-448

Der AAV folgend, werden 390 mg (0.49 mmol) des Butyl-MIF-Dibromids **170a** mit 400 mg (2.20 Äq., 1.09 mmol) des oxetanfunktionalisierten Diphenylamins **189a** umgesetzt. Hierzu werden 12.4 mg (0.11 Äq., 0.05 mmol) Palladium(II)acetat, 190 mg (4.00 Äq., 1.98 mmol) Natrium-*tert.*-butanolat, sowie 0.218 ml (0.44 Äq., 0.22 mmol) einer 1 M Tri(*tert.*-butyl)phosphan-Lösung in Toluol verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (PhMe/EE, 9:1) werden 482 mg (0.35 mmol, 72%) des gewünschten Produkts in Form eines bräunlichen Öls erhalten.

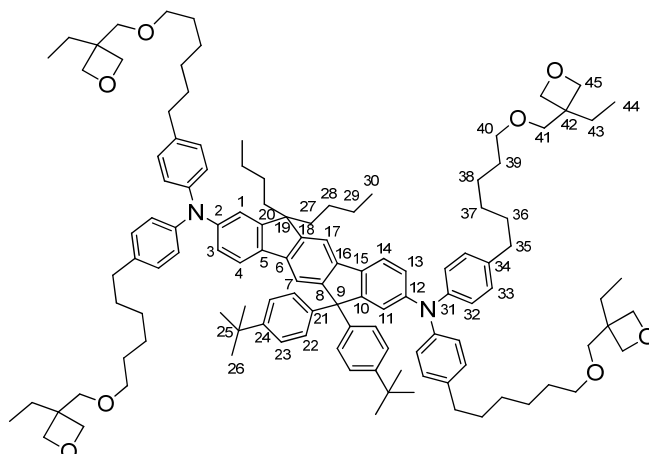
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.671-0.810 (m, 66-H<sub>4</sub>, 68-H<sub>6</sub>), 0.904 (t, 48-H<sub>6</sub>, 63-H<sub>6</sub>), 1.063-1.167 (m, 67-H<sub>4</sub>), 1.302 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.355-1.454 (m, 41-H<sub>4</sub>, 42-H<sub>4</sub>, 56-H<sub>4</sub>, 57-H<sub>4</sub>), 1.569-1.676 (m, 40-H<sub>2</sub>, 43-H<sub>2</sub>, 55-H<sub>2</sub>, 58-H<sub>2</sub>), 1.764 (q, 47-H<sub>2</sub>, 62-H<sub>2</sub>), 1.923 (m, 65-H<sub>4</sub>), 2.574 (m, 39-H<sub>2</sub>, 54-H<sub>2</sub>), 3.473 (t, 44-H<sub>2</sub>, 59-H<sub>2</sub>), 3.546 (s, 45-H<sub>2</sub>, 60-H<sub>2</sub>), 4.375–4.483 (m, 49-H<sub>8</sub>), 6.917-6.990 (m, 36-H<sub>2</sub> oder 51-H<sub>2</sub>, 30-H<sub>1</sub>, 34-H<sub>1</sub>, 3-H<sub>1</sub>), 6.990-7.116 (m, 13-H<sub>1</sub>, 37-H<sub>2</sub>, 52-H<sub>2</sub>, 36-H<sub>2</sub> oder 51-H<sub>2</sub>, 28-H<sub>2</sub>, 32-H<sub>2</sub>, 1-H<sub>1</sub>), 7.140 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.162-7.244 (m, 23-H<sub>4</sub>, 29-H<sub>2</sub>, 33-H<sub>2</sub>), 7.256 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.485 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.567 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.579 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.615 (d, 14-H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.35 (48-C/63-C), 14.04 (68-C), 23.21 (67-C), 26.21 (66-C), 26.29 (CH<sub>2</sub>), 26.93 (47-C, 62-C), 29.31 (CH<sub>2</sub>), 29.36 (CH<sub>2</sub>), 29.68 (CH<sub>2</sub>), 31.52 (26-C), 31.60 (CH<sub>2</sub>), 34.47 (25-C), 35.43 (CH<sub>2</sub>), 35.46 (CH<sub>2</sub>), 40.37 (65-C), 43.62 (46-C), 54.76 (19-C), 64.53 (9-C), 71.76 (44-C, 59-C), 73.62 (45-C, 60-C), 78.76 (49-C, 64-C), 113.76 (17-C), 117.25 (7-C), 119.62 (1-C), 120.16 (4-C), 120.26 (14-C), 122.04 (ArH), 122.18 (ArH), 122.33 (ArH), 123.44 (ArH), 123.59 (ArH), 124.18 (ArH), 124.43 (23-C), 125.03 (ArH), 128.07 (22-C), 129.15 (ArH), 135.18 (C<sub>quart.</sub>), 136.52 (C<sub>quart.</sub>), 137.35 (C<sub>quart.</sub>), 137.50 (C<sub>quart.</sub>), 138.81 (C<sub>quart.</sub>), 140.04 (C<sub>quart.</sub>), 143.15 (21-C), 147.10 (C<sub>quart.</sub>), 147.19 (C<sub>quart.</sub>), 148.34 (C<sub>quart.</sub>), 149.10 (24-C), 150.59 (C<sub>quart.</sub>), 150.69 (C<sub>quart.</sub>), 152.53 (20-C), 153.78 (10-C).

EI-MS: *m/z* (%): 1361 (100, [M]<sup>+</sup>), 1331 (20, [M-2(CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>), 1262 (15, [M-(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O)]<sup>+</sup>).

HR-APCI (*m/z*): ber.: 1361.90079 (C<sub>96</sub>H<sub>117</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)  
gef.: 1361.90076

#### 6.6.4.7. Darstellung von 4L6-DPA-MIF 182g



#### Variante A: Verwendung von Trifluoracetyl-geschützten Diphenylaminen

##### Exp.-Nr.: MAH-367

In einem ausgeheizten Schlenkfinger werden unter Schutzgasatmosphäre 200 mg (0.25 mmol) des Butyl-MIF-Dibromids **170a**, 375 mg (2.23 Äq., 0.57 mmol) des oxetanfunktionalisierten Trifluoracetamids **183d**, 10.9 mg (0.19 Äq., 0.05 mmol) Palladium(II)acetat und 158 mg (6.50 Äq., 1.65 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat mit 5 mL absolutiertem Toluol versetzt und dem Gemisch 0.152 mL (0.60 Äq., 0.15 mmol) einer 1 M Lösung von Tri(*tert.*-butyl)phosphan in Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 75 Stunden auf 111°C erhitzt und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und der Rückstand säulenchromatographisch (Gradient PhMe/EE 10:1 zu PhMe/EE 1:1) über Kieselgel aufgereinigt. Es werden 311 mg (0.18 mmol, 70%) des Produkts in Form eines gelblichen Öls erhalten.

#### Variante B: Verwendung des freien Diphenylamins

##### Exp.-Nr.: MAH-446

Der AAV folgend werden 260 mg (0.33 mmol) des Butyl-MIF-Dibromids **170a** mit 410 mg (2.20 Äq., 0.73 mmol) des oxetanfunktionalisierten Diphenylamins **189b** umgesetzt. Hierzu werden 8.3 mg (0.11 Äq., 0.04 mmol) Palladium(II)acetat, 127 mg (4.00 Äq., 1.32 mmol) Natrium-*tert.*-butanolat, sowie 0.145 ml (0.44 Äq., 0.15 mmol) einer 1 M Tri(*tert.*-butyl)phosphan-Lösung in Toluol verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Gradient PhMe/EE 10:1 zu PhMe/EE 1:1) werden 398 mg (0.23 mmol, 69%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Öls erhalten.

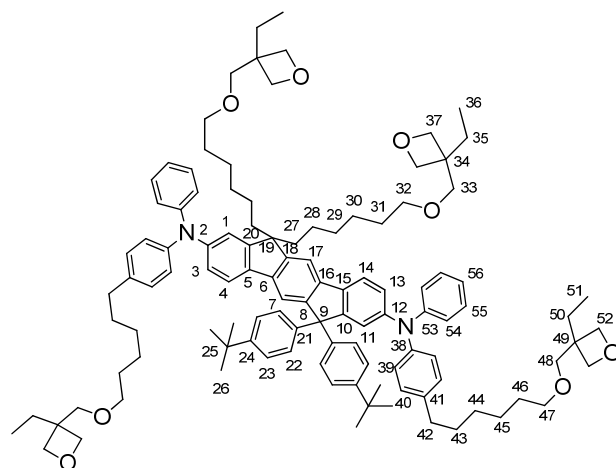
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.701-0.813 (m, 30-H<sub>6</sub>, 28-H<sub>4</sub>), 0.906 (t, 44-H<sub>12</sub>), 1.131 (m, 29-H<sub>4</sub>), 1.313 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.41 (m, 37-H<sub>8</sub>, 38-H<sub>8</sub>), 1.627 (m, 36-H<sub>8</sub>, 39-H<sub>8</sub>), 1.766 (q, 43-H<sub>8</sub>), 1.931 (m, 27-H<sub>4</sub>), 2.572 (m, 35-H<sub>8</sub>), 3.474 (t, 40-H<sub>8</sub>), 3.546 (s, 41-H<sub>8</sub>), 4.394 (m, 46A-H<sub>8</sub> oder 46B-H<sub>8</sub>), 4.471 (m, 46A-H<sub>8</sub> oder 46B-H<sub>8</sub>), 6.933-7.067 (m, 3-H<sub>1</sub>, 13-H<sub>1</sub>, 32-H<sub>8</sub>, 33-H<sub>8</sub>), 7.098 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.153 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.213 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.245 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.473 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.571 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.583 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.602 (d, 14-H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.31 (44-C), 14.00 (30-C), 23.16 (29-C), 26.16 (37-C oder 38-C), 26.22 (28-C), 26.87 (43-C), 29.23 (CH<sub>2</sub>), 29.28 (CH<sub>2</sub>), 29.61 (CH<sub>2</sub>), 31.54 (26-C), 34.40 (25-C), 35.37 (35-C), 40.31 (27-C), 43.54 (42-C), 54.66 (9-C), 64.45 (19-C), 71.68 (40-C), 73.55 (41-C), 78.64 (45-C), 113.63 (17-C), 117.12 (7-C), 119.26 (1-C), 120.01 (4-C), 120.11 (14-C), 122.02 (11-C), 122.92 (ArH), 123.65 (ArH), 123.87 (ArH), 124.95 (23-C), 125.58 (ArH), 128.04 (22-C), 128.31 (C<sub>quart.</sub>), 128.98 (ArH), 129.05 (ArH), 134.80 (C<sub>quart.</sub>), 135.95 (C<sub>quart.</sub>), 136.14 (C<sub>quart.</sub>), 136.80 (C<sub>quart.</sub>), 136.93 (C<sub>quart.</sub>), 138.75 (16-C), 139.98 (6-C), 143.18 (21-C), 145.59 (C<sub>quart.</sub>), 145.91 (C<sub>quart.</sub>), 147.26 (2-C oder 12-C), 147.36 (2-C oder 12-C), 148.96 (24-C), 150.47 (8-C oder 18-C), 150.59 (8-C oder 18-C), 152.38 (20-C), 153.44 (10-C).

ESI-MS (m/z): ber.: 1758.2 (C<sub>120</sub>H<sub>160</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)  
gef.: 1781 ([M+Na]<sup>+</sup>), 1758 ([M]).

|                                                                           |       |         |         |         |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA (C <sub>120</sub> H <sub>160</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) (%) | ber:  | C 81.96 | H 9.17  | N 1.59  |
|                                                                           | gef.: | C 81.61 | H 9.357 | N 1.414 |

#### 6.6.4.8. Darstellung von 2L6-G6-DPA-MIF 182f



#### Exp.-Nr.: MAH-447

Der AAV folgend werden 530 mg (0.4 mmol) des Hexyl-Oxetan-MIF-Dibromids **170e** mit 399.3 mg (2.20 Äq., 1.09 mmol) des Mono-Hexyloxetan-DPA **189a** umgesetzt. Hierzu werden 11.31 mg (0.05 Äq., 0.05 mmol) Palladium(II)acetat, 189.9 mg (4.00 Äq., 1.98

mmol) Natrium-*tert.*-butanolat, sowie 0.198 ml (0.40 Äq., 0.20 mmol) einer 1 M Tri(*tert.*-butyl)phosphan-Lösung in Toluol verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Gradient PhMe/EE, 20:1 zu PhMe/EE, 4:1) werden 550 mg (0.33 mmol, 68%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Öls erhalten.

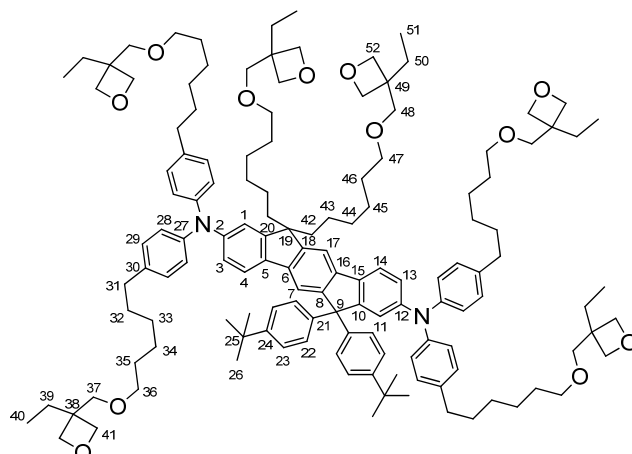
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.875 (m, H<sub>4</sub>), 0.942 (t, H<sub>6</sub>), 0.989 (t, H<sub>6</sub>), 1.159-1.317 (m, H<sub>8</sub>), 1.372 (m, H<sub>2</sub>) 1.395 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.504 (m, H<sub>10</sub>), 1.713 (m, H<sub>8</sub>), 1.772-1.88 (m, H<sub>8</sub>), 2.024 (m, 27-H<sub>4</sub>), 2.666 (m, 42-H<sub>4</sub>), 3.459 (t, H<sub>4</sub>), 3.537-3.588 (m, H<sub>8</sub>), 3.629 (s, H<sub>4</sub>), 4.439 (m, H<sub>4</sub>), 4.476 (m, H<sub>4</sub>), 4.506 (m, H<sub>4</sub>), 4.557 (m, H<sub>4</sub>), 6.998-7.213 (m, H<sub>20</sub>), 7.217-7.276 (m, H<sub>6</sub>), 7.276-7.329 (m, H<sub>6</sub>), 7.355 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.577 (d, 4-H<sub>1</sub>), 7.6625 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.684 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.702 (d, 14-H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.38 (CH<sub>3</sub>), 21.37 (CH<sub>3</sub>), 24.10 (CH<sub>2</sub>), 26.02 (CH<sub>2</sub>), 26.24 (CH<sub>2</sub>), 26.90 (CH<sub>2</sub>), 26.95 (CH<sub>2</sub>), 29.35 (CH<sub>2</sub>), 29.66 (CH<sub>2</sub>), 29.69 (CH<sub>2</sub>), 30.04 (CH<sub>2</sub>), 31.55 (26-C), 31.62 (CH<sub>2</sub>), 34.39 (25-C), 34.48 (C<sub>quart.</sub>), 35.48 (42-C), 40.65 (27-C), 43.56 (C<sub>quart.</sub>), 43.61 (C<sub>quart.</sub>), 54.80 (19-C), 64.55 (9-C), 71.71 (CH<sub>2</sub>), 71.74 (CH<sub>2</sub>), 73.60 (CH<sub>2</sub>), 73.62 (CH<sub>2</sub>), 78.69 (37-C und 52-C), 113.70 (17-C), 117.29 (7-C), 119.53 (1-C), 120.29 (ArH), 122.10 (ArH), 122.26 (ArH), 123.28 (ArH), 123.51 (ArH), 123.70 (ArH), 124.18 (ArH), 124.46 (ArH), 125.05 (23-C), 128.10 (22-C), 128.38 (C<sub>quart.</sub>), 129.13 (ArH), 129.19 (ArH), 135.10 (C<sub>quart.</sub>), 136.05 (C<sub>quart.</sub>), 136.52 (5-C), 137.34 (C<sub>quart.</sub>), 137.51 (C<sub>quart.</sub>), 138.91 (C<sub>quart.</sub>), 140.06 (C<sub>quart.</sub>), 143.17 (21-C), 145.46 (C<sub>quart.</sub>), 145.75 (C<sub>quart.</sub>), 147.15 (C<sub>quart.</sub>), 147.26 (C<sub>quart.</sub>), 148.00 (C<sub>quart.</sub>), 148.36 (C<sub>quart.</sub>), 149.10 (24-C), 150.59 (C<sub>quart.</sub>), 150.68 (C<sub>quart.</sub>), 151.69 (C<sub>quart.</sub>), 152.39 (20-C), 153.59 (10-C).

ESI-MS (m/z): ber.: 1646.1 (C<sub>112</sub>H<sub>144</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)  
gef.: 1669 ([M+Na]<sup>+</sup>), 1646 ([M]<sup>+</sup>).

|                                                                           |       |         |         |         |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA (C <sub>112</sub> H <sub>144</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) (%) | ber:  | C 81.71 | H 8.82  | N 1.70  |
|                                                                           | gef.: | C 81.64 | H 9.058 | N 1.557 |

#### 6.6.4.9. Darstellung von 4L6-G6-DPA-MIF 182h



#### Exp.-Nr.: MAH-445

Der AAV folgend, werden 350 mg (0.33 mmol) des Hexyl-Oxetan-MIF-Dibromids **170e** mit 406 mg (2.20 Äq., 0.72 mmol) des Bis(hexyloxetan)-DPAs **189b** umgesetzt. Hierzu werden 8.2 mg (0.11 Äq., 0.04 mmol) Palladium(II)acetat, 125.4 mg (4.00 Äq., 1.30 mmol) Natrium-*tert.*-butanolat, sowie 0.144 ml (0.44 Äq., 0.14 mmol) einer 1 M Tri(*tert.*-butyl)phosphan-Lösung in Toluol verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Gradient PhMe/EE, 20:1 zu PhMe/EE, 2:1) werden 436 mg (0.21 mmol, 65%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.853 (t, 51-H<sub>6</sub>), 0.902 (t, 40-H<sub>12</sub>), 1.068-1.200 (m, 34-H<sub>8</sub>, 44-H<sub>4</sub>), 1.303 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.366-1.479 (m, 33-H<sub>8</sub>, 43-H<sub>4</sub>, 45-H<sub>4</sub>), 1.567-1.674 (m, 32-H<sub>8</sub>, 35-H<sub>8</sub>, 46-H<sub>4</sub>), 1.709 (q, 50-H<sub>4</sub>), 1.758 (q, 39-H<sub>8</sub>), 2.564 (m, 31-H<sub>8</sub>), 3.366 (t, 42-H<sub>4</sub>), 3.445-3.495 (m, 36-H<sub>8</sub>, 47-H<sub>4</sub>), 3.541 (s, 37-H<sub>8</sub>, 48-H<sub>4</sub>), 4.349 (d, 52A-H<sub>4</sub> oder 52B-H<sub>4</sub>), 4.389 (d, 41A-H<sub>8</sub> oder 41B-H<sub>8</sub>), 4.412 (d, 52A-H<sub>4</sub> oder 52B-H<sub>4</sub>), 4.463 (d, 41A-H<sub>8</sub> oder 41B-H<sub>8</sub>), 6.941 (d, 28-H<sub>8</sub>), 6.986 (m, 13-H<sub>1</sub>), 7.000 (m, 3-H<sub>1</sub>), 7.036 (d, 29-H<sub>8</sub>), 7.069 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.126 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.200 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.223 (s, 11-H<sub>1</sub>), 7.455 (d, 14-H<sub>1</sub>), 7.537 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.559 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.584 (d, 4-H<sub>1</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>28,29</sub> = 8.47 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.33 (40-C, 51-C), 25.98 (43-C), 26.19 (35-C), 26.85 (50-C), 26.90 (39-C), 29.34 (34-C oder 45-C), 29.64 (33-C), 29.80 (46-C), 30.33 (44-C), 31.50 (26-C), 31.58 (32-C), 34.43 (25-C), 35.42 (31-C), 43.54 (49-C), 43.58 (38-C), 54.73 (19-C), 64.47 (9-C), 71.72 (42-C, 36-C, 47-C), 73.57 (37-C, 48-C), 78.12 (41-C, 52-C), 113.58 (17-C), 117.16 (7-C), 119.07 (1-C), 119.24 (14-C), 120.09 (4-C), 121.99 (11-C), 122.89 (13-C), 123.72 (13-C), 123.93 (28-C), 124.98 (23-C), 128.05 (22-C), 129.02 (3-C oder 29-C), 129.08 (3-C oder 29-C), 134.73 (15-C), 136.11 (5-C), 137.02 (30-C), 138.80 (16-C), 139.99 (6-C), 143.19 (21-C), 145.92

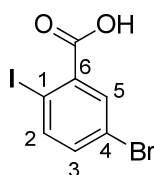
(27-C), 147.19 (12-C), 147.29 (2-C), 149.03 (24-C), 150.46 (8-C oder 18-C), 150.53 (8-C oder 18-C), 152.26 (10-C), 153.45 (20-C).

HR-APCI (m/z): ber.: 2042.42351 (C<sub>136</sub>H<sub>188</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)  
gef.: 2043.43102

|                                                                            |       |         |         |         |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA (C <sub>136</sub> H <sub>188</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> ) (%) | ber.: | C 79.96 | H 9.26  | N 1.37  |
|                                                                            | gef.: | C 79.43 | H 9.504 | N 1.203 |

## 6.7. Synthese von vernetzbaren Donor-Akzeptor-Derivaten auf MIF-Basis

### 6.7.1. Darstellung von 5-Brom-2-iodbenzoesäure 199



#### Exp.-Nr.: MAH-384

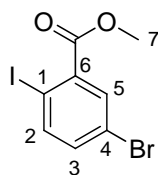
In Abwandlung einer Literaturvorschrift<sup>[280]</sup> werden 40.00 g (158.05 mmol) 2-Iodbenzoesäure in 300 mL Schwefelsäure (konz.) gelöst und auf 60°C erwärmt. Anschließend werden portionsweise 34.31 g (1.22 Äq., 192.77 mmol) *N*-Bromsuccinimid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wird auf 1000 mL Eiswasser gegeben, mit 80 mL gesättigter, wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung versetzt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und in Ethylacetat aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die organische Phase abschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 50.3 g (150.79 mmol, 95%) eines farblosen Feststoffs erhalten, welcher bei Bedarf aus Ethanol/Wasser umkristallisiert werden kann.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.338 (d, 2-H<sub>1</sub>), 7.908 (d, 3-H<sub>1</sub>), 8.15 (s, 5-H<sub>1</sub>), 9.54 (br., O-H).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.39 Hz, <sup>5</sup>J<sub>3,6</sub> = 2.46 Hz.

## 6.7.2. Darstellung von 5-Brom-2-iodbenzoesäuremethylester 198



### Exp.-Nr.: MAH-380

In Abwandlung einer Literaturvorschrift<sup>[315]</sup> werden 21.20 g (64.85 mmol) 5-Brom-2-iodbenzoesäure **199** in 200 mL Methanol suspendiert und mit 10 Tropfen Schwefelsäure (konz.) versetzt. Das Gemisch wird für 48 Stunden auf 64°C erhitzt und anschließend erneut auf Raumtemperatur kommen gelassen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Es wird mit gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung (3x 100 mL) gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Abschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (*n*Hex/DCM, 4:1). Hierbei werden 21.65 g (63.50 mmol, 98%) des Produkts in Form eines gelblichen Öls erhalten, welches nach einiger Zeit erstarrt.

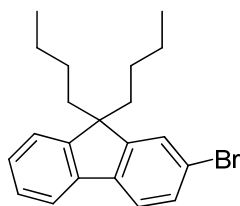
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 3.936 (s, 7-H<sub>3</sub>), 7.275 (d, 2-H<sub>1</sub>), 7.832 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.930 (s, 5-H<sub>1</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.43 Hz, <sup>5</sup>J<sub>2,5</sub> = 2.45 Hz.

## 6.7.3. Alkylierung von 2-Bromfluoren 174

### 6.7.3.1. Darstellung von 2-Brom-12,12'-dibutylfluoren 201a



### Exp.-Nr.: MAH-238

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[212]</sup> wird eine Lösung von 3.00 g (12.24 mmol) 2-Bromfluoren **174** in THF (abs.) auf 0°C abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre portionsweise mit 4.12 g (3.00 Äq., 36.72 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat versetzt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend erneut auf 0°C abgekühlt. Es werden 4.32 mL (3.10 Äq., 37.94 mmol) Butyliodid zugetropft

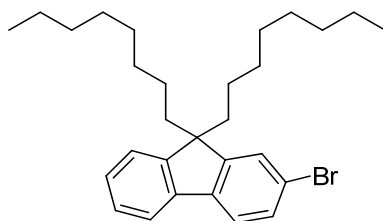


und das Reaktionsgemisch für weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die resultierende Suspension über ein Kissen aus Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Hierbei wird ein orangefarbenes Öl erhalten, welches nach dem Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser das gewünschte Produkt in Form von 4.286 g (11.99 mmol, 98%) feiner Kristalle ergibt.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.<sup>[316]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.516-0.649 (m, H<sub>4</sub>), 0.683 (t, H<sub>6</sub>), 1.087 (m, H<sub>4</sub>), 1.948 (m, H<sub>4</sub>), 7.303-7.359 (m, H<sub>3</sub>), 7.428-7.484 (m, H<sub>2</sub>), 7.562 (d, H<sub>1</sub>), 7.669 (m, H<sub>1</sub>).

### 6.7.3.2. Darstellung von 2-Brom-12,12'-dioctyl-fluoren 201b



#### Exp.-Nr.: MAH-DG-005

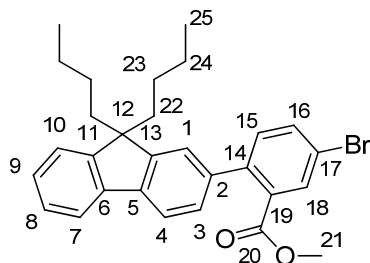
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[212]</sup> wird eine Lösung von 10.00 g (40.80 mmol) 2-Bromfluoren **174** in THF (abs.) auf 0°C abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre portionsweise mit 11.45 g (2.50 Äq., 101.99 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat versetzt. Das dunkel-rote Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend erneut auf 0°C abgekühlt. Es werden 17.9 mL (2.50 Äq., 101.99 mmol) Octylbromid zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die resultierende Suspension über ein Kissen aus Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Zur Entfernung weiterer Octylbromid-Reste wird der Rückstand für 12 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Hierbei wird das gewünschte Produkt in Form von 18.31 g (38.99 mmol, 96%) eines orangefarbenen Öls erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.<sup>[317]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.602 (m, H<sub>4</sub>), 0.828 (t, H<sub>6</sub>), 0.984-1.307 (m, H<sub>20</sub>), 1.932 (m, H<sub>4</sub>), 7.294-7.350 (m, H<sub>3</sub>), 7.423-7.474 (m, H<sub>2</sub>), 7.552 (d, H<sub>1</sub>), 7.662 (m, H<sub>1</sub>).

## 6.7.4. Darstellung von 5-Brom-2-(9,9'-dialkyl)fluoren-2-yl)benzoesäuremethylestern 196

### 6.7.4.1. Darstellung von 5-Brom-2-(12,12'-dibutyl)fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester 196a



#### Exp.-Nr.: MAH-245

In einem ausgeheizten 100 mL-Zweihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Schutzgasaufsatz 3.00 g (8.40 mmol) 2-Brom-9,9-dibutyl-9-*H*-fluoren **201a**, 2.473 g (1.16 Äq., 9.74 mmol) Bis(pinakol)diboran, 346.2 mg (0.05 Äq., 0.42 mmol) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> · DCM, sowie 2.47 g (3.00 Äq., 25.19 mmol) Kaliumacetat vorgelegt und mit 10 mL entgastem DMF versetzt. Das Gemisch wird für 2.5 Stunden auf 80°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur kommen gelassen. Daraufhin werden dem Gemisch 2.98 g (1.04 Äq., 8.73 mol) 5-Brom-2-iodbenzoesäuremethylester **198**, sowie eine Lösung von 4.55 g (2.50 Äq., 20.99 mmol) Kaliumphosphat in 5 mL entgastem Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut auf 80°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 21 Stunden wird das Gemisch erneut auf Raumtemperatur kommen gelassen, über ein Kissen aus Celite filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 180 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 2x 50 mL Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird mit 50 mL Dichlormethan rückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 mL ges. wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Gradient PE, PE/DCM 1:1). Es werden 2.94 g (6.10 mmol, 73%) des gewünschten Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.653 (m, 23-H<sub>4</sub>), 0.684 (t, 25-H<sub>6</sub>), 1.088 (q, 24-H<sub>4</sub>), 1.975 (m, 22-H<sub>4</sub>), 3.608 (s, 21-H<sub>3</sub>), 7.222 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.261 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.298-7.377 (m, 8-H<sub>1</sub>, 9-H<sub>1</sub>, 10-H<sub>1</sub>, 15-H<sub>1</sub>), 7.666 (d, 16-H<sub>1</sub>), 7.704-7.744 (m, 4-H<sub>1</sub>, 7-H<sub>1</sub>), 7.960 (s, 18-H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 13.97 (25-C), 23.21 (24-C), 26.10 (23-C), 40.38 (22-C), 52.22 (21-C), 55.25 (12-C), 122.97 (1-C), 123.04 (ArH), 127.00 (3-C oder 10-C), 127.08 (3-C oder 10-C), 127.40 (ArH), 132.53 (18-C), 132.69 (ArH), 133.01 (C<sub>quart.</sub>), 134.20 (16-C), 139.13

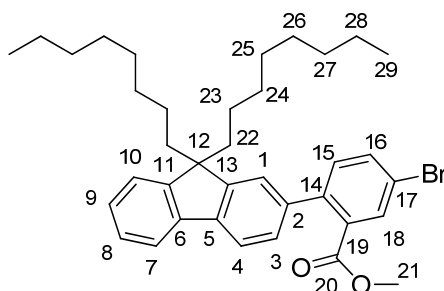
(C<sub>quart.</sub>), 140.82 (C<sub>quart.</sub>), 140.821 (C<sub>quart.</sub>), 141.91 (14-C), 150.92 (C<sub>quart.</sub>), 151.01 (C<sub>quart.</sub>), 155.71 (C<sub>quart.</sub>), 168.12 (20-C).

**EI-MS:** *m/z* (%): 492 (80, [M]<sup>+</sup>), 435 (100, [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 403 [45, [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>).

**EA** (C<sub>56</sub>H<sub>70</sub>) (%):

|       |         |         |
|-------|---------|---------|
| ber.: | C 70.87 | H 6.36  |
| gef.: | C 70.93 | H 6.471 |

#### 6.7.4.2. Darstellung von 5-Brom-2-(12,12'-dioctyl)fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester **196b**



#### Exp.-Nr.: MAH-387

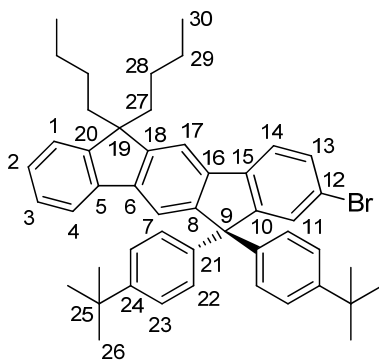
In einem ausgeheizten 500 mL-Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Schutzgasaufsatz werden 41.21 g (87.77 mmol) 2-Brom-9,9-dioctyl-9-*H*-fluoren **201b**, 25.86 g (1.16 Äq., 101.82 mmol) Bis(pinakol)diboran, 3.62 mg (0.05 Äq., 4.39 mmol) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> · DCM, sowie 25.84 g (3.00 Äq., 263.32 mmol) Kaliumacetat vorgelegt und mit 140 mL entgastem DMF versetzt. Das Gemisch wird für 3.5 Stunden auf 80°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur kommen gelassen. Daraufhin werden dem Gemisch 30.69 g (1.03 Äq., 90.02 mmol) 5-Brom-2-iodbenzoesäuremethylester **198**, sowie eine Lösung von 47.53 g (2.50 Äq., 219.43 mmol) Kaliumphosphat in 70 mL entgastem Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut auf 80°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 67 Stunden wird das Gemisch erneut auf Raumtemperatur kommen gelassen, über ein Kissen aus Celite filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 1.4 L Wasser aufgenommen und mit 4x 500 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2x 100 mL ges. wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Gradient Cy, Cy/DCM 1:1). Es werden 24.28 g (40.22 mmol, 46%) eines grünlichen Öls erhalten, welches neben 69% des gewünschten Produkts weitere 31% eines Nebenprodukts enthält. Das erhaltene Gemisch wird der nächsten Reaktionsstufe zugeführt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.542-0.732 (m, 26-H<sub>4</sub>), 0.823 (t, 29-H<sub>6</sub>), 0.99-1.166 (m, 23-H<sub>4</sub>, 24-H<sub>4</sub>, 25-H<sub>4</sub>), 1.199 (q, 28-H<sub>4</sub>), 1.972 (m, 22-H<sub>4</sub>), 3.615 (s, 21-H<sub>3</sub>), 7.224 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.261 (d, 3-H<sub>1</sub>), 7.294-7.379 (m, 8-H<sub>1</sub>, 9-H<sub>1</sub>, 10-H<sub>1</sub>, 15-H<sub>1</sub>), 7.668 (m, 16-H<sub>1</sub>), 7.705-7.745 (m, 4-H<sub>1</sub>, 7-H<sub>1</sub>), 7.967 (s, 18-H<sub>1</sub>).

EI-MS: *m/z* (%): 602 (50, [M]<sup>+</sup>), 524 (75, [M-Br]<sup>+</sup>), 491 (45, [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>), 459 (15, [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>), 411 (70, [M-Br-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>).

## 6.7.5. Darstellung von 10-Brom-6,6'-dialkyl-12,12'-bis(4-(*tert.*-butyl)phenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorenen **194**

### 6.7.5.1. Darstellung von Butyl-MIF-Bromid **194a**



#### Exp.-Nr.: MAH-248+MAH-250

In einem ausgeheizten 25 mL-Schlenkfinger werden 0.80 mL (2.20 Äq., 4.48 mmol) 4-*tert.*-Butylbenzol in 5 mL THF (abs.) gelöst und auf -78°C abgekühlt. Über einen Zeitraum von 15 Minuten werden der Lösung 5 mL (4.67 Äq., 9.50 mmol) einer 1.90 M Lösung von *t*-Butyllithium in *n*-Heptan zugegeben und das nun gelbe Reaktionsgemisch für zwei Stunden gerührt. In einem separaten 25 mL-Schlenkfinger werden unterdessen 1.00 g (2.03 mmol) 5-Brom-2-(9,9-dibutyl)-9*H*-fluoren-2-yl)benzoesäure-methylester **196a** in 10 mL THF (abs.) gelöst und ebenfalls auf -78°C abgekühlt. Anschließend wird die Lösung der metallierten Spezies zu der Lösung des Esters **196a** getropft, das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur kommen gelassen und für weitere 14 Stunden gerührt. Es werden 10 mL einer gesättigten, wässrigen Natriumchlorid-Lösung hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingedunstet. Das hierbei erhaltene, gelbe Öl wird anschließend im Hochvakuum von weiteren flüchtigen Bestandteilen befreit.

Der Rückstand wird in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[233]</sup> in 120 mL Eisessig aufgenommen und in der Siedehitze mit sechs Tropfen Salzsäure (konz.) versetzt. Nach einer

Reaktionszeit von 15 Stunden wird das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch auf 100 mL Eiswasser gegeben und der hierbei ausfallende Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird mit Wasser gewaschen, in Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der resultierende Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (PE). Hierbei werden 850 mg (1.20 mmol, 59%) des gewünschten Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.705 (t, 30- $\text{H}_6$ ), 0.705 (m, 28- $\text{H}_4$ ), 1.118 (m, 29- $\text{H}_4$ ), 7.542 (s, 26- $\text{H}_{18}$ ), 2.015 (t, 27- $\text{H}_4$ ), 7.143 (d, 22- $\text{H}_4$ ), 7.251 (d, 23- $\text{H}_4$ ), 7.267 (m, 2- $\text{H}_1$ , 3- $\text{H}_1$ ), 7.333 (m, 1- $\text{H}_1$ ), 7.474 (d, 13- $\text{H}_1$ ), 7.542 (s, 11- $\text{H}_1$ ), 7.623 (m, 4- $\text{H}_1$ ), 7.646 (s, 17- $\text{H}_1$ ), 7.650 (d, 14- $\text{H}_1$ ), 7.669 (s, 7- $\text{H}_1$ ).

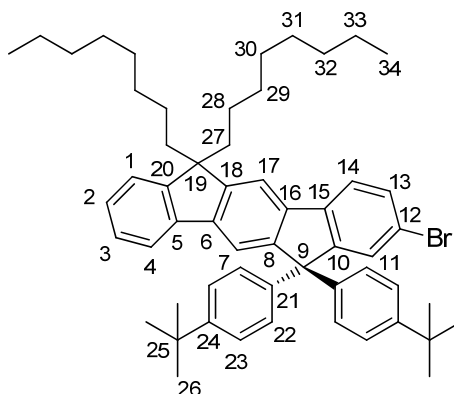
$^5J_{7,17} = 0.54 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{10,13} = 1.76 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{13,14} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{22,23} = 8.8 \text{ Hz}$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 13.95 (30-C), 23.24 (29-C), 26.20 (28-C), 31.49 (26-C), 34.51 (25-C), 40.50 (27-C), 54.81 (19-C), 64.70 (9-C), 114.51 (17-C), 117.81 (7-C), 119.88 (4-C), 120.84 (12-C), 121.28 (14-C), 123.09 (1-C), 125.14 (4-C), 125.3 (22-C), 126.83 (3-C), 127.12 (2-C), 128.06 (23-C), 129.64 (11-C), 130.57 (13-C), 138.50 (16-C), 139.69 (15-C), 141.10 (5-C), 141.58 (6-C), 142.56 (21-C), 149.55 (24-C), 150.76 (8-C), 150.94 (18-C), 151.26 (20-C), 154.33 (10-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (%): 710 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 653 (35,  $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_9)]^+$ ), 630 (30,  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ ).

**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{Br}$ ):  
ber.: 708.333  
gef.: 708.33233

### 6.7.5.2. Darstellung von Octyl-MIF-Bromid 194b



#### Exp.-Nr.: MAH-428+MAH-429

In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben werden 5.34 mL (2.20 Äq., 29.88 mmol) 4-*tert.*-Butylbenzol in 30 mL THF (abs.) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Über einen Zeitraum

---

von 30 Minuten werden der Lösung 30.34 mL (4.47 Äq., 60.68 mmol) einer 2 M Lösung von *t*-Butyllithium in *n*-Heptan zugetropft und das nun gelbe Reaktionsgemisch für zwei Stunden gerührt. Das Gemisch wird für 30 Minuten auf Raumtemperatur kommen gelassen und anschließend erneut auf -78°C abgekühlt. In einem separaten 100 mL-Schlenkkolben werden unterdessen 8.20 g (13.58 mmol) 5-Brom-2-(9,9-dioctyl)-9*H*-fluoren-2-yl)benzoesäuremethylester **196b** in 32 mL THF (abs.) gelöst und ebenfalls auf -78°C abgekühlt. Anschließend wird die Lösung des Esters **196b** zu der Lösung der metallierten Spezies getropft, das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur kommen gelassen und für weitere 26 Stunden gerührt. Es werden 50 mL einer gesättigten, wässrigen Natriumchlorid-Lösung hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingedunstet. Das hierbei erhaltene gelbe Öl wird anschließend im Hochvakuum von weiteren flüchtigen Bestandteilen befreit.

Der Rückstand wird in Anlehnung an eine weitere Literaturvorschrift<sup>[233]</sup> in 350 mL Eisessig aufgenommen und in der Siedehitze mit 2 mL konz. Salzsäure versetzt. Nach einer Reaktionszeit von sieben Stunden wird das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch auf 300 mL Eiswasser gegeben und mit 300 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der resultierende Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Cy). Hierbei werden 8.63 g (10.50 mmol, 81%) eines farblosen Öls erhalten, welches neben 54% des gewünschten Produkts weitere 46% an Nebenprodukten enthält. Die erhaltene Zielverbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie und hochaufgelöster Massenspektrometrie identifiziert und als Gemisch der nächsten Reaktionsstufe zugeführt

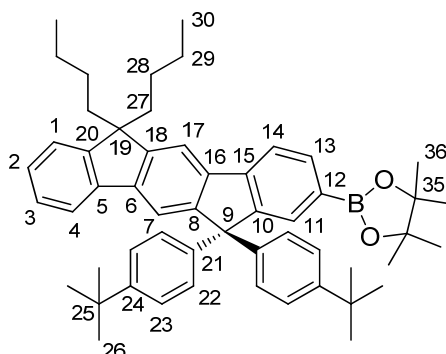
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.621-0.885 (m), 1.044-1.272 (m), 1.330 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.968-2.093 (m), 7.187 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.243-7.398 (m), 7.506 (d), 7.586 (s), 7.637-7.749 (m).

EI-MS: *m/z* (%): 822 (100, [M]<sup>+</sup>), 743 (35, [M-<sup>79</sup>Br]<sup>+</sup>), 629 (5, [M-<sup>79</sup>Br-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>),

HR-EI-MS (C<sub>56</sub>H<sub>69</sub><sup>79</sup>Br):           ber.: 820.4577  
                                                  gef.: 820.4576

## 6.7.6. Darstellung von 12-(19,19'-Dialkyl-9,9'-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-9,19-dihydroindenofluorenyl)-boronsäurepinakolestern **193**

### 6.7.6.1. Darstellung von Butyl-MIF-Boronsäurepinakolester **193a**



#### Exp.-Nr.: MAH-253

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[318]</sup> werden in einem ausgeheizten 25 mL-Schlenkfinger 267 mg (0.38 mmol) des Butyl-MIF-Bromids **194a** mit 191 mg (2.00 Äq., 0.75 mmol) Bis-(pinakol)diboran, sowie 12.4 mg (0.04 Äq., 0.02 mmol) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> · DCM und 120 mg (3.25 Äq., 1.22 mmol) Kaliumacetat gemischt und für 10 Minuten unter Vakuum gehalten. Anschließend werden die Feststoffe in 25 mL *N,N*-Dimethylformamid (abs.) suspendiert und das Reaktionsgemisch unter Schutzgasatmosphäre auf 65°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wird das Gemisch auf Raumtemperatur kommen gelassen und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der resultierende Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 3x 100 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit 100 mL einer gesättigten, wässrigen Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/PE, 1:1). Es werden 170 mg (0.22 mmol, 60%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Feststoffes erhalten. Die Reinheit der Verbindung wurde mittels HPLC auf 92% bestimmt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.684-0.849 (m), 0.919 (m), 1.104-1.226 (m), 1.319 (s, 36-H<sub>12</sub>), 1.332 (s, 26-H<sub>18</sub>), 2.077 (m, 27-H<sub>4</sub>), 7.229 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.284 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.298-7.335 (m, 3-H<sub>1</sub>, 4-H<sub>1</sub>), 7.364-7.418 (m, 1-H<sub>1</sub>, 13-H<sub>1</sub>), 7.484 (m, 11-H<sub>1</sub>), 7.678 (m, 2-H<sub>1</sub>), 7.742 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.758 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.846 (m, 14-H<sub>1</sub>).

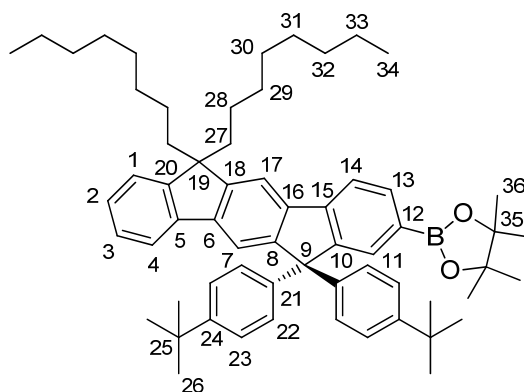
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 14.07 (CH<sub>3</sub>), 23.37 (CH<sub>2</sub>), 25.28 (36-C), 26.33 (CH<sub>2</sub>), 30.59 (CH<sub>2</sub>), 31.61 (26-C), 34.58 (25-C), 40.63 (27-C), 54.88 (19-C), 64.70 (9-C), 83.73 (35-C), 114.53 (17-C), 117.89 (7-C), 119.87 (2-C), 120.00 (14-C), 123.11 (1-C), 125.23 (23-C), 125.76 (ArH), 126.62 (ArH), 126.88 (3-C), 127.02 (11-C), 127.36 (ArH), 127.46 (13-C), 128.19 (22-C),

136.06 (ArH), 139.80 (C<sub>quart.</sub>), 140.68 (C<sub>quart.</sub>), 141.22 (6-C), 141.42 (5-C), 143.41 (21-C), 149.31 (24-C), 150.79 (18-C), 150.99 (8-C), 151.35 (C<sub>quart.</sub>), 152.46 (C<sub>quart.</sub>).

**EI-MS:** *m/z* (%): 757 (25, [M]<sup>+</sup>), 700 (10, [M-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sup>+</sup>), 631 (10, [M-B(Pin)]<sup>+</sup>),

**HR-EI-MS** (C<sub>54</sub>H<sub>65</sub>BO<sub>2</sub>): ber.: 756.5077  
gef.: 756.50936

### 6.7.6.2. Darstellung von Octyl-MIF-Boronsäurepinakolester 193b



#### Exp.-Nr.: MAH-431

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[318]</sup> werden in einem 500 mL-Einhalsrundkolben mit Rückflusskühler und Schutzgasaufsatz 8.63 g (10.50 mmol) des verunreinigten Octyl-MIF-Bromids **194b**-Gemisches mit 5.33 g (2.00 Äq., 20.99 mmol) Bis(pinakol)diboran, sowie 346.3 mg (0.04 Äq., 0.42 mmol) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> · DCM und 4.120 g (4.00 Äq., 41.98 mmol) Kaliumacetat gemischt und für 10 Minuten unter Vakuum gehalten. Anschließend werden die Feststoffe in 150 mL *N,N*-Dimethylformamid (abs.) suspendiert und das Reaktionsgemisch unter Schutzgasatmosphäre auf 65°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 88 Stunden wird das Gemisch auf Raumtemperatur kommen gelassen und mit Cyclohexan (3x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit 100 mL einer gesättigten, wässrigen Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*Hex/DCM, 10:1). Es werden 3.95 mg (4.55 mmol, 43%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.642 (m, 28-H<sub>4</sub>), 0.809 (t, 34-H<sub>6</sub>), 1.034-1.240 (m, 29-H<sub>4</sub>, 30-H<sub>4</sub>, 31-H<sub>4</sub>, 32-H<sub>4</sub>, 33-H<sub>4</sub>), 1.292 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.348 (s, 36-H<sub>12</sub>), 2.013 (t, 27-H<sub>4</sub>), 7.177 (d, 22-H<sub>4</sub>), 7.229 (d, 23-H<sub>4</sub>), 7.249-7.283 (m, 2-H<sub>1</sub>, 4-H<sub>1</sub>), 7.327 (m, 1-H<sub>1</sub>), 7.626 (m, 3-H<sub>1</sub>), 7.660 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.708 (s, 17-H<sub>1</sub>), 7.798 (d, 14-H<sub>1</sub>), 7.839 (d, 13-H<sub>1</sub>), 7.860 (s, 11-H<sub>1</sub>).



---

$^3J_{13,14} = 7.45$ ,  $^3J_{22,23} = 8.5$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.22 (34-C), 22.74 (33-C), 24.05 (28-C), 25.13 (36-C), 29.35 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.37 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.22 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.54 (26-C), 31.96 (32-C), 34.50 (25-C), 40.69 (27-C), 54.86 (19-C), 64.61 (9-C), 83.81 (35-C), 114.83 (17-C), 117.89 (7-C), 119.22 (14-C), 119.89 (2-C oder 4-C), 123.05 (1-C), 125.12 (23-C), 126.77 (3-C), 126.99 (2-C oder 4-C), 127.83 (12-C), 128.27 (22-C), 132.47 (11-C), 134.39 (13-C), 139.40 (16-C), 141.27 (5-C), 141.61 (6-C), 143.20 (21-C), 143.69 (15-C), 149.07 (24-C), 150.72 (18-C), 151.34 (10-C), 151.57 (20-C), 151.72 (8-C).

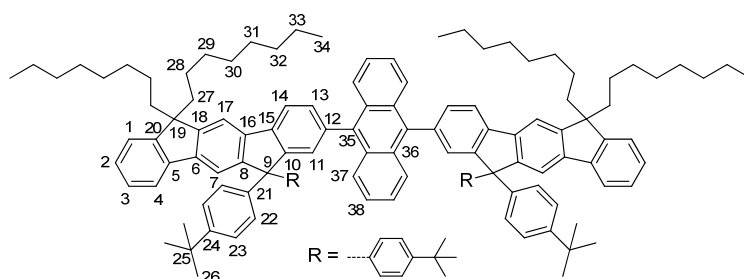
**HR-EI-MS** ( $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{BO}_2$ ):      ber.: 811.5620  
                                                                 gef.: 811.5622

### 6.7.7. Darstellung von Donor-Akzeptor-Donor Derivaten über eine doppelte SUZUKI-MIYAURA-Kupplung

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem mit Argon gespülten Schlenk Kolben wird ein Gemisch des jeweiligen Dibromids **195a-c** mit 2.10 Äq. des Octyl-MIF-Boronsäurepinakolesters **193**, 4-8 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) und 10 mol% Aliquat 336 vorgelegt und für 30 Minuten unter Vakuum gehalten. Anschließend wird ein Lösungsmittelgemisch, bestehend aus Toluol (abs., 20 mL/mmol) und einer entgast, wässrigen Kaliumcarbonatlösung (2 M, 2 mL/mmol) hinzugeben und das Reaktionsgemisch auf 110°C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen gelassen und über ein Kissen aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend entweder durch Digeration oder säulenchromatographisch (*n*Hex/DCM, 9:1) aufgereinigt.

### 6.8.1.1 Darstellung von MIF-Anthracen-MIF 192a



#### Exp.-Nr.: MAH-477

Der AAV folgend werden 200 mg (0.60 mmol) 9,10-Dibromanthracen **195a** mit 1.170 g (2.26 Äq., 1.35 mmol) Octyl-MIF-Boronsäurepinakolester **193b** umgesetzt. Abweichend von der AAV werden hierzu 20 mL Toluol (abs.), sowie 2.36 mL (8.00 Äq., 4.76 mmol) einer entgasten, wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung (2 M), sowie 55 mg (0.08 Äq., 0.05 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) verwendet. Nach Digeration in heißem *n*-Hexan und abschließender Filtration wird das gewünschte Produkt in Form von 456 mg (0.27 mmol, 46%) eines blaugelben Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.785 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.866 (t, 34-H<sub>12</sub>), 1.092-1.291 (m), 1.309 (m), 2.113 (m, 27-H<sub>8</sub>), 7.189-7.425 (m), 7.496 (d), 7.555 (m), 7.629 (m), 7.705 (m), 7.764-7.818 (m), 7.829 (m, 7-H<sub>2</sub>), 7.863 (m, 17-H<sub>2</sub>), 8.065 (t).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 14.23 (34-C), 22.78 (33-C), 24.08 (28-C), 29.42 (CH<sub>2</sub>), 30.27 (CH<sub>2</sub>), 31.50 (26-C), 32.00 (CH<sub>2</sub>), 34.50 (25-C), 40.82 (27-C), 54.98 (19-C), 64.80 (9-C), 114.60 (17-C), 118.00 (7-C), 119.81 (ArH), 119.87 (ArH), 123.01 (ArH), 125.00 (ArH), 125.19 (23-C), 126.83 (ArH), 127.03 (ArH), 127.29 (ArH), 128.08 (22-C oder ArH), 128.12 (22-C oder ArH), 129.99 (ArH), 130.08 (ArH), 130.60 (ArH), 130.74 (ArH), 137.56 (C<sub>quart.</sub>), 137.72 (C<sub>quart.</sub>), 139.50 (C<sub>quart.</sub>), 139.88 (C<sub>quart.</sub>), 141.34 (C<sub>quart.</sub>), 141.39 (C<sub>quart.</sub>), 143.13 (21-C), 149.25 (24-C oder C<sub>quart.</sub>), 149.31 (24-C oder C<sub>quart.</sub>), 150.94 (C<sub>quart.</sub>), 151.01 (C<sub>quart.</sub>), 151.04 (C<sub>quart.</sub>), 151.32 (20-C), 152.82 (10-C).

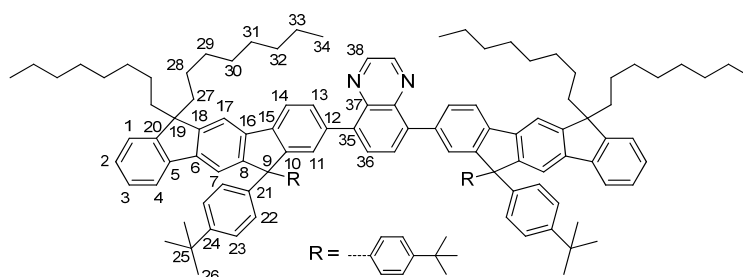
ESI-MS (m/z): ber.: 1660.51 (C<sub>126</sub>H<sub>146</sub>)

gef.: 1660 ([M])

EA (C<sub>126</sub>H<sub>146</sub>) (%): ber.: C 91.14 H 8.86

gef.: C 90.73 H 8.817

### 6.7.7.2. Darstellung von MIF-Chinoxalin-MIF 192b



#### Exp.-Nr.: MAH-476

Der AAV folgend werden 200 mg (0.60 mmol) 5,8-Dibromchinoxalin **195b** mit 1.35 g (2.24 Äq., 1.55 mmol) Octyl-MIF-Boronsäurepinakolester **193b** umgesetzt. Hierzu werden 20 mL Toluol (abs.), sowie 2.5 mL (8.00 Äq., 5.56 mmol) einer entgasten, wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung (2 M), sowie 64 mg (0.08 Äq., 0.06 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*Hex/DCM, 9:1) und zusätzlicher Digeration in heißem Ethanol werden 583 mg (0.36 mmol, 52%) des gewünschten Produkts in Form eines grünen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.670-0.808 (m, 28- $\text{H}_8$ ), 0.831 (t, 34- $\text{H}_{12}$ ), 1.048-1.196 (m, 29- $\text{H}_8$ , 30- $\text{H}_8$ , 31- $\text{H}_8$ , 32- $\text{H}_8$ ), 1.220 (m, 33- $\text{H}_8$ ), 1.294 (s, 26- $\text{H}_{36}$ ), 2.053 (m, 27- $\text{H}_8$ ), 7.250 (m, 23- $\text{H}_8$ ), 7.271 (m, 22- $\text{H}_8$ ), 7.273-7.305 (m, 2- $\text{H}_2$ , 3- $\text{H}_2$ ), 7.352 (m, 1- $\text{H}_2$ ), 7.656 (m, 4- $\text{H}_2$ ), 7.755 (m, 7- $\text{H}_2$ , 17- $\text{H}_2$ , 11- $\text{H}_2$ , 13- $\text{H}_2$ ), 7.879 (s, 36- $\text{H}_2$ ), 7.935 (d, 14- $\text{H}_2$ ), 8.800 (s, 38- $\text{H}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.33 (34-C), 22.85 (33-C), 24.23 (28-C), 29.48 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.53 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.37 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.64 (26-C), 32.11 (32-C), 34.62 (25-C), 40.86 (27-C), 55.02 (19-C), 64.85 (9-C), 114.74 (7-C oder 17-C), 117.97 (7-C oder 17-C), 119.52 (14-C), 119.91 (4-C), 123.13 (1-C), 125.23 (23-C), 126.88 (3-C), 127.03 (2-C), 128.35 (22-C), 129.08 (11-C), 130.15 (13-C), 130.40 (36-C), 137.30 (12-C), 139.69 (16-C), 140.37 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.83 (35-C), 141.36 (5-C), 141.47 (6-C), 141.53 (37-C), 143.43 (21-C), 144.25 (38-C), 149.30 (24-C), 150.94 (8-C oder 18-C), 151.32 (8-C oder 18-C), 151.43 (20-C), 152.19 (10-C).

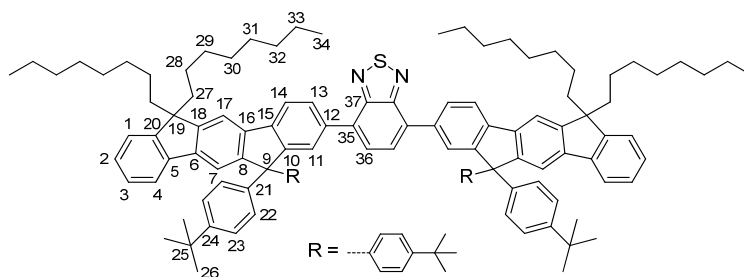
IR (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3449, 3032, 2928, 2855, 1508, 1448, 1364, 1268, 1110, 1018, 876, 824, 742, 716, 560, 446.

ESI-MS ( $m/z$ ): ber.: 1612.42 ( $\text{C}_{120}\text{H}_{142}\text{N}_2$ )  
gef.: 1613 ( $[\text{M}+\text{H}]$ )

EI-MS:  $m/z$  (%): 1612 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 1499 (5,  $[\text{M}-(\text{C}_8\text{H}_{17})]^+$ ), 869 (2,  $[\text{M}-(\text{C}_{56}\text{H}_{69})]^+$ ).

|                                                             |       |         |         |         |
|-------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA (C <sub>120</sub> H <sub>142</sub> N <sub>2</sub> ) (%): | ber.: | C 89.39 | H 8.88  | N 1.74  |
|                                                             | gef.: | C 89.39 | H 8.991 | N 1.524 |

### 6.7.7.3. Darstellung von MIF-Benzothiadiazol-MIF 192c



#### Exp.-Nr.: MAH-433

Der AAV folgend werden 70 mg (0.24 mmol) 4,7-Dibrombenzo[2,1,3]thiadiazol **195c** mit 435 mg (2.10 Äq., 0.50 mmol) Octyl-MIF-Boronsäurepinakolester **193b** umgesetzt. Hierzu werden 2.5 mL Toluol (abs.), sowie 0.45 mL (4.00 Äq., 5.56 mmol) einer entgasten, wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung (2 M), sowie 64 mg (0.08 Äq., 0.06 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*Hex/DCM, 9:1) und zusätzlicher Digeration in heißem Ethanol werden 583 mg (52%) des gewünschten Produkts in Form eines grünen Feststoffes erhalten.

**Mp.:** 190-194°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.712-0.844 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.854 (t, 34-H<sub>12</sub>), 1.072-1.221 (m, 29-H<sub>8</sub>, 30-H<sub>8</sub>, 31-H<sub>8</sub>, 32-H<sub>8</sub>), 1.241 (m, 33-H<sub>8</sub>), 1.313 (s, 26-H<sub>36</sub>), 2.082 (m, 27-H<sub>8</sub>), 7.276 (m, 23-H<sub>8</sub>), 7.301 (m, 22-H<sub>8</sub>), 7.329 (m, 2-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>2</sub>), 7.385 (m, 1-H<sub>2</sub>), 7.660 (s(br.), 36-H<sub>2</sub>), 7.689 (m, 4-H<sub>2</sub>), 7.784 (s, 7-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>), 7.903 (br., 11-H<sub>2</sub>), 7.931 (d, 14-H<sub>2</sub>), 8.142 (d, 13-H<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 7.54 Hz.

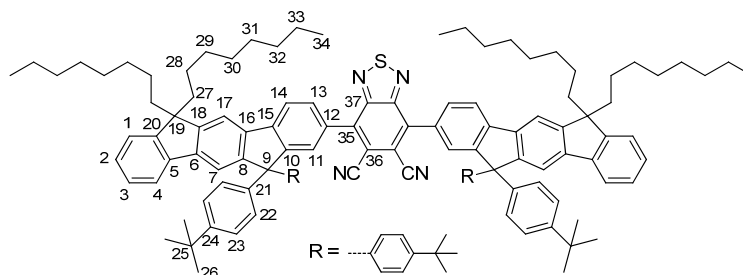
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 14.22 (34-C), 22.74 (33-C), 24.10 (28-C), 29.38 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.41 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.27 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.52 (26-C), 31.97 (32-C), 34.50 (25-C), 40.72 (27-C), 54.91 (19-C), 64.81 (9-C), 114.70 (7-C oder 17-C), 117.83 (7-C oder 17-C), 119.86 (4-C, 14-C), 123.04 (1-C), 125.24 (23-C), 126.79 (3-C), 127.01 (2-C), 127.09 (11-C), 127.91 (36-C), 128.21 (22-C), 129.13 (13-C), 133.39 (35-C), 136.37 (12-C), 139.33 (16-C), 140.81 (15-C), 141.28 (5-C), 141.43 (6-C), 143.22 (21-C), 149.28 (24-C), 150.94 (8-C oder 18-C), 151.36 (20-C), 151.43 (8-C oder 18-C), 152.69 (10-C), 154.23 (37-C).

**APCI-MS** (m/z): ber.: 1619.1 (C<sub>118</sub>H<sub>140</sub>N<sub>2</sub>S+H)  
gef.: 1619.4 ([M+H])

|                                                              |       |         |         |         |
|--------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA (C <sub>118</sub> H <sub>140</sub> N <sub>2</sub> S) (%): | ber.: | C 87.57 | H 8.72  | N 1.73  |
|                                                              | gef.: | C 87.15 | H 8.970 | N 1.549 |

## 6.7.8. Darstellung von Indenofluoren-Akzeptor-Indenofluoren Derivaten über eine doppelte Kreuzkupplungsreaktion unter C-H-Aktivierung

### 6.7.8.1. Darstellung von MIF-DCBT-MIF 192d



#### Exp.-Nr.: MAH-495

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[277]</sup> werden einem ausgeheizten 25 mL-Schlenkfinger werden unter Schutzgasatmosphäre 45 mg (0.25 mmol) Benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-dicarbonitril **195d**, 545 mg (2.19 Äq., 0.53 mmol) Octyl-MIF-Boronsäurepinakolester **193b**, 73  $\mu$ L (0.30 Äq., 0.07 mmol) einer 1 M Tricyclohexylphosphan-Lösung in Toluol, 8  $\mu$ L (0.20 Äq., 0.05 mmol) 2-Ethylhexylsäure, 5.5 mg (0.10 Äq., 0.02 mmol) Palladium(II)acetat, sowie 100.2 mg (3.00 Äq., 0.73 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt und mit 2 mL entgastem *m*-Xylol versetzt. Das Gemisch wird für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 140°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden wird das Gemisch erneut auf Raumtemperatur kommen gelassen und über ein Kissen aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand anschließend säulenchromatographisch (Gradient *n*Hex, *n*Hex/DCM 9:1) aufgereinigt. Hierbei werden 246 mg (0.15 mmol, 61%) des Produkts in Form eines roten Feststoffes erhalten.

**Mp.:** 198-201°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.670-0.798 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.825 (t, 34-H<sub>12</sub>), 1.051-1.193 (m, 29-H<sub>8</sub>, 30-H<sub>8</sub>, 31-H<sub>8</sub>, 32-H<sub>8</sub>), 1.214 (m, 33-H<sub>8</sub>), 1.292 (s, 26-H<sub>36</sub>), 2.060 (m, 27-H<sub>8</sub>), 7.270 (br., 22-H<sub>8</sub>, 23-H<sub>8</sub>), 7.306 (m, 2-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>2</sub>), 7.363 (m, 1-H<sub>2</sub>), 7.680 (m, 4-H<sub>2</sub>), 7.780 (s, 17-H<sub>2</sub>), 7.802-7.832 (m, 14-H<sub>2</sub>), 7.817 (s, 11-H<sub>2</sub>), 7.843 (br., 7-H<sub>2</sub>), 8.027 (d, 13-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.32 (34-C), 22.85 (33-C), 24.20 (28-C), 29.48 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.53 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.35 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.60 (26-C), 32.07 (32-C), 34.63 (25-C), 40.86 (27-C), 55.08 (19-C), 65.04 (9-C), 112.79 (36-C), 115.19 (17-C), 116.00 (CN), 118.02 (ArH), 120.18 (4-C), 120.33 (ArH), 123.18 (1-C), 125.42 (22-

C oder 23-C), 127.01 (3-C), 127.46 (2-C), 128.34 (22-C oder 23-C), 129.02 (13-C), 129.97 (7-C), 131.33 (35-C), 138.71 (15-C), 141.18 (5-C), 141.91 (6-C), 142.43 (18-C), 142.66 (21-C), 143.39 (16-C), 149.64 (24-C), 151.20 (10-C), 151.53 (20-C), 151.77 (8-C), 152.79 (C<sub>quart.</sub>), 154.73 (37-C).

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3449, 2927, 2854, 2250, 1604-1500, 1458, 1363, 1268.

ESI-MS (m/z): ber.: = 1668.47 (C<sub>120</sub>H<sub>138</sub>N<sub>4</sub>S)  
gef.: = 1667.9 ([M])

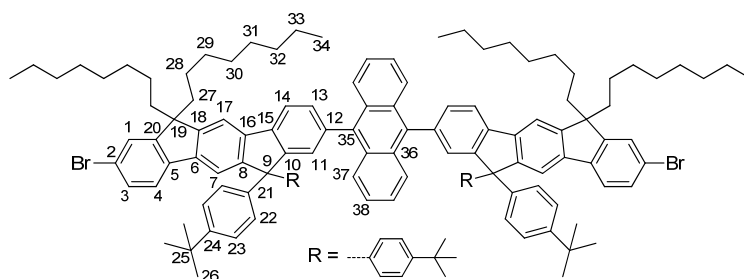
EA (C<sub>120</sub>H<sub>138</sub>N<sub>4</sub>S) (%): ber.: C 86.38 H 8.34 N 3.36  
gef.: C 86.38 H 8.45 N 3.149

### 6.7.9. Bromierung von Indenofluoren-Akzeptor-Indenofluoren Derivaten

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[234]</sup> wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben das jeweilige Indenofluoren-Derivat **192**, sowie 3.27 g/mmol fein gemörstertes, auf neutralem Aluminiumoxid-geträgeres, Kupfer(II)bromid (10 g CuBr<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O auf 20 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vorgelegt und mit 33 mL/mmol entgastem Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Schutzgasatmosphäre und unter intensivem Rühren auf 80°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch erneut auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und über ein Kissen aus Kieselgel und Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der dabei erhaltene Rückstand bei Bedarf zur weiteren Aufreinigung in heißem *n*-Hexan digeriert.

#### 6.7.9.1. Darstellung von MIF-Anthracen-MIF-Dibromid **191a**



#### Exp.-Nr.: MAH-482

Der AAV folgend werden 425 mg (0.26 mmol) des Dihydroindenofluoren-Anthracen-Derivats **192a** mit 866 mg CuBr<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht. Nach abschließender Digeration in heißem *n*-Hexan werden 307 mg (0.17 mmol, 66%) des gewünschten Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

**Mp.:** 332-340°C.

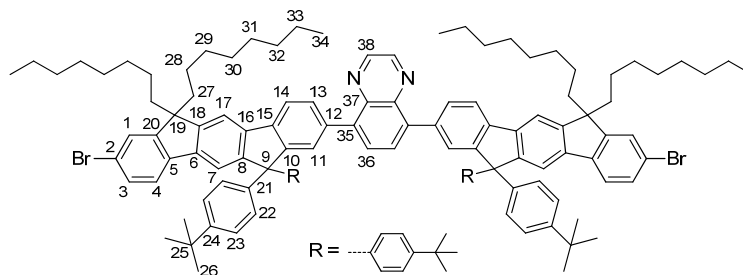
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.737 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.816 (t, 34-H<sub>12</sub>), 1.033-1.250 (m), 1.284 (s, 26-H<sub>36</sub>), 2.034 (m, 27-H<sub>8</sub>), 7.033-7.116 (m, -37-H<sub>4</sub>, 38-H<sub>4</sub>), 7.212 (d, 22-H<sub>8</sub>), 7.247 (d, 23-H<sub>8</sub>), 7.424 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.475 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.51 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.667 (d, 13-H<sub>2</sub>), 7.717 (s, 11-H<sub>2</sub>), 7.728 (s, 17-H<sub>2</sub>), 7.774 (s, 7-H<sub>2</sub>), 8.022 (d, 14-H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 13.31 (34-C), 21.86 (CH<sub>2</sub>), 23.12 (28-C), 28.48 (CH<sub>2</sub>), 29.25 (CH<sub>2</sub>), 30.61 (26-C), 31.07 (CH<sub>2</sub>), 33.63 (25-C), 39.77 (27-C), 54.44 (19-C), 63.95 (9-C), 113.87 (17-C), 117.18 (7-C), 119.10 (14-C), 120.19 (2-C), 120.43 (4-C), 122.81 (37-C), 124.41 (23-C), 125.21 (1-C oder 11-C oder 13-C), 125.41 (1-C oder 11-C oder 13-C), 126.72 (38-C), 127.15 (22-C), 129.12 (3-C), 130.92 (12-C), 138.76 (16-C), 139.39 (5-C oder 35-C), 139.41 (5-C oder 35-C), 139.67 (6-C), 141.86 (21-C), 148.61 (24-C), 149.77 (18-C), 150.40 (8-C), 151.76 (10-C), 152.66 (20-C).

**ESI-MS** (m/z):                      ber.: = 1818.30 (C<sub>126</sub>H<sub>144</sub>Br<sub>2</sub>)  
                                                 gef.: = 1850.6 ([M+CH<sub>3</sub>OH]), 1817.9 ([M])

**EA** (C<sub>126</sub>H<sub>144</sub>Br<sub>2</sub>) (%):              ber.:    C 83.23              H 7.98  
                                                 gef.:    C 83.24              H 7.800

### 6.7.9.2. Darstellung von MIF-Chinoxalin-MIF-Dibromid 191b



#### Exp.-Nr.: MAH-481

Der AAV folgend werden 537 mg (0.33 mmol) des Dihydroindenofluoren-Chinoxalin-Derivats **192b** mit 1.10 g CuBr<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht. Nach abschließender Digeration in heißem *n*-Hexan werden 462 mg (0.26 mmol, 78%) des gewünschten Produkts in Form eines grünen Feststoffs erhalten.

**Mp.:** 202-205°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.658-0.803 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.835 (t, 34-H<sub>12</sub>), 1.046-1.201 (m, 29-H<sub>8</sub>, 30-H<sub>8</sub>, 31-H<sub>8</sub>, 32-H<sub>8</sub>), 1.226 (m, 33-H<sub>8</sub>), 1.287 (s, 26-H<sub>36</sub>), 2.024 (m, 27-H<sub>8</sub>),

7.249 (m, 22-H<sub>8</sub>, 23-H<sub>8</sub>), 7.415 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.468 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.499 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.718 (s, 7-H<sub>2</sub>), 7.729 (s, 17-H<sub>2</sub>), 7.736 (s, 11-H<sub>2</sub>), 7.769 (d, 13-H<sub>2</sub>), 7.870 (s, 36-H<sub>2</sub>), 7.929 (d, 14-H<sub>2</sub>), 8.794 (38-H<sub>2</sub>).

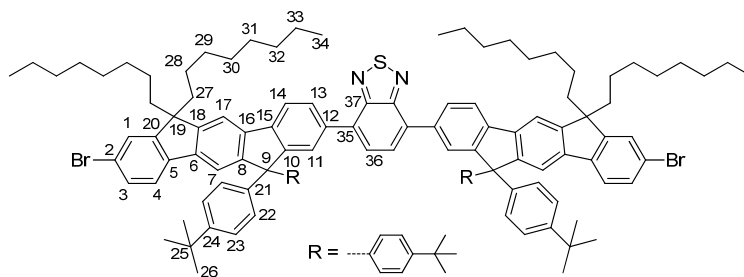
$^4J_{1,3} = 1.73$  Hz,  $^3J_{3,4} = 8.03$  Hz,  $^3J_{13,14} = 7.9$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.23 (34-C), 22.75 (33-C), 24.05 (28-C), 29.36 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.41 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.18 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.52 (26-C), 32.97 (32-C), 34.51 (25-C), 40.64 (27-C), 55.27 (19-C), 64.74 (9-C), 114.67 (17-C), 117.93 (7-C), 119.95 (14-C), 120.88 (2-C), 121.22 (4-C), 125.18 (22-C oder 23-C), 126.27 (1-C), 128.22 (22-C oder 23-C), 128.97 (11-C), 129.95 (3-C), 130.06 (36-C), 130.35 (13-C), 137.40 (12-C), 139.98 (16-C), 140.09 (6-C), 140.14 (15-C), 140.41 (5-C), 140.71 (37-C), 141.41 (35-C), 143.19 (21-C), 144.19 (38-C), 149.30 (24-C), 150.53 (18-C), 151.44 (8-C), 152.12 (10-C), 153.56 (20-C).

**ESI-MS** (m/z): ber.: = 1770.22 (C<sub>120</sub>H<sub>140</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)  
gef.: = 1770.8 ([M])

**EA** (C<sub>120</sub>H<sub>140</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) (%): ber.: C 81.42 H 7.97 N 1.58  
gef.: C 81.71 H 7.743 N 1.666

### 6.7.9.3. Darstellung von MIF-Benzothiadiazol-MIF-Dibromid 191c



#### Exp.-Nr.: MAH-451

Der AAV folgend werden 200 mg (0.12 mmol) des Dihydroindenofluoren-Benzothiadiazol-Derivats **192c** mit 400 mg CuBr<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht. Nach abschließender Digeration in heißem *n*-Hexan werden 177 mg (0.10 mmol, 81%) des gewünschten Produkts in Form eines grünen Feststoffs erhalten.

**Mp.:** 250-256°C.

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.677-0.801 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.828 (t, 34-H<sub>12</sub>), 1.032-1.197 (m, 29-H<sub>8</sub>, 30-H<sub>8</sub>, 31-H<sub>8</sub>, 32-H<sub>8</sub>), 1.221 (m, 33-H<sub>8</sub>), 1.281 (s, 26-H<sub>36</sub>), 2.028 (m, 27-H<sub>8</sub>), 7.252 (m, 22-H<sub>8</sub>, 23-H<sub>8</sub>), 7.417 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.475 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.503 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.634 (br., 36-H<sub>2</sub>), 7.714 (s, 7-H<sub>2</sub>), 7.734 (s, 17-H<sub>2</sub>), 7.868 (br., 11-H<sub>2</sub>), 7.884-7.944 (m, 14-H<sub>2</sub>), 8.108 (d, 13-H<sub>2</sub>).



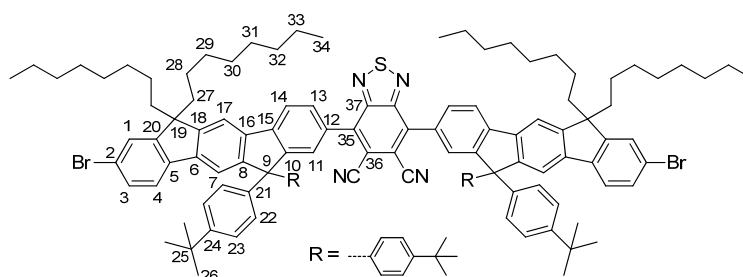
$^3J_{3,4} = 8.13 \text{ Hz}$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 14.34 (34-C), 22.87 (33-C), 24.17 (28-C), 29.48 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.96 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.29 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.62 (26-C), 32.07 (32-C), 34.63 (25-C), 40.72 (27-C), 55.39 (19-C), 64.92 (9-C), 114.85 (17-C), 118.04 (7-C), 120.11 (14-C), 121.06 (2-C), 121.36 (4-C), 125.38 (22-C oder 23-C), 126.42 (1-C), 127.23 (11-C), 128.02 (36-C), 128.28 (22-C oder 23-C), 129.29 (13-C), 130.08 (3-C), 133.50 (35-C), 136.68 (12-C), 139.93 (16-C), 140.43 (6-C), 140.65 (15-C), 143.19 (21-C), 149.51 (24-C), 150.72 (18-C), 151.77 (8-C), 152.84 (10-C), 153.69 (20-C), 154.34 (37-C).

**ESI-MS** (m/z): ber.: 1775.90 ( $\text{C}_{118}\text{H}_{138}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$ )  
gef.: 1775.7 ([M])

**EA** ( $\text{C}_{118}\text{H}_{138}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$ ) (%): ber.: C 79.79 H 7.83 N 1.58  
gef.: C 79.94 H 7.904 N 1.284

#### 6.7.9.4. Darstellung von MIF-DCBT-MIF-Dibromid 191d



#### Exp.-Nr.: MAH-503

Der AAV folgend werden 1.06 g (0.64 mmol) des Bis-cyanid-substituierten Dihydroindenofluoren-Benzothiadiazol-Derivats **192d** mit 2.13 g  $\text{CuBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Reaktion gebracht. Es werden 1.146 g (0.63 mmol, 99%) des gewünschten Produkts in Form eines roten Feststoffs erhalten, welcher nach HPLC-Analyse eine Reinheit von 81% aufweist.

**Mp.:** 194-197°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.669-0.783 (m, 28- $\text{H}_8$ ), 0.835 (t, 34- $\text{H}_{12}$ ), 1.056-1.204 (m, 29- $\text{H}_8$ , 30- $\text{H}_8$ , 31- $\text{H}_8$ , 32- $\text{H}_8$ ), 1.227 (m, 33- $\text{H}_8$ ), 1.292 (s, 26- $\text{H}_{36}$ ), 2.039 (m, 27- $\text{H}_8$ ), 7.257 (d, 22- $\text{H}_8$ ), 7.274 (d, 23- $\text{H}_8$ ), 7.438 (d, 3- $\text{H}_2$ ), 7.488 (s, 1- $\text{H}_2$ ), 7.533 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.763 (s, 17- $\text{H}_2$ ), 7.783 (s, 7- $\text{H}_2$ ), 7.819 (d, 13- $\text{H}_2$ ), 7.835 (s, 11- $\text{H}_2$ ), 8.029 (d, 14- $\text{H}_2$ ).

$^4J_{1,3} = 1.71 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{3,4} = 8.02 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{13,14} = 7.86 \text{ Hz}$ .

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 14.22 (34-C), 22.75 (33-C), 24.06 (28-C), 29.36 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.40 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.17 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.49 (26-C), 31.96 (32-C), 34.53 (25-C), 40.63 (27-C), 55.34 (19-C), 64.94 (9-C), 112.72 (36-C), 115.12 (17-C), 115.85 (-CN), 118.00 (7-C), 120.34 (14-C), 121.32 (2-C), 121.45 (4-C), 125.37 (23-C), 126.34 (1-C), 128.17 (22-C), 128.92 (11-C), 129.88 (13-C), 130.06 (3-C), 131.42 (12-C), 139.08 (16-C), 140.11 (5-C), 141.20 (6-C), 141.76 (C<sub>quart.</sub>), 142.42 (21-C), 143.00 (15-C), 149.46 (24-C), 150.76 (18-C), 151.88 (8-C), 152.73 (10-C), 153.65 (20-C), 154.59 (37-C).

HR-APCI (m/z): ber.: 1823.89252 (C<sub>120</sub>H<sub>136</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>1</sub>+H)  
gef.: 1823.88727

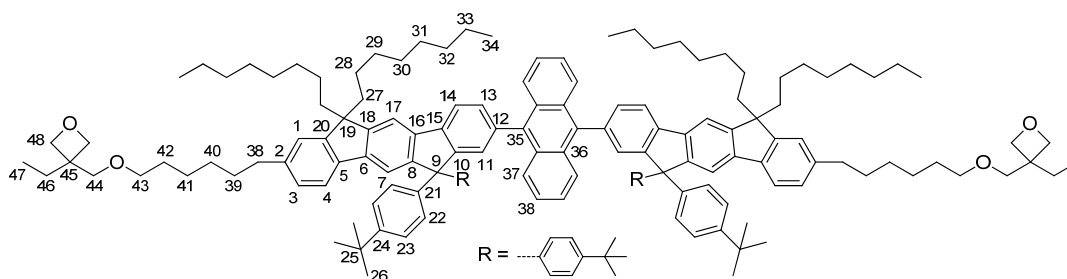
EA (C<sub>120</sub>H<sub>136</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S) (%): ber.: C 78.92 H 7.51 N 3.07  
gef.: C 78.87 H 7.682 N 2.704

### 6.7.10. Alkylierung von Donor-Akzeptor-Donor-Dibromiden über eine doppelte SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[254]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkfinger das jeweilige Dibromid **191** vorgelegt und mit 2.56 Äq. des Hexyl-Oxetan-Kaliumtetrafluoroborats **187**, 11 mol% Palladium(II)acetat, sowie 22 mol% RuPhos versetzt. Anschließend wird ein Gemisch aus entgastem Toluol (20 mL/mmol), sowie einer entgasten, wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung (2 M, 2 mL/mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf 80°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch auf Raumtemperatur kommen gelassen und über ein Kissen aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Gradient PhMe, PhMe /EE 9:1) aufgereinigt.

#### 6.7.10.1. Darstellung von MIF-Blau 190a



#### Exp.-Nr.: MAH-489

Der AAV folgend werden 273 mg (0.15 mmol) des Dihydroindenofluoren-Anthracen-Dibromids **191a** mit 117.8 mg (2.56 Äq., 0.38 mmol) des Hexyl-Oxetan-

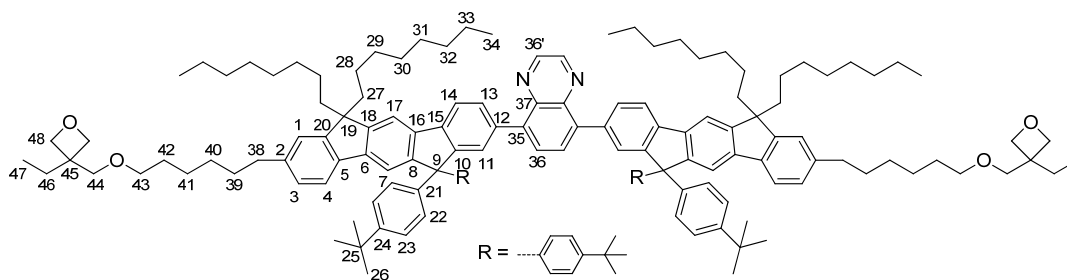
Kaliumtetrafluoroborats **187** zur Reaktion gebracht. Hierbei werden 95 mg (0.05 mmol, 31%) des gewünschten Produkts in Form eines gelblichen Öls erhalten, welches nach einiger Zeit erstarrt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.758 (m, 28- $\text{H}_8$ ), 0.816 (t, 34- $\text{H}_{12}$ ), 0.893 (t, 47- $\text{H}_6$ ), 1.045-1.241 (m), 1.244-1.30 (m, 26- $\text{H}_{36}$ ), 1.382 (m), 1.583 (m, 42- $\text{H}_4$ ), 1.665 (m, 39- $\text{H}_4$ ), 1.75 (q, 46- $\text{H}_4$ ), 2.038 (m, 27- $\text{H}_8$ ), 2.691 (m, 38- $\text{H}_4$ ), 3.454 (m, 43- $\text{H}_4$ ), 3.528 (m, 44- $\text{H}_4$ ), 4.385 (m, 48A- $\text{H}_4$  oder 48B- $\text{H}_4$ ), 4.457 (m, 48A- $\text{H}_4$  oder 48B- $\text{H}_4$ ), 7.036-7.126 (m, 3- $\text{H}_2$ , 37- $\text{H}_2$ , 38- $\text{H}_2$ ), 7.14 (m, 1- $\text{H}_2$ ), 7.18-7.28 (m, 22- $\text{H}_8$ , 23- $\text{H}_8$ ), 7.527-7.594 (m, 4- $\text{H}_2$ ), 7.66 (d, 13- $\text{H}_2$ ), 7.694-7.81 (m, 7- $\text{H}_2$ , 11- $\text{H}_2$ , 17- $\text{H}_2$ ), 7.979-8.040 (m, 14- $\text{H}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.35 (47-C), 14.22 (34-C), 22.77 (33-C), 24.05 (28-C), 26.22 (42-C), 26.93 (46-C), 29.13 (40-C oder 41-C), 29.39 (40-C oder 41-C), 29.73 ( $\text{CH}_2$ ), 30.22 ( $\text{CH}_2$ ), 31.51 (26-C), 31.90 (39-C), 31.99 ( $\text{CH}_2$ ), 34.50 (25-C), 36.34 (38-C), 40.78 (27-C), 43.62 (45-C), 54.79 (19-C), 64.81 (9-C), 71.78 (43-C), 73.62 (44-C), 78.77 (48-C), 114.71 (17-C), 117.66 (7-C), 119.64 (4-C), 119.77 (14-C), 123.12 (1-C), 123.73 (ArH), 125.23 (22-C), 126.08 (ArH), 126.23 (ArH), 127.10 (ArH), 127.58 (11-C), 128.09 (23-C), 130.07 (ArH), 131.41 (12-C), 137.55 (35-C), 138.63 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.87 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.98 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.64 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.03 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.94 (21-C), 143.16 (24-C), 149.22 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 149.35 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 150.92 (18-C), 151.03 (8-C), 151.48 (20-C), 152.54 (10-C).

HR-APCI (m/z): ber.: 2056.47369 ( $\text{C}_{150}\text{H}_{190}\text{O}_4+\text{H}$ )  
gef. 2056.46965

### 6.7.10.2. Darstellung von MIF-Grün 190b



#### Exp.-Nr.: MAH-488

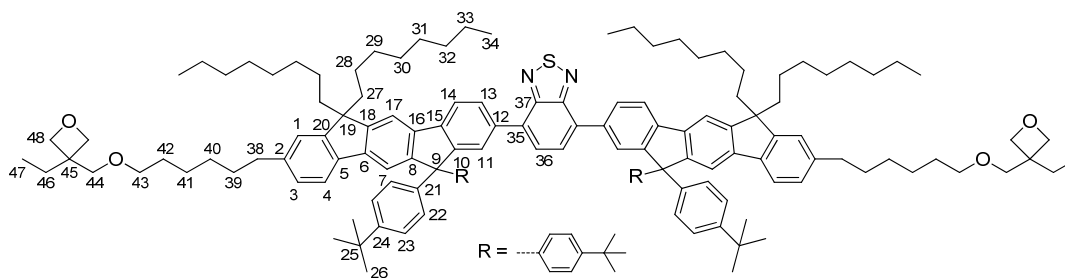
Der AAV folgend werden 421 mg (0.24 mmol) des Dihydroindenofluoren-Chinoxalin-Dibromids **191b** mit 186.6 mg (2.56 Äq., 0.61 mmol) des Hexyl-Oxetan-Kaliumtetrafluoroborats **187** zur Reaktion gebracht. Hierbei werden 218 mg (0.11 mmol, 46%) des gewünschten Produkts in Form eines grünen Feststoffs erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.752 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.826 (t, 34-H<sub>12</sub>), 0.893 (t, 47-H<sub>6</sub>), 1.041-1.192 (m, 29-H<sub>8</sub>, 30-H<sub>8</sub>, 31-H<sub>8</sub>, 32-H<sub>8</sub>), 1.214 (m, 33-H<sub>8</sub>), 1.281 (s, 26-H<sub>36</sub>), 1.380 (m, 39-H<sub>4</sub>, 40-H<sub>4</sub>), 1.502-1.620 (m, 42-H<sub>4</sub>), 1.661 (m, 39-H<sub>4</sub>), 1.752 (q, 46-H<sub>4</sub>), 2.021 (m, 27-H<sub>8</sub>), 2.686 (t, 38-H<sub>4</sub>), 3.452 (t, 43-H<sub>4</sub>), 3.530 (s, 44-H<sub>4</sub>), 4.387 (m, 48A-H<sub>4</sub> oder 48B-H<sub>4</sub>), 4.459 (m, 48A-H<sub>4</sub> oder 48B-H<sub>4</sub>), 7.098 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.129 (d, 1-H<sub>2</sub>), 7.234 (d, 23-H<sub>8</sub>), 7.256 (d, 22-H<sub>8</sub>), 7.546 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.704 (s, 7-H<sub>2</sub>), 7.721 (s, 17-H<sub>2</sub>), 7.735 (s, 11-H<sub>2</sub>), 7.756 (d, 13-H<sub>2</sub>), 7.869 (s, 36-H<sub>2</sub>), 7.914 (d, 14-H<sub>2</sub>), 8.790 (s, 36'-H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.35 (47-C), 14.23 (34-C), 22.76 (33-C), 24.08 (28-C), 26.21 (42-C), 26.93 (46-C), 29.13 (40-C oder 41-C), 29.37 (40-C oder 41-C), 29.41 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.72 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.24 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.52 (26-C), 31.90 (39-C), 31.99 (32-C), 34.48 (25-C), 36.33 (38-C), 40.75 (27-C), 43.62 (45-C), 54.72 (19-C), 64.71 (9-C), 71.78 (43-C), 73.62 (44-C), 78.77 (48-C), 114.59 (17-C), 117.53 (7-C), 119.27 (4-C), 119.53 (14-C), 123.11 (1-C), 125.10 (22-C), 127.04 (3-C), 128.25 (23-C), 128.92 (11-C), 130.04 (36-C), 130.27 (13-C), 137.03 (12-C), 139.01 (5-C oder C<sub>quart.</sub>), 139.06 (5-C oder C<sub>quart.</sub>), 140.35 (15-C), 140.72 (C<sub>quart.</sub>), 141.39 (C<sub>quart.</sub>), 141.42 (C<sub>quart.</sub>), 141.81 (2-C), 143.37 (21-C), 144.13 (36'-C), 149.14 (24-C), 150.76 (16-C), 151.18 (18-C), 151.48 (8-C), 152.02 (10-C).

|                                                                                  |       |         |         |         |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| <b>EA</b> (C <sub>144</sub> H <sub>186</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) (%) | ber.: | C 86.09 | H 9.33  | N 1.39  |
|                                                                                  | gef.: | C 85.79 | H 9.251 | N 1.267 |

### 6.7.10.3. Darstellung von MIF-Gelb 190c



#### Exp.-Nr.: MAH-487

Der AAV folgend werden 421 mg (0.24 mmol) des Dihydroindenofluoren-Benzothiadiazol-Dibromids **191c** mit 186.0 mg (2.56 Äq., 0.61 mmol) des Hexyl-Oxetan-Kaliumtetrafluoroborats **187** zur Reaktion gebracht. Hierbei werden 267 mg (0.13 mmol, 56%) des gewünschten Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.677-0.812 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.820 (t, 34-H<sub>12</sub>), 0.894 (t, 47-H<sub>6</sub>), 1.032-1.184 (m, 29-H<sub>8</sub>, 30-H<sub>8</sub>, 31-H<sub>8</sub>, 32-H<sub>8</sub>), 1.207 (m, 33-H<sub>8</sub>), 1.278 (s, 26-H<sub>36</sub>), 1.324-1.438 (m, 39-H<sub>4</sub>, 40-H<sub>4</sub>), 1.584 (m, 42-H<sub>4</sub>), 1.662 (m, 39-H<sub>4</sub>), 1.752 (q, 46-H<sub>4</sub>), 2.024 (m, 27-H<sub>8</sub>),

2.687 (t, 38-H<sub>4</sub>), 3.453 (t, 43-H<sub>4</sub>), 3.528 (s, 44-H<sub>4</sub>), 4.36-4.478 (m, 48A-H<sub>4</sub>, 48B-H<sub>4</sub>), 7.102 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.133 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.240 (m, 23-H<sub>8</sub>), 7.260 (m, 22-H<sub>8</sub>), 7.549 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.690 (br., 36-H<sub>2</sub>), 7.697 (s, 7-H<sub>2</sub>), 7.725 (s, 17-H<sub>2</sub>), 7.894 (s, 11-H<sub>2</sub>), 7.914 (d, 14-H<sub>2</sub>), 8.096 (d, 13-H<sub>2</sub>).

$^3J_{3,4} = 7.9$  Hz,  $^3J_{13,14} = 8,1$  Hz.

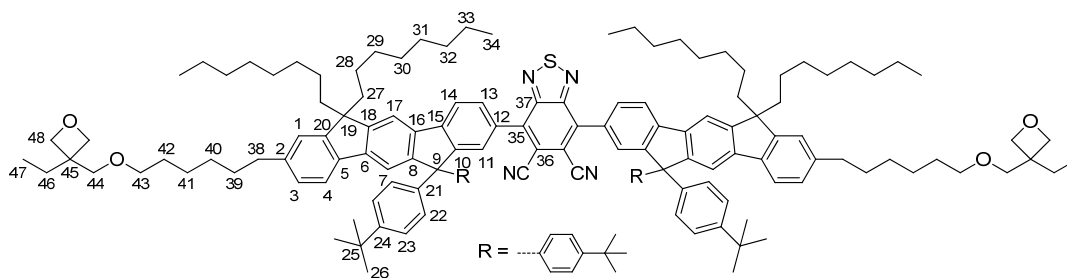
$^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.47 (47-C), 14.34 (34-C), 22.87 (33-C), 24.19 (28-C), 26.32 (42-C), 27.04 (46-C), 29.23 (40-C oder 41-C), 29.46 (40-C oder 41-C), 29.49 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.82 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.37 (29-C oder 30-C oder 31-C), 31.61 (26-C), 32.01 (39-C), 32.08 (32-C), 34.57 (25-C), 36.44 (38-C), 40.81 (27-C), 43.72 (45-C), 54.83 (19-C), 64.86 (9-C), 71.87 (43-C), 73.73 (44-C), 78.87 (48-C), 114.77 (17-C), 117.62 (7-C), 119.68 (4-C), 119.87 (14-C), 123.25 (1-C), 125.29 (22-C), 127.16 (3-C), 127.20 (11-C), 128.01 (36-C), 128.30 (23-C), 129.13 (13-C), 133.58 (35-C), 136.32 (12-C), 138.90 (5-C oder 16-C), 139.07 (5-C oder 16-C), 141.06 (15-C), 141.68 (6-C), 142.00 (2-C), 143.36 (21-C), 149.32 (24-C), 150.95 (18-C), 151.47 (8-C), 151.60 (20-C), 152.74 (10-C), 154.43 (37-C).

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 2928, 2856, 1459, 1364, 1268, 1113, 1018, 982, 875, 823, 720, 555.

ESI-MS (m/z): ber.: 2015.4 (C<sub>142</sub>H<sub>184</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S+H)  
gef.: 2014.7

EA (C<sub>142</sub>H<sub>184</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S) (%): ber.: C 84.64 H 9.20 N 1.39  
gef.: C 84.52 H 9.258 N 1.235

#### 6.7.10.4. Darstellung von MIF-Orange2 190d



#### Exp.-Nr.: MAH-504

Der AAV folgend werden 500 mg (0.27 mmol) des Bisnitril-substituierten Dihydroindenofluoren-Benzothiadiazol-Dibromids **191d** mit 214.9 mg (2.56 Äq., 0.70 mmol) des Hexyl-Oxetan-Kaliumtetrafluorborats **187** zur Reaktion gebracht. Hierbei werden 267 mg (0.11 mmol, 40%) des gewünschten Produkts in Form eines roten Feststoffs erhalten, welcher eine Reinheit von 91% aufweist.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.652-0.807 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.814 (t, 34-H<sub>12</sub>), 0.888 (t, 47-H<sub>6</sub>), 1.039-1.181 (m, 29-H<sub>8</sub>, 30-H<sub>8</sub>, 31-H<sub>8</sub>, 32-H<sub>8</sub>), 1.203 (m, 33-H<sub>8</sub>), 1.275 (s, 26-H<sub>36</sub>), 1.324-1.420 (m, 39-H<sub>4</sub>, 40-H<sub>4</sub>), 1.580 (m, 42-H<sub>4</sub>), 1.660 (m, 39-H<sub>4</sub>), 1.746 (q, 46-H<sub>4</sub>), 2.022 (m, 27-H<sub>8</sub>), 2.687 (t, 38-H<sub>4</sub>), 3.448 (t, 43-H<sub>4</sub>), 3.524 (s, 44-H<sub>4</sub>), 4.368-4.469 (m, 48A-H<sub>4</sub>, 48B-H<sub>4</sub>), 7.110 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.133 (s, 1-H<sub>2</sub>), 7.248 (m, 22-H<sub>8</sub>, 23-H<sub>8</sub>), 7.566 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.741 (s, 17-H<sub>2</sub>), 7.754 (s, 7-H<sub>2</sub>), 7.795 (d, 13-H<sub>2</sub>), 7.820 (d, 11-H<sub>2</sub>), 7.997 (d, 14-H<sub>2</sub>).

$^3J_{3,4} = 7.75$  Hz,  $^3J_{13,14} = 7.92$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 7.37 (47-C), 13.25 (34-C), 21.78 (33-C), 23.10 (28-C), 25.24 (42-C), 25.95 (46-C), 28.16 (40-C oder 41-C), 28.38 (40-C oder 41-C), 28.42 (29-C oder 30-C oder 31-C), 28.73 (29-C oder 30-C oder 31-C), 29.24 (29-C oder 30-C oder 31-C), 30.51 (26-C), 30.89 (39-C), 30.99 (32-C), 33.52 (25-C), 35.36 (38-C), 39.76 (27-C), 42.63 (45-C), 53.81 (19-C), 63.90 (9-C), 70.78 (43-C), 72.63 (44-C), 77.78 (48-C), 111.65 (36-C), 114.06 (17-C), 114.93 (-CN), 116.59 (7-C), 118.79 (4-C), 119.11 (14-C), 122.15 (1-C), 124.29 (22-C oder 23-C), 126.16 (3-C), 127.22 (22-C oder 23-C), 127.89 (11-C), 128.83 (13-C), 130.08 (12-C), 137.08 (16-C), 137.74 (5-C), 140.81 (2-C), 141.28 (35-C), 141.50 (6-C), 141.61 (21-C oder 24-C), 142.42 (15-C), 148.49 (21-C oder 24-C), 150.02 (18-C), 150.62 (20-C), 150.68 (8-C), 151.63 (10-C), 153.64 (37-C).

**IR** (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3413, 2928, 2857, 2367, 2346, 1605, 1460, 1364, 1268, 1114, 981, 827, 552.

**ESI-MS** (m/z): ber.: 2087.38 (C<sub>144</sub>H<sub>182</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>1</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>)  
gef.: 2087.3 ([M+Na]<sup>+</sup>)

**HR-APCI** (m/z): ber.: 2064.395458 (C<sub>144</sub>H<sub>183</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S)  
gef.: 2065.4024

**EA** (C<sub>144</sub>H<sub>182</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S) (%): ber.: C 83.75      H 8.88      N 2.71  
gef.: C 82.91      H 9.155      N 2.22

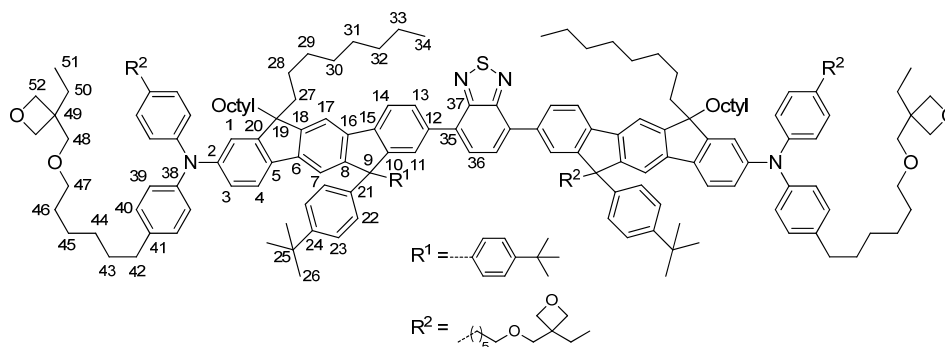
### 6.7.11. Doppelte BUCHWALD-HARTWIG Kreuzkupplungsreaktionen an Indenofluoren-Akzeptor-Indenofluoren Derivaten

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[254]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben und unter Schutzgasatmosphäre das jeweilige Dibromid **191c** und **191d** mit 2.25 Äq. der funktionalisierten Diphenylamin-Komponente, sowie 10 mol% Palladium(II)acetat und 4.00 Äq. Natrium-*tert.*-butanolat vorgelegt und mit 10 mL/mmol Toluol (abs.) versetzt. Anschließend werden 40 mol% Tri(*tert.*-butyl)phosphan (1 M Lösung in Toluol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf 110°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das

Gemisch erneut auf Raumtemperatur kommen gelassen, über ein Kissen aus Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der resultierende Rückstand wird anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt.

### 6.7.11.1. Darstellung von MIF-Orange1 203



#### Exp.-Nr.: MAH-460

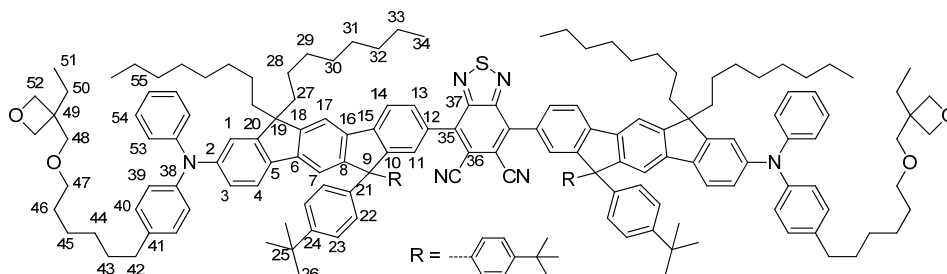
Der AAV folgend werden 207 mg (0.12 mmol) des Dihydroindenofluoren-Benzothiadiazol-Dibromids **191c** mit 163 mg (2.47 Äq., 0.29 mmol) der Bis-Hexyl-Oxetan-funktionalisierten DPA-Komponente **189b** zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PhMe/EE, 4:1) werden 243 mg (0.09 mmol, 76%) des gewünschten Produkts in Form eines orange-farbenen Feststoffs erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.797 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0,851 (t, 34-H<sub>12</sub>), 0.909 (m, 51-H<sub>12</sub>), 1.042-1.226 (m, 29-H<sub>8</sub>, 30-H<sub>8</sub>, 31-H<sub>8</sub>, 32-H<sub>8</sub>), 1.226-1.339 (m, 33-H<sub>8</sub>), 1.411 (m, 44-H<sub>8</sub>, 45-H<sub>8</sub>), 1.555-1.699 (m, 43-H<sub>8</sub>, 46-H<sub>8</sub>, H<sub>6</sub>), 1.765 (m, 50-H<sub>8</sub>), 1.856-2.043 (m, 27-H<sub>8</sub>), 2.584 (t, 42-H<sub>8</sub>), 3.478 (t, 47-H<sub>8</sub>), 3.550 (s, 48-H<sub>8</sub>), 4.399 (m, 52A-H<sub>8</sub> oder 52B-H<sub>8</sub>), 4.472 (m, 52A-H<sub>8</sub> oder 52B-H<sub>8</sub>), 6.960-7.004 (m, 3-H<sub>2</sub>), 7.021 (d, 39-H<sub>8</sub>), 7.053 (d, 40-H<sub>8</sub>), 7.109 (s, 3-H<sub>2</sub>), 7.214-7.303 (m, 22-H<sub>8</sub>, 23-H<sub>8</sub>), 7.503 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.650 (s, 7-H<sub>2</sub>), 7.678 (s, 36-H<sub>2</sub>), 7.703 (s, 17-H<sub>2</sub>), 7.871-7.928 (m, 11-H<sub>2</sub>, 14-H<sub>2</sub>), 8.107 (d, 13-H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.35 (51-C), 14.25 (34-C), 21.32 (CH<sub>2</sub>), 22.78 (33-C), 24.18 (28-C), 26.22 (CH<sub>2</sub>), 26.92 (50-C), 29.36 (44-C oder 45-C), 29.43 (44-C oder 45-C), 29.69 (CH<sub>2</sub>), 30.23 (CH<sub>2</sub>), 31.50 (26-C), 32.01 (CH<sub>2</sub>), 34.48 (25-C), 35.44 (42-C), 40.60 (27-C), 43.62 (49-C), 54.86 (19-C), 64.75 (9-C), 71.76 (47-C), 73.62 (48-C), 78.75 (52-C), 114.55 (17-C), 117.17 (7-C), 119.20 (1-C), 119.69 (14-C), 120.34 (4-C), 123.18 (3-C), 123.79 (39-C), 125.17 (22-C), 127.06 (11-C), 127.88 (36-C), 128.19 (23-C), 128.40 (C<sub>quart.</sub>), 129.11 (40-C), 129.27 (13-C), 133.42 (35-C), 135.96 (C<sub>quart.</sub>), 136.16 (5-C), 136.96 (41-C), 138.44 (C<sub>quart.</sub>), 140.95 (15-C), 141.28 (6-C), 143.21 (21-C), 145.94 (38-C), 147.55 (2-C), 149.20 (24-C), 150.81 (18-C), 151.56 (8-C), 151.66 (5-C), 152.60 (10-C oder 20-C), 152.63 (10-C oder 20-C), 154.29 (37-C).

HR-APCI (m/z): ber.: 2746.87592 (C<sub>190</sub>H<sub>246</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S)  
gef.: 2744.89325

### 6.7.11.2. Darstellung von MIF-Rot 204



#### Exp.-Nr.: MAH-505

Der AAV folgend, werden 280 mg (0.15 mmol) des Bisnitril-substituierten Dihydroindenofluoren-Benzothiadiazol-Dibromids **191d** mit 127 mg (2.25 Äq., 0.35 mmol) der Mono-Hexyl-Oxetan-funktionalisierten DPA-Komponente **189a** zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Gradient PhMe/EE 9:1, PhMe/EE 4:1) werden 186 mg (0.08 mmol, 51%) des gewünschten Produkts in Form eines dunkelviolett-farbenen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.738-0.855 (m, 28-H<sub>8</sub>), 0.875 (t, 34-H<sub>12</sub>), 0.933 (t, 51-H<sub>6</sub>), 1.113-1.300 (m), 1.316 (s, 26-H<sub>32</sub>), 1.397-1.565 (m), 1.562-1.743 (m), 1.791 (q, 50-H<sub>4</sub>), 1.891-2.101 (m, 27-H<sub>8</sub>), 2.619 (t, 42-H<sub>4</sub>), 3.503 (t, 47-H<sub>4</sub>), 3.573 (s, 48-H<sub>4</sub>), 4.421 (m, 52A-H<sub>4</sub> oder 52B-H<sub>4</sub>), 4.494 (m, 52A-H<sub>4</sub> oder 52B-H<sub>4</sub>), 6.981-7.215 (m, 1-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>2</sub>, 40-H<sub>2</sub>, H<sub>12</sub>), 7.222-7.372 (m, 22-H<sub>8</sub>, 23-H<sub>8</sub>, H<sub>4</sub>), 7.565 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.747 (s, 7-H<sub>2</sub>), 7.755 (s, 17-H<sub>2</sub>), 7.835 (d, 13-H<sub>2</sub>), 7.860 (d, 11-H<sub>2</sub>), 8.025 (d, 14-H<sub>2</sub>).

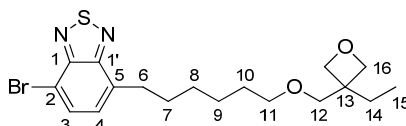
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.34 (51-C), 14.23 (34-C), 22.76 (33-C), 24.17 (28-C), 26.21 (CH<sub>2</sub>), 26.92 (50-C), 29.35 (44-C oder 45-C), 29.40 (44-C oder 45-C), 29.47 (CH<sub>2</sub>), 29.68 (CH<sub>2</sub>), 30.20 (CH<sub>2</sub>), 30.48 (CH<sub>2</sub>), 31.48 (26-C), 31.58 (CH<sub>2</sub>), 31.98 (CH<sub>2</sub>), 34.36 (C<sub>quart.</sub>), 34.49 (25-C), 35.46 (42-C), 40.61 (27-C), 43.61 (49-C), 54.93 (19-C), 64.87 (9-C), 71.75 (47-C), 73.62 (48-C), 78.74 (52-C), 112.62 (CN), 114.95 (17-C), 115.90 (36-C), 117.27 (7-C), 119.30 (1-C), 120.04 (14-C), 120.63 (4-C), 122.25 (ArH), 123.42 (ArH), 123.51 (ArH), 124.29 (ArH), 125.27 (22-C), 125.64 (ArH), 128.19 (23-C), 128.86 (11-C), 129.21 (ArH), 129.83 (13-C), 131.02 (C<sub>quart.</sub>), 135.96 (C<sub>quart.</sub>), 137.49 (C<sub>quart.</sub>), 137.77 (C<sub>quart.</sub>), 141.75 (C<sub>quart.</sub>), 142.12 (C<sub>quart.</sub>), 142.54 (C<sub>quart.</sub>), 143.38 (21-C), 145.68 (C<sub>quart.</sub>), 147.68 (C<sub>quart.</sub>), 148.28 (C<sub>quart.</sub>), 149.46 (24-C), 150.99 (C<sub>quart.</sub>), 151.86 (5-C), 152.58 (10-C oder 20-C), 152.80 (10-C oder 20-C), 154.61 (C<sub>quart.</sub>).

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 2927, 2855, 2368, 2346, 1599, 1439, 1272, 1112, 980, 826, 552.



|                                                                            |                                                                                                  |         |         |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|
| <b>ESI-MS (m/z):</b>                                                       | ber.: 2399.5 (C <sub>168</sub> H <sub>200</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>1</sub> +H) |         |         |
|                                                                            | gef.: 2430.2 (5, [M+CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> ), 2399.5 (40, [M+H] <sup>+</sup> )         |         |         |
| <b>EA (C<sub>168</sub>H<sub>200</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S) (%):</b> | ber.: C 84.09                                                                                    | H 8.40  | N 3.50  |
|                                                                            | gef.: C 83.78                                                                                    | H 8.551 | N 3.141 |

### 6.7.12. Darstellung von 4-Brom-7-(6-hexyloxymethyl-3-ethyloxetan)benzo[2,1,3]thiadiazol 205



#### Exp.-Nr.: MAH-346

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[254]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 1.00 g (3.40 mmol) 4,7-Dibrombenzo[2,1,3]thiadiazol **195c**, 1.04 g (1.00 Äq., 3.40 mmol) des Hexyl-Oxetan-Kaliumtetrafluoroborats **187**, 50.0 mg (0.06 Äq., 0.22 mmol) Palladium(II)acetat, sowie 190.5 mg (0.12 Äq., 0.41 mmol) RuPhos und 1.41 g (3.00 Äq., 10.21 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt und mit einem entgasten Gemisch aus 25 mL Toluol und 2.5 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 48 Stunden auf 80°C erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PhMe/EE, 4:1) über Kieselgel aufgereinigt. Hierbei werden 648 mg (1.56 mmol, 46%) des Produkts in Form eines gelben Öls erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 0.868 (t, 15-H<sub>3</sub>), 1.412 (m, 8-H<sub>2</sub>, 9-H<sub>2</sub>), 1.598 (m, 10-H<sub>4</sub>), 1.726 (q, 14-H<sub>2</sub>), 1.773 (m, 7-H<sub>2</sub>), 3.075 (m, 6-H<sub>2</sub>), 3.439 (t, 11-H<sub>2</sub>), 3.506 (s, 12-H<sub>2</sub>), 4.366 (m, 16A-H<sub>2</sub> oder 16B-H<sub>2</sub>), 4.438 (m, 16A-H<sub>2</sub> oder 16B-H<sub>2</sub>), 7.228 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.741 (d, 3-H<sub>2</sub>).

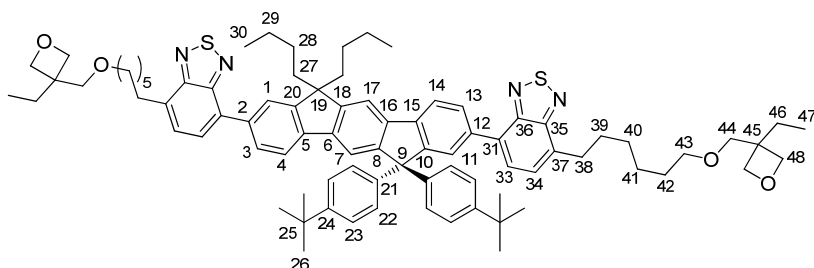
<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.60 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.43 (15-C), 26.21 (8-C oder 9-C), 27.01 (14-C), 29.49 (CH<sub>2</sub>), 29.70 (CH<sub>2</sub>), 27.78 (CH<sub>2</sub>), 32.21 (6-C), 43.68 (13-C), 71.76 (11-C), 73.68 (12-C), 78.80 (16-C), 111.50 (2-C), 128.04 (4-C), 132.29 (3-C), 136.10 (5-C), 153.65 (1-C), 154.95 (1'-C).

**EI-MS:** *m/z* (%): 414 (20, [M]<sup>+</sup>), 383 (5, [M-CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 333 (50, [M-Br]<sup>+</sup>), 313 (40, [M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O]<sup>+</sup>), 298 (30, [M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

**HR-EI-MS (C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S):** ber.: 412.082  
gef.: 412.08287

### 6.7.13. Darstellung von Bis-BTD-MIF 206



#### Exp.-Nr.: MAH-348

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[319]</sup> werden in einem Schlenkcolben unter Schutzgasatmosphäre 169 mg (0.19 mmol) des MIF-Diboronsäureesters **179**, 166 mg (2.10 Äq., 0.40 mmol) des funktionalisierten Benzothiadiazols **205** und 81.1 mg (4.00 Äq., 0.77 mmol) Natriumcarbonat vorgelegt und mit einem entgasten Lösungsmittelgemisch aus Toluol (2.5 mL), THF (2.5 mL) und Wasser (0.45 mL) versetzt. Anschließend werden 30 mg (0.5 Äq., 0.09 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid, sowie 13.2 mg (0.06 Äq., 0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 Stunden auf 100°C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wird es über Kieselgel filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der hierbei erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch (PhMe/EE, 9:1) über Kieselgel aufgereinigt. Hierbei werden 188 mg (0.15 mmol, 76%) des Produkts in Form eines gelben Öls erhalten.

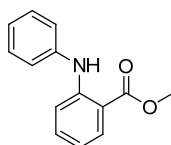
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.752 (t, 30-H<sub>6</sub>), 0.824-0.922 (28-H<sub>4</sub>, 47-H<sub>6</sub>), 1.169 (m, 29-H<sub>4</sub>), 1.292 (s, 26-H<sub>18</sub>), 1.463 (m, 40-H<sub>4</sub>, 41-H<sub>4</sub>), 1.612 (m, 42-H<sub>4</sub>), 1.746 (q, 46-H<sub>4</sub>), 1.861 (m, 39-H<sub>4</sub>), 2.118 (m, 27-H<sub>4</sub>), 3.169 (m, 38-H<sub>4</sub>), 3.468 (m, 43-H<sub>4</sub>), 3.530 (s, 44-H<sub>4</sub>), 4.383 (m, 48A-H<sub>4</sub> oder 48B-H<sub>4</sub>), 4.460 (m, 48A-H<sub>4</sub> oder 48B-H<sub>4</sub>), 7.242-7.310 (m, 21-H<sub>4</sub>, 22-H<sub>4</sub>), 7.412 (d, H<sub>1</sub>), 7.460 (d, H<sub>1</sub>), 7.610 (d, H<sub>1</sub>), 7.701 (d, H<sub>1</sub>), 7.757-7.810 (m, H<sub>3</sub>), 7.903-7.977 (m, H<sub>4</sub>), 8.070 (d, H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.35 (CH<sub>3</sub>), 14.02 (CH<sub>3</sub>), 23.31 (CH<sub>2</sub>), 26.19 (CH<sub>2</sub>), 26.40 (CH<sub>2</sub>), 26.93 (CH<sub>2</sub>), 29.52 (CH<sub>2</sub>), 29.83 (CH<sub>2</sub>), 29.88 (CH<sub>2</sub>), 31.51 (26-C), 32.42 (38-C oder CH<sub>2</sub>), 32.44 (38-C oder CH<sub>2</sub>), 34.51 (25-C), 40.42 (27-C), 43.61 (45-C), 54.99 (19-C), 64.78 (9-C), 71.75 (43-C), 73.59 (45-C), 78.76 (48-C), 114.77 (ArH), 118.09 (ArH), 119.79 (ArH), 119.89 (ArH), 123.95 (17-C), 125.21 (22-C), 127.09 (7-C), 127.64 (ArH), 127.71 (ArH), 127.73 (ArH), 127.88 (ArH), 128.21 (23-C), 128.96 (3-C), 132.48 (C<sub>quart.</sub>), 132.67 (C<sub>quart.</sub>), 134.99 (C<sub>quart.</sub>), 135.06 (C<sub>quart.</sub>), 136.29 (C<sub>quart.</sub>), 136.63 (C<sub>quart.</sub>), 139.57 (C<sub>quart.</sub>), 140.24 (5-C), 140.56 (C<sub>quart.</sub>), 140.95 (C<sub>quart.</sub>), 141.25 (C<sub>quart.</sub>), 143.22 (21-C), 149.31 (24-C), 151.47 (C<sub>quart.</sub>), 151.63 (C<sub>quart.</sub>), 152.66 (C<sub>quart.</sub>), 153.96 (C<sub>quart.</sub>), 154.03 (C<sub>quart.</sub>), 155.74 (C<sub>quart.</sub>), 155.83 (C<sub>quart.</sub>).

|                                                                                          |       |         |         |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| EA (C <sub>84</sub> H <sub>102</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ) (%): | ber.: | C 77.86 | H 7.93  | N 4.32  |
|                                                                                          | gef.: | C 77.72 | H 8.254 | N 3.830 |

## 6.8. Synthese eines vernetzbaren TADF-Emitters

### 6.8.1. Darstellung von *N*-Phenylantranilsäuremethylester 215



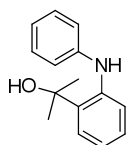
#### Exp.-Nr.: MAH-508

Einer Literaturvorschrift<sup>[299]</sup> folgend werden 10.3 g (48.3 mmol) *N*-Phenylantranilsäure **216** bei einer Temperatur von 60°C in 80 mL Methanol suspendiert. Anschließend werden dem Gemisch vorsichtig 6.34 mL (1.81 Äq., 87.43 mmol) Thionylchlorid zugetropft und das Reaktionsgemisch für 12 Stunden bei 60°C gerührt. Nach der beendeten Reaktion wird der Reaktionsansatz bis zur Trockne im Vakuum eingengt und der hierbei erhaltene Rückstand in 30 mL Toluol aufgenommen. Die Lösung wird mit 30 mL einer gesättigten, wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und die organische Phase anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird abschließend säulenchromatographisch (CHCl<sub>3</sub>) über Kieselgel aufgereinigt. Es werden 9.01 g (39.6 mmol, 84%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.<sup>[320]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 3.937 (s, H<sub>3</sub>), 6.763 (t, H<sub>1</sub>), 7.123 (t, H<sub>1</sub>), 7.262-7.303 (m, H<sub>3</sub>), 7.317-7.340 (m, H<sub>3</sub>), 7.999 (d, H<sub>1</sub>), 9.500 (s(br.), H<sub>1</sub>).

### 6.8.2. Darstellung von 2-(2-Phenylamino)phenyl)propan-2-ol 214



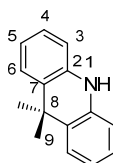
#### Exp.-Nr.: MAH-510

Einer Literaturvorschrift<sup>[300]</sup> folgend werden in einem ausgeheizten Schlenk Kolben 4.63 g (20.37 mmol) des *N*-Phenylantranilsäuremethylesters **215** in 47 mL absolutem THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Anschließend werden bei dieser Temperatur über einen

Zeitraum von 30 Minuten 19.72 mL (3.00 Äq., 61.12 mmol) einer 3.1 M Lösung von Methyllithium in Diethoxymethan, zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 30 Minuten gerührt. Die entstehende, intensiv gelbe Suspension wird auf Raumtemperatur kommen gelassen und für eine weitere Stunde gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und nach der Filtration bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch (*n*Hex/EE, 9:1) über Kieselgel aufgereinigt. Hierbei werden 4.09 g (18.00 mmol, 88%) des Produkts in Form eines gelben Öls erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

### 6.8.3. Darstellung von 9,9-Dimethylacridan **213**



#### Exp.-Nr.: MAH-511

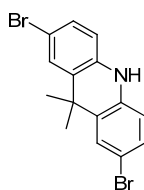
Einer Literaturvorschrift<sup>[300]</sup> folgend werden 4.0 g (17.6 mmol) des Carbinols **214** mit 60 mL Phosphorsäure versetzt und für zwei Stunden bei 35°C gerührt. Die hierbei entstehende gelbliche Suspension wird anschließend auf Eiswasser gegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Hierbei werden 3.62 g (17.29 mmol, 98%) des gewünschten Produkts in Form eines beige-farbenen Feststoffs erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 1.606 (s, 9-H<sub>6</sub>), 6.128 (s(br.), NH), 6.705 (d, 3-H<sub>2</sub>), 6.935 (t, 5-H<sub>2</sub>), 7.121 (t, 4-H<sub>2</sub>), 7.402 (d, 6-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 30.70 (9-C), 36.34 (8-C), 113.56 (3-C), 120.76 (5-C), 125.63 (6-C), 126.85 (4-C), 129.30 (7-C), 138.61 (2-C).

#### 6.8.4. Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dimethylacridan 212



##### Exp.-Nr.: MAH-512

Einer Literaturvorschrift<sup>[300]</sup> folgend, werden in einem ausgeheizten Schlenkcolben 1.5 g (7.17 mmol) des Acridans **213** in 30 mL absolutiertem THF gelöst und mit 5.39 g (2.00 Äq., 14.33 mmol) Phenyltrimethylammoniumtribromid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 90 mL Wasser versetzt. Daraufhin wird mit Ethylacetat (2x 90 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das hierbei erhaltene, grün-braune Öl säulenchromatographisch (*n*Hex/EE, 9:1) über Kieselgel aufgereinigt. Hierbei werden 1.88 g (5.11 mmol, 71%) des Produkts in Form eines grünen Öls erhalten, welches nach einiger Zeit kristallisiert.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

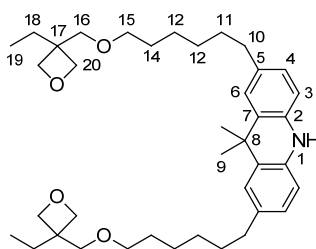
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 1.535 (s, H<sub>6</sub>), 6.163 (br., NH), 6.577 (br., H<sub>2</sub>), 7.206 (d, H<sub>2</sub>), 7.443 (s, H<sub>2</sub>).

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3378, 2969, 1720, 1603, 1482, 1315, 1078, 880, 805, 654, 589, 504.

EI-MS: *m/z* (%): 367 (15, [M]<sup>+</sup>), 352 (100, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 271 (10, [M-CH<sub>3</sub>-<sup>79</sup>Br]<sup>+</sup>).

HR-EI-MS (C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>): ber.: 364.9409  
gef.: 364.9409

#### 6.8.5. Darstellung von 2,7-Bis(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)-9,9-dimethylacridan 208



##### Exp.-Nr: MAH-522

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[254]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkfinger 1.4 g (3.82 mmol) des dibromierten Acridans **212** vorgelegt und mit 2.99 g (2.56 Äq., 9.77

mmol) des Hexyl-Oxetan-Kaliumtetrafluoroborats **187**, 85.7 mg (0.11 Äq., 0.38 mmol) Palladium(II)acetat, sowie 356 mg (0.22 Äq., 0.76 mmol) RuPhos versetzt. Anschließend wird ein Lösungsmittelgemisch aus entgastem Toluol (42 mL), Wasser (4.2 mL), sowie 3.16 g (6 Äq., 22.89 mmol) Kaliumcarbonat hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 60 Stunden auf 80°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur kommen gelassen und über ein Kissen aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (PhMe/EE 4:1) aufgereinigt. Hierbei werden 565 mg (0.93 mmol, 24%) des Produkts in Form eines gelben Öls erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.907 (t, 19-H<sub>6</sub>), 1.395 (m, 12-H<sub>4</sub>, 13-H<sub>4</sub>), 1.594 (s, 9-H<sub>6</sub>), 1.608 (m, 11-H<sub>4</sub>, 14-H<sub>4</sub>), 1.764 (q, 18-H<sub>4</sub>), 2.578 (s(br.), 10-H<sub>4</sub>), 3.468 (t, 15-H<sub>4</sub>), 3.540 (s, 16-H<sub>4</sub>), 4.400 (d, 20A-H<sub>4</sub> oder 20B-H<sub>4</sub>), 4.476 (d, 20A-H<sub>4</sub> oder 20B-H<sub>4</sub>), 6.149 (s(br.), *M*-H), 6.609 (s(br.), 6-H<sub>2</sub>), 6.917 (m, 4-H<sub>2</sub>), 7.181 (m(br.), 3-H<sub>2</sub>).

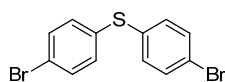
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.30 (19-C), 26.16 (12-C oder 13-C), 26.89 (18-C), 29.20 (12-C oder 13-C), 29.60 (11-C oder 14-C), 30.46 (11-C oder 14-C), 31.91 (9-C), 34.32 (8-C), 35.64 (10-C), 43.54 (17-C), 71.72 (15-C), 73.55 (16-C), 78.73 (20-C), 113.36 (6-C), 125.39 (4-C), 126.60 (3-C), 128.91 (quart.), 134.62 (quart.), 136.89 (quart.).

**IR** (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3326, 2932, 2859, 1613, 1495, 1366, 1316, 1117, 980, 818, 737, 702, 949.

**EI-MS**: *m/z* (%): 606 (10, [M]<sup>+</sup>), 590 (100, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 560 (35, [M-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>).

**HR-EI-MS** (C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>N): ber.: 605.4439  
gef.: 604.9627

### 6.8.6. Darstellung von 4,4'-Dibromdiphenylsulfid **210**



#### Exp.-Nr.: MAH-506

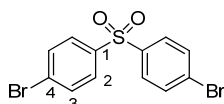
Einer Literaturvorschrift<sup>[296]</sup> folgend werden 2.34 mL (3.73 g, 20 mmol) Diphenylsulfid **211** in einem Gemisch aus 75 mL Dichlormethan und 75 mL Wasser gelöst. Anschließend werden der Lösung 4.1 mL (4 Äq., 80 mmol) Brom, sowie 0.86 mL (1.8 Äq., 36 mmol) einer 30%igen, wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das resultierende Gemisch wird mit einer gesättigten, wässrigen Natriumsulfit-Lösung gewaschen, mit Dichlormethan extrahiert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der hierbei erhaltene Rückstand wird

säulenchromatographisch (PE) aufgereinigt. Hierbei werden 4.42 g (12.83 mmol, 64%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 7.186 (d,  $\text{H}_4$ ), 7.430 (d,  $\text{H}_4$ ).

### 6.8.7. Darstellung von 4,4'-Dibromdiphenylsulfon **209**



#### Exp.-Nr.: MAH-509

Einer Literaturvorschrift<sup>[296]</sup> folgend, werden 4.00 g (11.63 mmol) des dibromierten Diphenylsulfids **210** in 90 mL Dichlormethan gelöst und mit 5.8 g (3.16 Äq., 36.74 mmol) Kaliumpermanganat und 7.12 g (3.62 Äq., 42.10 mmol) Mangan(II)sulfat-Monohydrat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert, wobei der Filterkuchen gründlich mit Dichlormethan gespült wird. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch (Cy/DCM, 1:1) über Kieselgel aufgereinigt. Die produktenthaltenden Fraktionen werden anschließend vereinigt und aus Cyclohexan umkristallisiert. Hierbei werden 1.7 g (4.52 mmol, 39%) des Produkts in Form farbloser Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 7.649 (d, 3- $\text{H}_4$ ), 7.780 (d, 2- $\text{H}_4$ ).

$^3J_{2,3} = 8.76$  Hz.

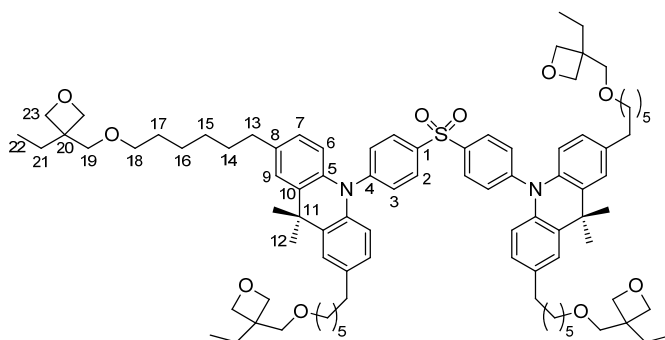
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 128.95 (4-C), 129.32 (2-C), 132.91 (3-C), 140.41 (1-C).

IR (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3090, 1654, 1573, 1468, 1390, 1331, 1279, 1159, 1008, 821, 613 567, 490.

EI-MS:  $m/z$  (%): 376 (50,  $[\text{M}]^+$ ), 205 (100,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}]^+$ ).

HR-EI-MS ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$   $^{79}\text{Br}_2$   $^{32}\text{S}_1$ ): ber.: 373.8606  
gef.: 373.8600

### 6.8.8. Darstellung von DMAC-DPS-x4 207



#### Exp.-Nr.: MAH-523

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden 148 mg (0.39 mmol) des dibromierten Phenylsulfons **209**, 500 mg (2.10 Äq., 0.83 mmol) des oxetanfunktionalisierten Acridans **208**, 8.82 mg (0.1 Äq., 0.04 mmol) Palladium(II)acetat, sowie 326 mg (6 Äq., 2.36 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt und mit 5 mL entgastem Toluol versetzt. Anschließend werden 0.16 ml (0.4 Äq., 0.16 mmol) Tri-*tert.*-butylphosphan zugegeben und das Gemisch für 43 Stunden auf 110°C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und über ein Kieselgelkissen filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch (PhMe/EE, 4:1) über Kieselgel aufgereinigt. Hierbei werden 383 mg (0.27 mmol, 68%) des Produkts in Form eines grünlichen Öls erhalten. Die Reinheit der Verbindung wurde mittels HPLC auf 96.25% bestimmt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 0.879 (t, 22-H<sub>12</sub>), 1.371 (m, 15-H<sub>8</sub>, 16-H<sub>8</sub>), 1.583 (m, 14-H<sub>8</sub>, 17-H<sub>8</sub>), 1.629 (s, 12-H<sub>12</sub>), 1.734 (q, 21-H<sub>8</sub>), 2.567 (t, 13-H<sub>8</sub>), 3.444 (t, 18-H<sub>8</sub>), 3.515 (s, 19-H<sub>8</sub>), 4.369 (d, 23A-H<sub>8</sub> oder 23B-H<sub>8</sub>), 4.441 (d, 23A-H<sub>8</sub> oder 23B-H<sub>8</sub>), 6.423 (d, 6-H<sub>4</sub>), 6.853 (d, 7-H<sub>4</sub>), 7.255 (s, 9-H<sub>4</sub>), 7.516 (d, 2-H<sub>4</sub>), 8.127 (d, 3-H<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  (ppm) = 8.36 (22-C), 26.20 (15-C oder 16-C), 26.93 (21-C), 29.31 (15-C oder 16-C), 26.67 (14-C oder 17-C), 30.36 (12-C), 40.49 (14-C oder 17-C), 31.82 (13-C), 35.61 (18-C), 36.71 (11-C), 43.62 (20-C), 71.75 (18-C), 73.60 (19-C), 78.74 (23-C), 116.63 (6-C), 125.39 (9-C), 126.28 (7-C), 128.08 (2-C), 130.30 (3-C), 133.71 (10-C), 136.64 (8-C), 138.65 (5-C), 147.67 (1-C).

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3474, 3033, 2921, 1588, 1486, 1323, 1275.1112, 980, 906, 824, 758, 737, 658, 625, 562.

HR-APCI (m/z): ber.: 1425.904946 (C<sub>90</sub>H<sub>125</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S)  
gef.: 1425.9052



## 7. Literaturverzeichnis

- [1] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [2] T. Nagatomo, Y. Maruta, O. Omoto, *Thin Solid Films* 1990, *192*, 17-25.
- [3] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, *ACS Nano* 2010, *4*, 43-48.
- [4] N. Li, S. Oida, G. S. Tulevski, S.-J. Han, J. B. Hannon, D. K. Sadana, T.-C. Chen, *Nat Commun* 2013, *4*.
- [5] Z. Li, H. Meng, *Organic Light-Emitting Materials and Devices (Optical Science and Engineering)*, 1 ed., CRC Press Inc, Boca Raton, 2006.
- [6] T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn, T.-W. Lee, *Nat. Photon.* 2012, *6*, 105-110.
- [7] L. Zhou, A. Wanga, S.-C. Wu, J. Sun, S. Park, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* 2006, *88*, 083502.
- [8] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* 1994, *75*, 1656-1666.
- [9] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. A* 1928, *119*, 173-181.
- [10] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik* 1929, *52*, 555-600.
- [11] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.* 1988, *60*, 781-850.
- [12] H. Bässler, *physica status solidi (b)* 1993, *175*, 15-56.
- [13] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.* 1960, *120*, 745-755.
- [14] W. Helfrich, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* 1966, *44*, 2902-2909.
- [15] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* 1999, *60*, 14422-14428.
- [16] W. Brütting, C. Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2012.
- [17] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* 1998, *395*, 151-154.
- [18] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 1999, *75*, 4-6.
- [19] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 2001, *90*, 5048-5051.
- [20] M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* 2000, *62*, 10967-10977.
- [21] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mężyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, P. Di Marco, *Phys. Rev. B* 2002, *66*, 235321.
- [22] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* 1961, *57*, 1894-1904.
- [23] J. Saltiel, H. C. Curtis, L. Metts, J. W. Miley, J. Winterle, M. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, *92*, 410-411.
- [24] G. Blasse, D. R. McMillin, *Chem. Phys. Lett.* 1980, *70*, 1-3.
- [25] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* 2011, *98*, 083302.
- [26] F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Adv. Mat.* 2013, *25*, 3707-3714.
- [27] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* 2012, *492*, 234-238.

- [28] V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1996, *69*, 1492-1494.
- [29] V.-E. Choong, Y. Park, N. Shivaparan, C. W. Tang, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 1997, *71*, 1005-1007.
- [30] Y. Park, V. E. Choong, B. R. Hsieh, C. W. Tang, Y. Gao, *Phys. Rev. Lett.* 1997, *78*, 3955-3958.
- [31] H. Aziz, Z. D. Popovic, *Chem. Mater.* 2004, *16*, 4522-4532.
- [32] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, K. Leo, *Chem. Rev.* 2015, *115*, 8449-8503.
- [33] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* 1997, *70*, 152-154.
- [34] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 1997, *87*, 171-174.
- [35] F. Zabih, Y. Xie, S. Gao, M. Eslamian, *Appl. Surf. Sci.* 2015, *338*, 163-177.
- [36] M. R. Lenze, N. M. Kronenberg, F. Würthner, K. Meerholz, *Org. Electron.* 2015, *21*, 171-176.
- [37] M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* 2000, *405*, 661-665.
- [38] Y. Yang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 1994, *64*, 1245-1247.
- [39] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, P. W. M. Blom, *Adv. Mat.* 2005, *17*, 621-625.
- [40] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* 1989, *55*, 1489-1491.
- [41] J. Pang, Y. Tao, S. Freiberg, X.-P. Yang, M. D'Iorio, S. Wang, *J. Mater. Chem.* 2002, *12*, 206-212.
- [42] T. Fukuda, T. Kanbara, T. Yamamoto, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Appl. Phys. Lett.* 1996, *68*, 2346-2348.
- [43] J. Shi, C. W. Tang, C. H. Chen, U.S. Patent 5646948, 1997.
- [44] M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Polym. Adv. Technol.* 1998, *9*, 429-442.
- [45] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* 2004, *16*, 4556-4573.
- [46] G. Hughes, M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* 2005, *15*, 94-107.
- [47] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* 2007, *107*, 953-1010.
- [48] X. Zhao, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* 2011, *40*, 3728-3743.
- [49] A. M. Horgan, U.S. Patent 4047948 A 19770913, 1977.
- [50] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1996, *69*, 2160-2162.
- [51] Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mat.* 1994, *6*, 677-679.
- [52] S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, Y. Taga, *IEEE Trans. Electron Devices* 1997, *44*, 1239-1244.
- [53] H. Spreitzer, H. W. Schenk, J. Salbeck, F. Weissörtel, H. Reil, W. Riess, in *Proc. SPIE 3797, Vol. 3797*, 1999, pp. 316-324.
- [54] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stössel, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissörtel, J. Salbeck, *Adv. Mat.* 2000, *12*, 130-133.
- [55] D. Y. Kondakov, *J. Appl. Phys.* 2008, *104*, 084520.
- [56] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, C. Adachi, *Nat. Commun.* 2014, *5*.
- [57] C. Adachi, in *10th International Conference on Electroluminescence and Optoelectronic Devices (ICEL)*, Köln (Deutschland), 2014.
- [58] H. Jeong, H. Shin, J. Lee, B. Kim, Y.-I. Park, K. S. Yook, B.-K. An, J. Park, *J. Photon. Energy* 2015, *5*, 057608-057608.
- [59] S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, *Science* 1994, *265*, 765-768.
- [60] Z. Zhang, Y. Zhang, D. Yao, H. Bi, I. Javed, Y. Fan, H. Zhang, Y. Wang, *Cryst. Growth Des.* 2009, *9*, 5069-5076.
- [61] L. Ke, P. Chen, S. J. Chua, *Appl. Phys. Lett.* 2002, *80*, 697-699.
- [62] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats, R. L. Moon, *J. Appl. Phys.* 1996, *80*, 6002-6007.

- [63] T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Chem. Rev.* 2007, *107*, 1011-1065.
- [64] K. Naito, A. Miura, *J. Phys. Chem.* 1993, *97*, 6240-6248.
- [65] C.-H. Wu, C.-H. Chien, F.-M. Hsu, P.-I. Shih, C.-F. Shu, *J. Mater. Chem.* 2009, *19*, 1464-1470.
- [66] K. H. Lee, Y. S. Kwon, J. Y. Lee, S. Kang, K. S. Yook, S. O. Jeon, J. Y. Lee, S. S. Yoon, *Chem. Eur. J.* 2011, *17*, 12994-13006.
- [67] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, *37*, 402-428.
- [68] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* 2000, *10*, 1471-1507.
- [69] M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mat.* 2000, *12*, 1655-1668.
- [70] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.* 1992, *4*, 36.
- [71] A. D. Schlütter, G. Wegner, *Acta Polymer.* 1993, *44*, 59.
- [72] S. T. Pasco, G. L. Baker, *Synth. Met.* 1997, *84*, 275.
- [73] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* 1995, *7*, 292.
- [74] K. C. Park, L. R. Dodd, K. Levon, T. K. Kwei, *Macromolecules* 1996, *29*, 7149.
- [75] 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.
- [76] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* 2008, *212*, 1.
- [77] K. Chmil, U. Scherf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1993, *14*, 217-222.
- [78] A. Greiner, *Macromol. Rapid Comm.* 2005, *26*, 1361-1370.
- [79] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Macromol. Rapid Comm.* 2007, *28*, 1676-1702.
- [80] J. Stampfl, W. Graupner, G. Leising, U. Scherf, *J. Lumin.* 1995, *63*, 117-123.
- [81] J. M. Lupton, *Chem. Phys. Lett.* 2002, *365*, 366-368.
- [82] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature* 2003, *421*, 829.
- [83] M. Ariu, D. G. Lidzey, M. Sims, A. J. Cadby, P. A. Lane, D. D. C. Bradley, *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002, *14*, 9975.
- [84] K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices - Synthesis, Properties and Applications*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [85] J. Rault-Berthelot, *Recent Res. Dev. Macromol. Res.* 1998, *3*, 425.
- [86] D. Y. Kim, H. N. Cho, C. Y. Kim, *Prog. Polym. Sci.* 2000, *25*, 1089.
- [87] M. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.* 2000, *12*, 1737.
- [88] M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, L. Wujkowski, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2000, *11*, 111.
- [89] M. Leclerc, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, *39*, 2867.
- [90] D. Neher, *Macromol. Rapid. Commun.* 2001, *22*, 1365.
- [91] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* 2002, *14*, 477.
- [92] W. Wu, M. Inbasekaran, M. Hudack, D. Welsh, W. Yu, Y. Cheng, C. Wang, S. Kram, M. Tacey, M. Bernius, R. Fletcher, K. Kiszka, S. Munger, J. O'Brien, *Microelectron. J.* 2004, *35*, 343.
- [93] Q. Zhao, S.-J. Liu, W. Huang, *Macromol. Chem. Phys* 2009, *210*, 1580.
- [94] M. Fukuda, K. Sawada, S. Morita, K. Yoshino, *Synth. Met.* 1991, *41-43*, 855.
- [95] T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1977, *6*, 354.
- [96] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* 1992, *25*, 1214.
- [97] G. Klärner, R. D. Miller, *Macromolecules* 1998, *31*, 2007.
- [98] M. Kreyenschmidt, G. Klärner, T. Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. D. Miller, *Macromolecules* 1998, *31*, 1099.
- [99] H.-G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, M. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo, W. Knoll, U. Scherf, *Macromol. Symp.* 2000, *154*, 139-148.
- [100] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* 1997, *30*, 7686-7691.

- [101] W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* 1936, **32**, 39-49.
- [102] R. Grisorio, G. P. Suranna, *Polym. Chem.* 2015, **6**, 7781-7795.
- [103] A. Sui, X. Shi, Y. Wang, Y. Geng, F. Wang, *Polym. Chem.* 2015, **6**, 4819-4827.
- [104] A. Sui, X. Shi, S. Wu, H. Tian, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* 2012, **45**, 5436-5443.
- [105] R. Tkachov, V. Senkovskyy, T. Beryozkina, K. Boyko, V. Bakulev, A. Lederer, K. Sahre, B. Voit, A. Kiriy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, **53**, 2402-2407.
- [106] A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 7236-7237.
- [107] E. Elmalem, A. Kiriy, W. T. S. Huck, *Macromolecules* 2011, **44**, 9057-9061.
- [108] Z. Zhang, P. Hu, X. Li, H. Zhan, Y. Cheng, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2015, **53**, 1457-1463.
- [109] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Göbel, K. Müllen, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.* 1995, **240**, 373.
- [110] J.-I. Lee, G. Klärner, R. D. Miller, *Chem. Mater.* 1999, **11**, 1083.
- [111] L. M. Herz, R. T. Phillips, *Phys. Rev. B* 2000, **61**, 13691.
- [112] H.-Z. Tang, M. Fujiki, Z.-B. Zhang, K. Torimitsu, M. Motonaga, *Chem. Commun.* 2001, 2426.
- [113] G. Zeng, W.-L. Yu, S.-J. Chua, W. Huang, *Macromolecules* 2002, **35**, 6907.
- [114] S. Panozzo, J.-C. Vial, Y. Kervela, O. Stéphan, *J. Appl. Phys.* 2002, **92**, 3495.
- [115] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules* 1999, **32**, 361.
- [116] J.-I. Lee, G. Klärner, R. D. Miller, *Synth. Met.* 1999, **101**, 126.
- [117] 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.
- [118] S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 946.
- [119] E. J. W. List, R. Güntner, P. S. d. Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* 2002, **14**, 374.
- [120] M. Gaal, E. J. W. List, U. Scherf, *Macromolecules* 2003, **36**, 4236.
- [121] L. Romaner, A. Pogantsch, P. S. d. Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer, E. J. W. List, *Adv. Funct. Mater.* 2003, **13**, 597.
- [122] X. Gong, P. K. Iyer, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, S. S. Xiao, *Adv. Funct. Mater.* 2003, **13**, 325.
- [123] L. Romaner, G. Heimel, H. Wiesenhofer, P. S. d. Freitas, U. Scherf, J.-L. Brédas, E. Zojer, E. J. W. List, *Chem. Mater.* 2004, **16**, 4667.
- [124] K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, B. S. Nehls, F. Galbrecht, D. Q. Gao, U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.* 2006, **16**, 364-370.
- [125] M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell, D. G. Lidzey, *Adv. Funct. Mater.* 2004, **14**, 765-781.
- [126] C. Chi, C. Im, V. Enkelmann, A. Ziegler, G. Lieser, G. Wegner, *Chem. Eur. J.* 2005, **11**, 6833-6845.
- [127] R. Grisorio, G. Allegretta, P. Mastrorilli, G. P. Suranna, *Macromolecules* 2011, **44**, 7977-7986.
- [128] A. R. Davis, K. R. Carter, *Macromolecules* 2015, **48**, 1711-1722.
- [129] S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules* 2000, **33**, 2016.
- [130] CIE, *The Basis of Physical Photometry*, 2 ed., 1983.
- [131] W. Deuschel, *Helv. Chim. Acta* 1951, **34**, 2403.
- [132] F. Ebel, W. Deuschel, *Chem. Ber.* 1956, **89**, 2794.
- [133] L. Chardonens, L. Salamin, *Helv. Chim. Acta* 1968, **51**, 1095.
- [134] J. Jacob, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Macromolecules* 2003, **37**, 8240.
- [135] 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.

- [136] P. Sonar, L. Oldridge, A. C. Grimsdale, K. Müllen, M. Surin, R. Lazzaroni, P. Leclère, J. Pinto, L.-L. Chua, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Synth. Met.* 2010, *160*, 468-474.
- [137] Y. W. Soon, T. M. Clarke, W. Zhang, T. Agostinelli, J. Kirkpatrick, C. Dyer-Smith, I. McCulloch, J. Nelson, J. R. Durrant, *Chemical Science* 2011, *2*, 1111-1120.
- [138] R. Singh, E. Giussani, M. M. Mróz, F. Di Fonzo, D. Fazzi, J. Cabanillas-González, L. Oldridge, N. Vaenas, A. G. Kontos, P. Falaras, A. C. Grimsdale, J. Jacob, K. Müllen, P. E. Keivanidis, *Org. Electron.* 2014, *15*, 1347-1361.
- [139] F. Laquai, P. E. Keivanidis, S. Balushev, J. Jacob, K. Müllen, G. Wegner, *Appl. Phys. Lett.* 2005, *87*, 261917.
- [140] C. Poriel, J.-J. Liang, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, N. Cocherel, A. M. Z. Slawin, D. Horhant, M. Virboul, G. Alcaraz, N. Audebrand, L. Vignau, N. Huby, G. Wantz, L. Hirsch, *Chem. Eur. J.* 2007, *13*, 10055-10069.
- [141] D. Thirion, C. Poriel, R. Métivier, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, O. Jeannin, *Chem. Eur. J.* 2011, *17*, 10272-10287.
- [142] M. Romain, S. Thiery, A. Shirinskaya, C. Declairieux, D. Tondelier, B. Geffroy, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, R. Métivier, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *54*, 1176-1180.
- [143] D. Thirion, J. I. Rault-Berthelot, L. Vignau, C. Poriel, *Org. Lett.* 2011, *13*, 4418-4421.
- [144] Z. Liu, J. Qiu, F. Wei, J. Wang, X. Liu, M. G. Helander, S. Rodney, Z. Wang, Z. Bian, Z. Lu, M. E. Thompson, C. Huang, *Chem. Mater.* 2014, *26*, 2368-2373.
- [145] H. Shahroosvand, L. Najafi, A. Sousaraei, E. Mohajerani, M. Janghour, *J. Mater. Chem. C* 2013, *1*, 6970-6980.
- [146] J.-L. Liao, Y. Chi, Y.-D. Su, H.-X. Huang, C.-H. Chang, S.-H. Liu, G.-H. Lee, P.-T. Chou, *J. Mater. Chem. C* 2014, *2*, 6269-6282.
- [147] Y. You, S. Y. Park, *Dalton Trans.* 2009, 1267-1282.
- [148] T. B. Fleetham, L. Huang, K. Klimes, J. Brooks, J. Li, *Chem. Mater.* 2016, *28*, 3276-3282.
- [149] G. Cheng, K. T. Chan, W.-P. To, C.-M. Che, *Adv. Mat.* 2014, *26*, 2540-2546.
- [150] Y. Kawamura, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Phys. Rev. Lett.* 2006, *96*, 017404.
- [151] T. Förster, *Annalen der Physik* 1948, *437*, 55-75.
- [152] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 1953, *21*, 836-850.
- [153] A. Chaskar, H. F. Chen, K. T. Wong, *Adv Mater* 2011, *23*, 3876-3895.
- [154] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 2003, *82*, 2422-2424.
- [155] S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 2003, *83*, 569-571.
- [156] K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *J. Appl. Phys.* 2004, *95*, 7798-7802.
- [157] Y. Tao, C. Yang, J. Qin, *Chem. Soc. Rev.* 2011, *40*, 2943-2970.
- [158] K. S. Yook, J. Y. Lee, *Adv. Mat.* 2012, *24*, 3169-3190.
- [159] Y. Tao, C. Yang, J. Qin, *Chem. Soc. Rev.* 2011, *40*, 2943-2970.
- [160] X. Yang, G. Zhou, W.-Y. Wong, *Chem. Soc. Rev.* 2015, *44*, 8484-8575.
- [161] K. Udagawa, H. Sasabe, C. Cai, J. Kido, *Adv. Mat.* 2014, *26*, 5062-5066.
- [162] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mat.* 2009, *21*, 4802-4806.
- [163] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat. Photon.* 2014, *8*, 326-332.
- [164] Q. Zhang, D. Tsang, H. Kuwabara, Y. Hatae, B. Li, T. Takahashi, S. Y. Lee, T. Yasuda, C. Adachi, *Adv. Mat.* 2015, *27*, 2096-2100.
- [165] S. Biswas, O. Shalev, M. Shtein, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2013, *4*, 289-317.

- [166] K. Peters, L. Wengeler, P. Scharfer, W. Schabel, *J. Coating. Tech. Res.* 2014, *11*, 75-81.
- [167] N. Bornemann, H. Sauer, E. Dörsam, *J. Imaging Sci. Technol.* 2011, *55*, 40201-40201-40201-40208.
- [168] F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, *93*, 394-412.
- [169] W. Ma, P. K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mat.* 2005, *17*, 274-277.
- [170] F. Huang, L. Hou, H. Wu, X. Wang, H. Shen, W. Cao, W. Yang, Y. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 9845-9853.
- [171] F. Huang, H. Wu, D. Wang, W. Yang, Y. Cao, *Chem. Mater.* 2004, *16*, 708-716.
- [172] S. Sax, G. Mauthner, T. Piok, S. Pradhan, U. Scherf, E. J. W. List, *Org. Electron.* 2007, *8*, 791-795.
- [173] S. Sax, N. Rugen-Penkalla, A. Neuhold, S. Schuh, E. Zojer, E. J. W. List, K. Müllen, *Adv. Mat.* 2010, *22*, 2087-2091.
- [174] F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chem. Soc. Rev.* 2010, *39*, 2500-2521.
- [175] S.-R. Tseng, S.-C. Lin, H.-F. Meng, H.-H. Liao, C.-H. Yeh, H.-C. Lai, S.-F. Horng, C.-S. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* 2006, *88*, 163501.
- [176] P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, A. B. Holmes, R. W. Jackson, A. Kraft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1992, 3225-3231.
- [177] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 8812-8813.
- [178] J. Liu, E. N. Kadnikova, Y. Liu, M. D. McGehee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 9486-9487.
- [179] M. Bjerring, J. S. Nielsen, N. C. Nielsen, F. C. Krebs, *Macromolecules* 2007, *40*, 6012-6013.
- [180] M. Kuhn, J. Ludwig, T. Marszalek, T. Adermann, W. Pisula, K. Müllen, A. Colmann, M. Hamburger, *Chem. Mater.* 2015, *27*, 2678-2686.
- [181] K. M. Schelkle, S. Becht, S. Faraji, M. Petzoldt, K. Müllen, T. Buckup, A. Dreuw, M. Motzkus, M. Hamburger, *Macromol. Rapid Comm.* 2015, *36*, 31-37.
- [182] K. M. Schelkle, M. Bender, K. Jeltsch, T. Buckup, K. Müllen, M. Hamburger, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *54*, 14545-14548.
- [183] B. Lim, J.-T. Hwang, J. Y. Kim, J. Ghim, D. Vak, Y.-Y. Noh, S.-H. Lee, K. Lee, A. J. Heeger, D.-Y. Kim, *Org. Lett.* 2006, *8*, 4703-4706.
- [184] B. Ma, F. Lauterwasser, L. Deng, C. S. Zonte, B. J. Kim, J. M. J. Fréchet, C. Borek, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* 2007, *19*, 4827-4832.
- [185] Y.-D. Zhang, R. D. Hreha, G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, S. R. Marder, *J. Mater. Chem.* 2002, *12*, 1703-1708.
- [186] A. Bacher, C. H. Erdelen, W. Paulus, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, P. Schuhmacher, *Macromolecules* 1999, *32*, 4551-4557.
- [187] 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.
- [188] L. D. Bozano, K. R. Carter, V. Y. Lee, R. D. Miller, R. DiPietro, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* 2003, *94*, 3061-3068.
- [189] Y.-J. Cheng, M. S. Liu, Y. Zhang, Y. Niu, F. Huang, J.-W. Ka, H.-L. Yip, Y. Tian, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* 2008, *20*, 413-422.
- [190] T. Saegusa, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 1972, *6*, 997-1026.
- [191] A. S. Pell, G. Pilcher, *Trans. Faraday Soc.* 1965, *61*, 71-77.
- [192] H. Sasaki, J. V. Crivello, *Journal of Macromolecular Science, Part A* 1992, *29*, 915-930.
- [193] Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1966, *4*, 2121-2135.
- [194] O. Nuyken, R. Böhner, C. Erdmann, *Macromol. Symp.* 1996, *107*, 125-138.

- [195] J. V. Crivello, J. L. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1989, *27*, 3951-3968.
- [196] J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, *37*, 4241-4254.
- [197] J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 1980, *18*, 2697-2714.
- [198] S. Feser, K. Meerholz, *Chem. Mater.* 2011, *23*, 5001-5005.
- [199] M. S. Bayerl, T. Braig, O. Nuyken, D. C. Müller, M. Groß, K. Meerholz, *Macromol. Rapid Comm.* 1999, *20*, 224-228.
- [200] P. Zacharias, M. C. Gather, M. Rojahn, O. Nuyken, K. Meerholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 4388-4392.
- [201] G. Liaptsis, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* 2013, *23*, 359-365.
- [202] T. Braig, D. C. Müller, M. Groß, K. Meerholz, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Comm.* 2000, *21*, 583-589.
- [203] S. Jungermann, N. Riegel, D. Müller, K. Meerholz, O. Nuyken, *Macromolecules* 2006, *39*, 8911-8919.
- [204] 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.
- [205] M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* 2007, *17*, 191-200.
- [206] G. Liaptsis, D. Hertel, K. Meerholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, *52*, 9563-9567.
- [207] Y.-J. Cheng, M.-H. Liao, H.-M. Shih, P.-I. Shih, C.-S. Hsu, *Macromolecules* 2011, *44*, 5968-5976.
- [208] G. A. Molander, A. R. Brown, *J. Org. Chem.* 2006, *71*, 9681-9686.
- [209] T. Wiesner, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, 2016.
- [210] L. Schnellbacher, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [211] S. H. Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, *Org. Lett.* 2001, *3*, 2005-2007.
- [212] N. Lardies, I. Romeo, E. Cerrada, M. Laguna, P. J. Skabara, *Dalton Trans.* 2007, *0*, 5329-5338.
- [213] M. E. Budén, V. A. Vaillard, S. E. Martin, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* 2009, *74*, 4490-4498.
- [214] 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.
- [215] Y. K. Chong, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, *105*, 7761-7762.
- [216] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, *90*, 1289-1295.
- [217] K. S. Khuong, W. H. Jones, W. A. Pryor, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 1265-1277.
- [218] A. C. Grimsdale, P. Leclère, R. Lazzaroni, J. D. MacKenzie, C. Murphy, S. Setayesh, C. Silva, R. H. Friend, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* 2002, *12*, 729-733.
- [219] D. Beljonne, G. Pourtois, Z. Shuai, E. Hennebicq, G. D. Scholes, J. L. Brédas, *Synth. Met.* 2003, *137*, 1369-1371.
- [220] G. Zeng, W.-L. Yu, S.-J. Chua, W. Huang, *Macromolecules* 2002, *35*, 6907-6914.
- [221] J. Jacob, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, M. Gaal, E. J. W. List, *Macromolecules* 2003, *36*, 8240-8245.
- [222] S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules* 2000, *33*, 2016-2020.
- [223] Y. Yao, J. M. Tour, *Macromolecules* 1999, *32*, 2455-2461.
- [224] A. Del Zotto, F. Amoroso, W. Baratta, P. Rigo, *Eur. J. Org. Chem.* 2009, *2009*, 110-116.
- [225] S. Merlet, M. Birau, Z. Y. Wang, *Org. Lett.* 2002, *4*, 2157-2159.
- [226] E. Cerrada, M. Laguna, N. Lardies, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, *2009*, 137-146.
- [227] M. M. Elmahdy, G. Floudas, L. Oldridge, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Chemphyschem* 2006, *7*, 1431-1441.
- [228] D. Vak, B. Lim, S.-H. Lee, D.-Y. Kim, *Org. Lett.* 2005, *7*, 4229-4232.

- [229] D. Marsitzky, J. C. Scott, J. P. Chen, V. Y. Lee, R. D. Miller, S. Setayesh, K. Müllen, *Adv. Mat.* 2001, *13*, 1096-1099.
- [230] H. Kim, N. Schulte, G. Zhou, K. Müllen, F. Laquai, *Adv. Mat.* 2011, *23*, 894-897.
- [231] E. Jeong, S. H. Kim, I. H. Jung, Y. Xia, K. Lee, H. Suh, H.-K. Shim, H. Y. Woo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2009, *47*, 3467-3479.
- [232] M. Hempe, *Master-Thesis*, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [233] D. Horhant, J.-J. Liang, M. Virboul, C. Poriel, G. Alcaraz, J. Rault-Berthelot, *Org. Lett.* 2006, *8*, 257-260.
- [234] H. S. M. Kodomari, S. Yoshitomi, *J. Org. Chem.* 1988, *53*, 2093.
- [235] M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, *Macromolecules* 1995, *28*, 4577-4582.
- [236] Y. Wu, H. R. Wu, M. L. Wang, M. Lu, Q. L. Song, X. M. Ding, X. Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.* 2007, *90*, 154105.
- [237] P. Sonar, A. C. Grimsdale, M. Heeney, M. Shkunov, I. McCulloch, K. Müllen, *Synth. Met.* 2007, *157*, 872-875.
- [238] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mat.* 2011, *23*, 2367-2371.
- [239] J.-D. You, S.-R. Tseng, H.-F. Meng, F.-W. Yen, I. F. Lin, S.-F. Horng, *Org. Electron.* 2009, *10*, 1610-1614.
- [240] S. Gamerith, H.-G. Nothofer, U. Scherf, E. J. W. List, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004, *43*, L891.
- [241] W. Zhang, J. Smith, R. Hamilton, M. Heeney, J. Kirkpatrick, K. Song, S. E. Watkins, T. Anthopoulos, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 10814-10815.
- [242] T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. C. Müller, K. Meerholz, A. Yasuda, D. Neher, *Adv. Mat.* 2001, *13*, 565-570.
- [243] S.-R. Tseng, S.-Y. Li, H.-F. Meng, Y.-H. Yu, C.-M. Yang, H.-H. Liao, S.-F. Horng, C.-S. Hsu, *Org. Electron.* 2008, *9*, 279-284.
- [244] L.-P. Lu, D. Kabra, K. Johnson, R. H. Friend, *Adv. Funct. Mater.* 2012, *22*, 144-150.
- [245] H. H. Fan, L. Guo, K. F. Li, M. S. Wong, K. W. Cheah, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 7297-7300.
- [246] S.-Y. Ku, L.-C. Chi, W.-Y. Hung, S.-W. Yang, T.-C. Tsai, K.-T. Wong, Y.-H. Chen, C.-I. Wu, *J. Mater. Chem.* 2009, *19*, 773-780.
- [247] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 2768-2813.
- [248] R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Chem. Rev.* 2011, *111*, 1417-1492.
- [249] K.-T. Wong, S.-Y. Ku, Y.-M. Cheng, X.-Y. Lin, Y.-Y. Hung, S.-C. Pu, P.-T. Chou, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Org. Chem.* 2005, *71*, 456-465.
- [250] L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* 1991, *56*, 1445-1453.
- [251] S. Huo, *Org. Lett.* 2003, *5*, 423-425.
- [252] G. Barbe, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *130*, 18-19.
- [253] M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* 2006, *12*, 4749-4755.
- [254] S. D. Dreher, S.-E. Lim, D. L. Sandrock, G. A. Molander, *J. Org. Chem.* 2009, *74*, 3626-3631.
- [255] W. F. Bailey, R. P. Gagnier, J. J. Patricia, *J. Org. Chem.* 1984, *49*, 2098-2107.
- [256] Z. H. Li, M. S. Wong, Y. Tao, J. Lu, *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 3285-3293.
- [257] B. Kobin, F. Bianchi, S. Halm, J. Leistner, S. Blumstengel, F. Henneberger, S. Hecht, *Adv. Funct. Mater.* 2014, *24*, 7717-7727.
- [258] D. Müller, M. Gross, K. Meerholz, T. Braig, M. S. Bayerl, F. Bielefeldt, O. Nuyken, *Synth. Met.* 2000, *111-112*, 31-34.
- [259] E. Bacher, M. Bayerl, P. Rudati, N. Reckefuss, C. D. Müller, K. Meerholz, O. Nuyken, *Macromolecules* 2005, *38*, 1640-1647.



- [260] J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.* 1986, *26*, 1429-1433.
- [261] D. Jansch, C. Li, L. Chen, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *54*, 2285-2289.
- [262] C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. MacKenzie, C. Silva, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 437-443.
- [263] P. Herguth, X. Jiang, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *Macromolecules* 2002, *35*, 6094-6100.
- [264] Q. Hou, Y. Xu, W. Yang, M. Yuan, J. Peng, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* 2002, *12*, 2887-2892.
- [265] C.-Y. Chuang, P.-I. Shih, C.-H. Chien, F.-I. Wu, C.-F. Shu, *Macromolecules* 2007, *40*, 247-252.
- [266] H. A. Al Attar, A. P. Monkman, M. Tavasli, S. Bettington, M. R. Bryce, *Appl. Phys. Lett.* 2005, *86*, 121101.
- [267] M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, *Adv. Mat.* 2011, *23*, 233-248.
- [268] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, M. Velusamy, Y. T. Tao, C. H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.* 2004, *14*, 83-90.
- [269] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, H. Brisset, S. Akoudad, J. Roncali, *Chem. Comm.* 2000, 939-940.
- [270] P. Sonar, S. P. Singh, P. Leclere, M. Surin, R. Lazzaroni, T. T. Lin, A. Dodabalapur, A. Sellinger, *J. Mater. Chem.* 2009, *19*, 3228-3237.
- [271] N. J. Findlay, B. Breig, C. Forbes, A. R. Inigo, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, *J. Mater. Chem. C* 2016, *4*, 3774-3780.
- [272] Y. Ooyama, G. Ito, K. Kushimoto, K. Komaguchi, I. Imae, Y. Harima, *Org. Biomol. Chem.* 2010, *8*, 2756-2770.
- [273] A. L. Fisher, K. E. Linton, K. T. Kamtekar, C. Pearson, M. R. Bryce, M. C. Petty, *Chem. Mater.* 2011, *23*, 1640-1642.
- [274] M. Romain, D. Tondelier, B. Geffroy, O. Jeannin, E. Jacques, J. Rault-Berthelot, C. Poriol, *Chem. Eur. J.* 2015, *21*, 9426-9439.
- [275] B. Liégault, D. Lapointe, L. Caron, A. Vlassova, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* 2009, *74*, 1826-1834.
- [276] S. Rousseaux, S. I. Gorelsky, B. K. W. Chung, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 10692-10705.
- [277] N. E. Ihanainen, E. T. T. Kumpulainen, A. M. P. Koskinen, *Eur. J. Org. Chem.* 2015, *2015*, 3226-3229.
- [278] D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* 2010, *39*, 1118-1126.
- [279] J. Zhang, T. C. Parker, W. Chen, L. Williams, V. N. Khrustalev, E. V. Jucov, S. Barlow, T. V. Timofeeva, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* 2016, *81*, 360-370.
- [280] K. Rajesh, M. Somasundaram, R. Saiganesh, K. K. Balasubramanian, *J. Org. Chem.* 2007, *72*, 5867-5869.
- [281] H.-M. Shih, R.-C. Wu, P.-I. Shih, C.-L. Wang, C.-S. Hsu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2012, *50*, 696-710.
- [282] S. Admassie, O. Inganäs, W. Mammo, E. Perzon, M. R. Andersson, *Synth. Met.* 2006, *156*, 614-623.
- [283] C. Reichardt, *Chem. Rev.* 1994, *94*, 2319-2358.
- [284] K. D. Theriault, C. Radford, M. Parvez, B. Heyne, T. C. Sutherland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, *17*, 20903-20911.
- [285] L. Yao, S. Zhang, R. Wang, W. Li, F. Shen, B. Yang, Y. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, *53*, 2119-2123.
- [286] J. V. Caspar, E. M. Kober, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, *104*, 630-632.
- [287] C. L. Chiang, S. M. Tseng, C. T. Chen, C. P. Hsu, C. F. Shu, *Adv. Funct. Mater.* 2008, *18*, 248-257.
- [288] E. Lippert, *Z Naturforsch* 1955, *10*, 541.

- [289] M. Connolly, *J. Appl. Crystallogr.* 1983, *16*, 548-558.
- [290] F. B. Dias, S. Pollock, G. Hedley, L.-O. Pålsson, A. Monkman, I. I. Perepichka, I. F. Perepichka, M. Tavasli, M. R. Bryce, *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 19329-19339.
- [291] A. J. Nunn, J. T. Ralph, *J. Chem. Soc.* 1965, 6769-6777.
- [292] A. Kimyonok, E. Tekin, G. Haykır, F. Turksoy, *J. Lumin.* 2014, *146*, 186-192.
- [293] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* 2001, *79*, 2133-2135.
- [294] R. Czerwieńiec, H. Yersin, *Inorg. Chem.* 2015, *54*, 4322-4327.
- [295] Gneu, M. J. Leitzl, L. H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* 2015, *44*, 8506-8520.
- [296] J. Ye, Z. Chen, M.-K. Fung, C. Zheng, X. Ou, X. Zhang, Y. Yuan, C.-S. Lee, *Chem. Mater.* 2013, *25*, 2630-2637.
- [297] A. Bravo, B. Dordi, F. Fontana, F. Minisci, *J. Org. Chem.* 2001, *66*, 3232-3234.
- [298] A. Shaabani, A. Rahmati, M. Sharifi, M. J. Rad, B. Aghaaliakbari, E. Farhangi, G. D. Lee, *Monatsh. Chem.* 2007, *138*, 649-651.
- [299] Q. Zhang, H. Kuwabara, W. J. Potscavage, S. Huang, Y. Hatae, T. Shibata, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 18070-18081.
- [300] S. N. Bagriantsev, K.-H. Ang, A. Gallardo-Godoy, K. A. Clark, M. R. Arkin, A. R. Renslo, D. L. Minor, *ACS Chemical Biology* 2013, *8*, 1841-1851.
- [301] Q. Zhang, T. Komino, S. Huang, S. Matsunami, K. Goushi, C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* 2012, *22*, 2327-2336.
- [302] J. Li, D. Ding, Y. Tao, Y. Wei, R. Chen, L. Xie, W. Huang, H. Xu, *Adv. Mat.* 2016, *28*, 3122-3130.
- [303] V. Jankus, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* 2011, *21*, 3350-3356.
- [304] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* 1978, *43*, 188.
- [305] V. K. Hugo. E. Gottlieb, and Abraham Nudelman, *J. Org. Chem.* 1997, *62*, 7512.
- [306] K. West, C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *Org. Biomol. Chem.* 2008, *6*, 1934-1937.
- [307] M. D. Hossain, J. Oyamada, T. Kitamura, *Synthesis* 2008, *2008*, 690-692.
- [308] K.-T. Wong, L.-C. Chi, S.-C. Huang, Y.-L. Liao, Y.-H. Liu, Y. Wang, *Org. Lett.* 2006, *8*, 5029-5032.
- [309] D. T. Chase, A. G. Fix, B. D. Rose, C. D. Weber, S. Nobusue, C. E. Stockwell, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, *50*, 11103-11106.
- [310] Y. Park, J.-H. Lee, D. H. Jung, S.-H. Liu, Y.-H. Lin, L.-Y. Chen, C.-C. Wu, J. Park, *J. Mater. Chem.* 2010, *20*, 5930-5936.
- [311] Q. Tan, L. Wang, L. Ma, H. Yu, Q. Liu, A. Xiao, *Macromolecules* 2009, *42*, 4500-4510.
- [312] D. Horhant, J.-J. Liang, M. Virboul, C. Poriel, G. Alcaraz, J. Rault-Berthelot, *Org. Lett.* 2006, *8*, 257.
- [313] Q. Zheng, B. J. Jung, J. Sun, H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 5394-5404.
- [314] G. Barbe, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 18-19.
- [315] N. Zhou, L. Wang, D. W. Thompson, Y. Zhao, *Org. Lett.* 2008, *10*, 3001-3004.
- [316] C. Lavanya Devi, K. Yesudas, N. S. Makarov, V. Jayathirtha Rao, K. Bhanuprakash, J. W. Perry, *J. Mater. Chem. C* 2015, *3*, 3730-3744.
- [317] S. Huang, P. K. Upputuri, H. Liu, M. Pramanik, M. Wang, *Journal of Materials Chemistry B* 2016, *4*, 1696-1703.
- [318] Q. Zheng, B. J. Jung, J. Sun, H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 5394-5404.
- [319] P. Anant, N. T. Lucas, J. Jacob, *Org. Lett.* 2008, *10*, 5533-5536.
- [320] J. Zhao, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* 2007, *72*, 583-588.



# 8. Anhang

## 8.1. Röntgenstrukturanalyse

### 8.1.1. 6,6',12,12'-Tetramethyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 161a

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1331.

|                                   |                                                       |                                                                  |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Identification code               | 1331 (MAH-406)                                        |                                                                  |
| Empirical formula                 | C <sub>24</sub> H <sub>22</sub>                       |                                                                  |
| Formula weight                    | 310.41                                                |                                                                  |
| Temperature                       | 293(2) K                                              |                                                                  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                             |                                                                  |
| Crystal system                    | Orthorhombic                                          |                                                                  |
| Space group                       | Pbca                                                  |                                                                  |
| Unit cell dimensions              | a = 6.7189(8) Å<br>b = 13.926(1) Å<br>c = 19.061(2) Å | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 90^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                            | 1783.5(3) Å <sup>3</sup>                              |                                                                  |
| Z                                 | 4                                                     |                                                                  |
| Density (calculated)              | 1.156 Mg/m <sup>3</sup>                               |                                                                  |
| Absorption coefficient            | 0.065 mm <sup>-1</sup>                                |                                                                  |
| F(000)                            | 664                                                   |                                                                  |
| Crystal size                      | 0.480 x 0.360 x 0.060 mm <sup>3</sup>                 |                                                                  |
| Theta range for data collection   | 2.925 to 25.184°                                      |                                                                  |
| Index ranges                      | -8 < h <= 7, -12 <= k <= 16, -18 <= l <= 22           |                                                                  |
| Reflections collected             | 5347                                                  |                                                                  |
| Independent reflections           | 1600 [R(int) = 0.0289]                                |                                                                  |
| Completeness to theta = 25.242°   | 99.1 %                                                |                                                                  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                       |                                                                  |
| Max. and min. transmission        | 0.996 and 0.969                                       |                                                                  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>           |                                                                  |
| Data / restraints / parameters    | 1600 / 0 / 109                                        |                                                                  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.320                                                 |                                                                  |
| Final R indices [I > 2sigma(I)]   | R1 = 0.0691, wR2 = 0.1233                             |                                                                  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1030, wR2 = 0.1371                             |                                                                  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.156 and -0.156 e.Å <sup>-3</sup>                    |                                                                  |

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 1331. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

|       | x        | y       | z       | U(eq) |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| C(1)  | 535(4)   | -864(2) | 5299(1) | 38(1) |
| C(2)  | 1523(4)  | -570(2) | 4694(1) | 41(1) |
| C(3)  | 965(4)   | 300(2)  | 4397(1) | 37(1) |
| C(4)  | 1780(4)  | 775(2)  | 3739(1) | 42(1) |
| C(5)  | 549(4)   | 1693(2) | 3713(1) | 43(1) |
| C(6)  | 599(5)   | 2431(2) | 3228(2) | 58(1) |
| C(7)  | -659(5)  | 3210(2) | 3317(2) | 63(1) |
| C(8)  | -1940(5) | 3263(2) | 3879(2) | 61(1) |
| C(9)  | -2016(4) | 2525(2) | 4364(2) | 51(1) |
| C(10) | -777(4)  | 1737(2) | 4278(1) | 39(1) |
| C(11) | 4013(4)  | 995(2)  | 3811(2) | 62(1) |
| C(12) | 1408(5)  | 152(2)  | 3092(1) | 59(1) |

## 8.1.2.6,6',12,12'-Tetrabutyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 161b

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1327.

|                                   |                                             |                |
|-----------------------------------|---------------------------------------------|----------------|
| Identification code               | 1327 (MAH-371)                              |                |
| Empirical formula                 | C <sub>36</sub> H <sub>46</sub>             |                |
| Formula weight                    | 478.73                                      |                |
| Temperature                       | 293(2) K                                    |                |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                   |                |
| Crystal system                    | Triclinic                                   |                |
| Space group                       | P-1                                         |                |
| Unit cell dimensions              | a = 9.350(3) Å                              | α = 109.98(3)° |
|                                   | b = 13.930(4) Å                             | β = 91.28(2)°  |
|                                   | c = 19.084(4) Å                             | γ = 98.95(2)°  |
| Volume                            | 2299.9(12) Å <sup>3</sup>                   |                |
| Z                                 | 3                                           |                |
| Density (calculated)              | 1.037 Mg/m <sup>3</sup>                     |                |
| Absorption coefficient            | 0.058 mm <sup>-1</sup>                      |                |
| F(000)                            | 786                                         |                |
| Crystal size                      | 0.360 x 0.320 x 0.120 mm <sup>3</sup>       |                |
| Theta range for data collection   | 2.570 to 25.183°                            |                |
| Index ranges                      | -11 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22     |                |
| Reflections collected             | 14076                                       |                |
| Independent reflections           | 7983 [R(int) = 0.0328]                      |                |
| Completeness to theta = 25.242°   | 95.8 %                                      |                |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents             |                |
| Max. and min. transmission        | 0.993 and 0.980                             |                |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |                |
| Data / restraints / parameters    | 7983 / 13 / 493                             |                |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.859                                       |                |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0769, wR2 = 0.1227                   |                |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1536, wR2 = 0.1582                   |                |
| Largest diff. peak and hole       | 0.253 and -0.204 e.Å <sup>-3</sup>          |                |

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 1327. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

|       | x        | y        | z       | U(eq)  |
|-------|----------|----------|---------|--------|
| C(1)  | 6325(3)  | 1482(3)  | 5112(2) | 43(1)  |
| C(2)  | 6644(4)  | 663(3)   | 5317(2) | 54(1)  |
| C(3)  | 6531(4)  | 707(3)   | 6043(2) | 65(1)  |
| C(4)  | 6088(5)  | 1545(4)  | 6560(2) | 72(1)  |
| C(5)  | 5775(4)  | 2366(3)  | 6363(2) | 63(1)  |
| C(6)  | 5899(4)  | 2335(3)  | 5641(2) | 48(1)  |
| C(7)  | 5606(4)  | 3133(3)  | 5297(2) | 46(1)  |
| C(8)  | 5944(3)  | 2615(2)  | 4496(2) | 40(1)  |
| C(9)  | 5897(3)  | 2969(2)  | 3907(2) | 42(1)  |
| C(10) | 6223(3)  | 2350(2)  | 3214(2) | 38(1)  |
| C(11) | 6280(3)  | 2519(3)  | 2503(2) | 43(1)  |
| C(12) | 6003(4)  | 3352(3)  | 2304(2) | 57(1)  |
| C(13) | 6129(5)  | 3305(3)  | 1576(2) | 71(1)  |
| C(14) | 6523(5)  | 2457(4)  | 1054(2) | 72(1)  |
| C(15) | 6802(4)  | 1625(3)  | 1250(2) | 62(1)  |
| C(16) | 6682(4)  | 1660(3)  | 1972(2) | 46(1)  |
| C(17) | 6922(4)  | 847(3)   | 2312(2) | 47(1)  |
| C(18) | 6586(3)  | 1369(3)  | 3114(2) | 40(1)  |
| C(19) | 6641(3)  | 1008(3)  | 3701(2) | 43(1)  |
| C(20) | 6328(3)  | 1640(2)  | 4396(2) | 38(1)  |
| C(21) | 3993(4)  | 3273(3)  | 5329(2) | 59(1)  |
| C(22) | 2909(4)  | 2268(3)  | 5017(3) | 71(1)  |
| C(23) | 1341(5)  | 2388(4)  | 5022(3) | 95(2)  |
| C(24) | 309(5)   | 1363(5)  | 4736(4) | 133(2) |
| C(25) | 6597(4)  | 4195(3)  | 5676(2) | 58(1)  |
| C(26) | 8214(4)  | 4175(3)  | 5709(2) | 63(1)  |
| C(27) | 9131(5)  | 5246(3)  | 6092(2) | 82(1)  |
| C(28) | 10745(6) | 5237(4)  | 6164(3) | 109(2) |
| C(29) | 8513(4)  | 665(3)   | 2282(2) | 60(1)  |
| C(30) | 9666(4)  | 1620(3)  | 2633(2) | 64(1)  |
| C(31) | 11184(4) | 1345(4)  | 2592(3) | 90(2)  |
| C(32) | 12360(5) | 2270(5)  | 2901(3) | 114(2) |
| C(33) | 5918(4)  | -203(3)  | 1916(2) | 59(1)  |
| C(34) | 4310(4)  | -196(3)  | 1837(2) | 71(1)  |
| C(35) | 3481(6)  | -1252(4) | 1335(3) | 108(2) |
| C(36) | 1967(7)  | -1308(5) | 1126(4) | 147(3) |
| C(37) | 2883(5)  | 5631(3)  | 681(2)  | 61(1)  |
| C(38) | 4208(5)  | 6065(3)  | 519(3)  | 76(1)  |
| C(39) | 5417(6)  | 6256(4)  | 1014(3) | 91(2)  |
| C(40) | 5288(6)  | 6002(4)  | 1648(3) | 94(2)  |
| C(41) | 3973(6)  | 5551(4)  | 1808(2) | 81(1)  |
| C(42) | 2746(5)  | 5372(3)  | 1325(2) | 64(1)  |
| C(43) | 1206(5)  | 4879(3)  | 1369(2) | 64(1)  |
| C(44) | 454(5)   | 4901(3)  | 660(2)  | 59(1)  |
| C(45) | -991(5)  | 4562(3)  | 400(2)  | 62(1)  |
| C(46) | 1444(4)  | 5345(3)  | 266(2)  | 57(1)  |
| C(47) | 1119(6)  | 3754(3)  | 1356(2) | 79(1)  |
| C(48) | 1727(6)  | 3021(3)  | 688(2)  | 89(2)  |
| C(49) | 1576(8)  | 1930(4)  | 698(3)  | 129(2) |
| C(50) | 2111(9)  | 1211(5)  | 38(4)   | 173(3) |
| C(51) | 528(5)   | 5513(3)  | 2072(2) | 72(1)  |
| C(52) | 378(5)   | 6608(3)  | 2135(2) | 77(1)  |
| C(53) | -313(6)  | 7168(4)  | 2830(3) | 95(2)  |
| C(54) | -634(7)  | 8211(4)  | 2869(3) | 138(2) |

## 8.1.3.6,6',12,12'-Tetrahexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-b]fluoren 161c

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1329.

|                                   |                                                      |                                                                                      |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Identification code               | 1329 (MAH-410)                                       |                                                                                      |
| Empirical formula                 | C44 H62                                              |                                                                                      |
| Formula weight                    | 590.93                                               |                                                                                      |
| Temperature                       | 293(2) K                                             |                                                                                      |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                            |                                                                                      |
| Crystal system                    | Triclinic                                            |                                                                                      |
| Space group                       | P-1                                                  |                                                                                      |
| Unit cell dimensions              | a = 8.453(1) Å<br>b = 10.868(1) Å<br>c = 11.903(2) Å | $\alpha = 92.85(1)^\circ$<br>$\beta = 108.07(1)^\circ$<br>$\gamma = 104.44(1)^\circ$ |
| Volume                            | 997.1(2) Å <sup>3</sup>                              |                                                                                      |
| Z                                 | 1                                                    |                                                                                      |
| Density (calculated)              | 0.984 Mg/m <sup>3</sup>                              |                                                                                      |
| Absorption coefficient            | 0.055 mm <sup>-1</sup>                               |                                                                                      |
| F(000)                            | 326                                                  |                                                                                      |
| Crystal size                      | 0.500 x 0.240 x 0.160 mm <sup>3</sup>                |                                                                                      |
| Theta range for data collection   | 2.639 to 25.186°                                     |                                                                                      |
| Index ranges                      | -9 <= h <= 10, -12 <= k <= 12, -14 <= l <= 14        |                                                                                      |
| Reflections collected             | 6087                                                 |                                                                                      |
| Independent reflections           | 3545 [R(int) = 0.0171]                               |                                                                                      |
| Completeness to theta = 25.242°   | 98.3 %                                               |                                                                                      |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                      |                                                                                      |
| Max. and min. transmission        | 0.991 and 0.973                                      |                                                                                      |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>          |                                                                                      |
| Data / restraints / parameters    | 3545 / 0 / 201                                       |                                                                                      |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.113                                                |                                                                                      |
| Final R indices [I >= 2sigma(I)]  | R1 = 0.0608, wR2 = 0.1356                            |                                                                                      |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0965, wR2 = 0.1579                            |                                                                                      |
| Largest diff. peak and hole       | 0.161 and -0.140 e.Å <sup>-3</sup>                   |                                                                                      |

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 1329. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

|       | x        | y        | z        | U(eq)  |
|-------|----------|----------|----------|--------|
| C(1)  | 5827(3)  | 1246(2)  | 4861(2)  | 37(1)  |
| C(2)  | 4038(3)  | 844(2)   | 4446(2)  | 40(1)  |
| C(3)  | 3213(2)  | -412(2)  | 4584(2)  | 37(1)  |
| C(4)  | 1365(2)  | -1107(2) | 4233(2)  | 40(1)  |
| C(5)  | -97(3)   | -722(2)  | 3663(2)  | 50(1)  |
| C(6)  | -1716(3) | -1579(2) | 3462(2)  | 62(1)  |
| C(7)  | -1867(3) | -2796(3) | 3813(3)  | 71(1)  |
| C(8)  | -417(3)  | -3189(2) | 4373(2)  | 62(1)  |
| C(9)  | 1207(3)  | -2346(2) | 4584(2)  | 45(1)  |
| C(10) | 7023(3)  | 2549(2)  | 4798(2)  | 42(1)  |
| C(11) | 6785(3)  | 2782(2)  | 3494(2)  | 52(1)  |
| C(12) | 7192(4)  | 1799(2)  | 2747(2)  | 66(1)  |
| C(13) | 7010(4)  | 2076(3)  | 1489(2)  | 76(1)  |
| C(14) | 7554(4)  | 1154(3)  | 779(2)   | 84(1)  |
| C(15) | 7331(5)  | 1392(4)  | -485(3)  | 106(1) |
| C(16) | 7900(6)  | 489(4)   | -1177(3) | 135(2) |
| C(17) | 6736(3)  | 3709(2)  | 5458(2)  | 50(1)  |
| C(18) | 7034(3)  | 3706(2)  | 6776(2)  | 59(1)  |
| C(19) | 7012(4)  | 4981(3)  | 7385(2)  | 73(1)  |
| C(20) | 7320(4)  | 5047(3)  | 8697(3)  | 94(1)  |
| C(21) | 7321(6)  | 6312(4)  | 9294(3)  | 129(2) |
| C(22) | 7652(6)  | 6361(5)  | 10607(4) | 167(2) |

## 8.1.4.6,6',12,12'-Tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 161d

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1330.

|                                   |                                             |               |
|-----------------------------------|---------------------------------------------|---------------|
| Identification code               | 1330 (MAH-379)                              |               |
| Empirical formula                 | C <sub>52</sub> H <sub>78</sub>             |               |
| Formula weight                    | 703.14                                      |               |
| Temperature                       | 293(2) K                                    |               |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                   |               |
| Crystal system                    | Triclinic                                   |               |
| Space group                       | P-1                                         |               |
| Unit cell dimensions              | a = 8.502(1) Å                              | α = 82.38(2)° |
|                                   | b = 10.722(2) Å                             | β = 73.88(2)° |
|                                   | c = 14.069(2) Å                             | γ = 75.30(2)° |
| Volume                            | 1189.1(4) Å <sup>3</sup>                    |               |
| Z                                 | 1                                           |               |
| Density (calculated)              | 0.982 Mg/m <sup>3</sup>                     |               |
| Absorption coefficient            | 0.054 mm <sup>-1</sup>                      |               |
| F(000)                            | 390                                         |               |
| Crystal size                      | 0.360 x 0.080 x 0.040 mm <sup>3</sup>       |               |
| Theta range for data collection   | 2.560 to 25.184°                            |               |
| Index ranges                      | -10 < h <= 7, -12 < k <= 12, -16 < l <= 15  |               |
| Reflections collected             | 7498                                        |               |
| Independent reflections           | 4106 [R(int) = 0.0474]                      |               |
| Completeness to theta = 25.242°   | 95.4 %                                      |               |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents             |               |
| Max. and min. transmission        | 0.998 and 0.981                             |               |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |               |
| Data / restraints / parameters    | 4106 / 0 / 237                              |               |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.273                                       |               |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.1538, wR2 = 0.2016                   |               |
| R indices (all data)              | R1 = 0.2632, wR2 = 0.2368                   |               |
| Largest diff. peak and hole       | 0.234 and -0.218 e.Å <sup>-3</sup>          |               |

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 1330. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

|       | x         | y         | z        | U(eq)  |
|-------|-----------|-----------|----------|--------|
| C(1)  | 5487(7)   | 5888(5)   | 456(4)   | 38(1)  |
| C(2)  | 4057(7)   | 6252(5)   | 121(4)   | 36(1)  |
| C(3)  | 3568(7)   | 5381(5)   | -344(4)  | 37(1)  |
| C(4)  | 2009(7)   | 6046(5)   | -631(4)  | 41(2)  |
| C(5)  | 1026(7)   | 5625(6)   | -1099(4) | 49(2)  |
| C(6)  | -416(8)   | 6462(7)   | -1274(5) | 60(2)  |
| C(7)  | -881(8)   | 7703(7)   | -977(6)  | 72(2)  |
| C(8)  | 105(8)    | 8141(6)   | -520(5)  | 65(2)  |
| C(9)  | 1539(7)   | 7317(5)   | -337(4)  | 44(2)  |
| C(10) | 2798(7)   | 7566(5)   | 166(4)   | 44(2)  |
| C(11) | 3641(7)   | 8672(5)   | -380(5)  | 50(2)  |
| C(12) | 4450(8)   | 8548(6)   | -1476(5) | 62(2)  |
| C(13) | 5004(9)   | 9771(6)   | -1998(5) | 70(2)  |
| C(14) | 5788(11)  | 9695(8)   | -3091(6) | 92(3)  |
| C(15) | 6350(12)  | 10884(8)  | -3618(6) | 98(3)  |
| C(16) | 7153(12)  | 10748(9)  | -4725(6) | 111(3) |
| C(17) | 7843(14)  | 11824(10) | -5248(7) | 135(4) |
| C(18) | 8635(14)  | 11675(11) | -6341(7) | 162(5) |
| C(19) | 1935(8)   | 7896(6)   | 1262(4)  | 52(2)  |
| C(20) | 921(9)    | 6959(6)   | 1877(5)  | 65(2)  |
| C(21) | 48(9)     | 7333(7)   | 2929(5)  | 74(2)  |
| C(22) | -1031(10) | 6429(8)   | 3525(5)  | 85(2)  |
| C(23) | -1830(10) | 6728(8)   | 4597(6)  | 91(3)  |
| C(24) | -2877(10) | 5802(8)   | 5183(6)  | 91(3)  |
| C(25) | -3621(12) | 6051(9)   | 6252(6)  | 107(3) |
| C(26) | -4714(12) | 5150(10)  | 6818(6)  | 129(4) |

## 8.1.5. 6,6',12,12'-Tetra(4-*tert*-butylphenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 162a

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1336.

|                                   |                                             |                            |
|-----------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|
| Identification code               | 1336 (MAH-474)                              |                            |
| Empirical formula                 | C70 H62                                     |                            |
| Formula weight                    | 903.19                                      |                            |
| Temperature                       | 293(2) K                                    |                            |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                   |                            |
| Crystal system                    | Triclinic                                   |                            |
| Space group                       | P-1                                         |                            |
| Unit cell dimensions              | a = 11.660(4) Å                             | $\alpha = 102.39(2)^\circ$ |
|                                   | b = 11.794(3) Å                             | $\beta = 115.41(3)^\circ$  |
|                                   | c = 11.944(3) Å                             | $\gamma = 107.53(3)^\circ$ |
| Volume                            | 1297.1(7) Å <sup>3</sup>                    |                            |
| Z                                 | 1                                           |                            |
| Density (calculated)              | 1.156 Mg/m <sup>3</sup>                     |                            |
| Absorption coefficient            | 0.065 mm <sup>-1</sup>                      |                            |
| F(000)                            | 482                                         |                            |
| Crystal size                      | 0.200 x 0.120 x 0.060 mm <sup>3</sup>       |                            |
| Theta range for data collection   | 2.941 to 25.349°                            |                            |
| Index ranges                      | -14 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14    |                            |
| Reflections collected             | 8235                                        |                            |
| Independent reflections           | 4703 [R(int) = 0.0584]                      |                            |
| Completeness to theta = 25.242°   | 99.3 %                                      |                            |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents             |                            |
| Max. and min. transmission        | 0.996 and 0.987                             |                            |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |                            |
| Data / restraints / parameters    | 4703 / 112 / 385                            |                            |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.037                                       |                            |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.1147, wR2 = 0.2738                   |                            |
| R indices (all data)              | R1 = 0.2161, wR2 = 0.3353                   |                            |
| Largest diff. peak and hole       | 0.534 and -0.464 e.Å <sup>-3</sup>          |                            |

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 1336. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

|        | x         | y         | z        | U(eq)   |
|--------|-----------|-----------|----------|---------|
| C(1)   | -1978(5)  | 3544(5)   | 2203(5)  | 34(1)   |
| C(2)   | -3235(6)  | 2420(5)   | 1397(5)  | 46(1)   |
| C(3)   | -3904(7)  | 2002(6)   | 13(6)    | 55(2)   |
| C(4)   | -3336(7)  | 2708(6)   | -565(6)  | 58(2)   |
| C(5)   | -2096(6)  | 3837(6)   | 230(5)   | 48(1)   |
| C(6)   | -1403(5)  | 4252(5)   | 1619(5)  | 38(1)   |
| C(7)   | 9(5)      | 5432(5)   | 2695(5)  | 36(1)   |
| C(8)   | 126(5)    | 5305(5)   | 3992(5)  | 34(1)   |
| C(9)   | -1039(5)  | 4203(5)   | 3674(5)  | 33(1)   |
| C(10)  | 1173(6)   | 6105(5)   | 5314(5)  | 38(1)   |
| C(11)  | 1266(5)   | 5324(5)   | 2638(5)  | 36(1)   |
| C(12)  | 1166(6)   | 4164(5)   | 1965(5)  | 45(1)   |
| C(13)  | 2335(7)   | 4070(6)   | 2014(6)  | 54(2)   |
| C(14)  | 3652(6)   | 5111(6)   | 2726(6)  | 51(2)   |
| C(15)  | 3736(6)   | 6270(6)   | 3380(6)  | 52(2)   |
| C(16)  | 2585(6)   | 6391(5)   | 3350(5)  | 44(1)   |
| C(17)  | -110(5)   | 6672(5)   | 2588(5)  | 39(1)   |
| C(18)  | -601(7)   | 7275(6)   | 3268(6)  | 54(2)   |
| C(19)  | -823(7)   | 8321(6)   | 3091(7)  | 61(2)   |
| C(20)  | -544(6)   | 8834(5)   | 2263(6)  | 51(2)   |
| C(21)  | -35(7)    | 8222(6)   | 1593(6)  | 53(2)   |
| C(22)  | 179(6)    | 7176(6)   | 1752(6)  | 51(2)   |
| C(23)  | 4911(7)   | 4935(8)   | 2748(7)  | 73(2)   |
| C(24)  | 4900(20)  | 4890(20)  | 1486(15) | 105(6)  |
| C(24') | 4400(30)  | 4310(30)  | 1241(18) | 67(9)   |
| C(25)  | 6342(11)  | 6016(15)  | 4024(16) | 103(6)  |
| C(25') | 6100(40)  | 6320(20)  | 3200(50) | 107(9)  |
| C(26)  | 4895(16)  | 3685(14)  | 2958(17) | 83(4)   |
| C(26') | 5390(50)  | 4180(40)  | 3560(40) | 116(16) |
| C(27)  | -779(8)   | 10005(6)  | 2089(7)  | 75(2)   |
| C(28)  | -1583(17) | 10341(14) | 2721(14) | 97(4)   |
| C(28') | -450(50)  | 11010(30) | 3300(30) | 95(11)  |
| C(29)  | -1772(18) | 9688(14)  | 628(11)  | 107(5)  |
| C(29') | -690(40)  | 10270(30) | 930(30)  | 94(10)  |
| C(30)  | 690(15)   | 11085(15) | 2570(20) | 128(5)  |
| C(30') | 540(30)   | 11260(20) | 3250(30) | 77(9)   |
| C(31)  | 3931(14)  | 100(11)   | 4248(14) | 137(4)  |
| C(32)  | 3432(18)  | -88(15)   | 5393(19) | 186(6)  |
| C(33)  | 4112(12)  | -357(9)   | 6345(10) | 105(3)  |
| C(34)  | 4560(20)  | 456(16)   | 3256(18) | 201(6)  |
| C(35)  | 4700(30)  | -94(19)   | 5420(20) | 223(8)  |



## 8.1.6. 6,6'-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-12,12'-dimethyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 164a

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1326.

|                                   |                                                       |                                      |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Identification code               | 1326 (MAH-351)                                        |                                      |
| Empirical formula                 | C <sub>42</sub> H <sub>42</sub>                       |                                      |
| Formula weight                    | 546.75                                                |                                      |
| Temperature                       | 293(2) K                                              |                                      |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                             |                                      |
| Crystal system                    | Monoclinic                                            |                                      |
| Space group                       | Cc                                                    |                                      |
| Unit cell dimensions              | a = 15.416(2) Å<br>b = 20.078(2) Å<br>c = 12.162(2) Å | α = 90°<br>β = 118.63(2)°<br>γ = 90° |
| Volume                            | 3304.1(9) Å <sup>3</sup>                              |                                      |
| Z                                 | 4                                                     |                                      |
| Density (calculated)              | 1.099 Mg/m <sup>3</sup>                               |                                      |
| Absorption coefficient            | 0.062 mm <sup>-1</sup>                                |                                      |
| F(000)                            | 1176                                                  |                                      |
| Crystal size                      | 0.340 x 0.200 x 0.160 mm <sup>3</sup>                 |                                      |
| Theta range for data collection   | 2.785 to 25.185°                                      |                                      |
| Index ranges                      | -17 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 24, -13 ≤ l ≤ 14              |                                      |
| Reflections collected             | 6266                                                  |                                      |
| Independent reflections           | 3703 [R(int) = 0.0322]                                |                                      |
| Completeness to theta = 25.242°   | 99.0 %                                                |                                      |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                       |                                      |
| Max. and min. transmission        | 0.990 and 0.979                                       |                                      |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>           |                                      |
| Data / restraints / parameters    | 3703 / 2 / 379                                        |                                      |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.085                                                 |                                      |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0478, wR2 = 0.0957                             |                                      |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0766, wR2 = 0.1092                             |                                      |
| Absolute structure parameter      | -6.3(10)                                              |                                      |
| Largest diff. peak and hole       | 0.134 and -0.156 e.Å <sup>-3</sup>                    |                                      |

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for 1326. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

|       | x       | y       | z        | U(eq)  |
|-------|---------|---------|----------|--------|
| C(1)  | 2604(2) | 2674(2) | 6196(3)  | 46(1)  |
| C(2)  | 1636(3) | 2662(2) | 6285(3)  | 51(1)  |
| C(3)  | 894(3)  | 3128(2) | 5868(4)  | 68(1)  |
| C(4)  | 80(3)   | 3002(3) | 6030(5)  | 83(2)  |
| C(5)  | 18(3)   | 2424(3) | 6596(5)  | 83(2)  |
| C(6)  | 756(3)  | 1959(2) | 7020(4)  | 68(1)  |
| C(7)  | 1579(3) | 2079(2) | 6863(3)  | 54(1)  |
| C(8)  | 2464(3) | 1677(2) | 7203(3)  | 51(1)  |
| C(9)  | 2726(3) | 1050(2) | 7758(4)  | 61(1)  |
| C(10) | 3606(3) | 773(2)  | 7943(3)  | 56(1)  |
| C(11) | 4220(3) | 1119(2) | 7591(3)  | 49(1)  |
| C(12) | 3958(3) | 1744(2) | 7030(3)  | 49(1)  |
| C(13) | 3071(3) | 2014(2) | 6836(3)  | 45(1)  |
| C(14) | 5093(3) | 705(2)  | 7893(3)  | 55(1)  |
| C(15) | 5907(3) | 825(2)  | 7735(4)  | 67(1)  |
| C(16) | 6603(4) | 329(2)  | 8040(5)  | 83(1)  |
| C(17) | 6496(4) | -269(3) | 8518(6)  | 103(2) |
| C(18) | 5685(4) | -382(2) | 8690(6)  | 99(2)  |
| C(19) | 4984(3) | 107(2)  | 8386(4)  | 69(1)  |
| C(20) | 4035(3) | 96(2)   | 8480(4)  | 71(1)  |
| C(21) | 3345(4) | -464(2) | 7679(5)  | 97(2)  |
| C(22) | 4245(5) | 24(3)   | 9853(5)  | 110(2) |
| C(23) | 2399(2) | 2644(2) | 4835(3)  | 43(1)  |
| C(24) | 1564(3) | 2333(2) | 3918(4)  | 59(1)  |
| C(25) | 1376(3) | 2285(2) | 2691(4)  | 58(1)  |
| C(26) | 1997(2) | 2556(2) | 2291(3)  | 46(1)  |
| C(27) | 2853(3) | 2843(2) | 3219(4)  | 58(1)  |
| C(28) | 3043(3) | 2887(2) | 4448(4)  | 55(1)  |
| C(29) | 3213(3) | 3282(2) | 6914(3)  | 46(1)  |
| C(30) | 3951(3) | 3242(2) | 8140(4)  | 56(1)  |
| C(31) | 4477(3) | 3802(2) | 8785(4)  | 60(1)  |
| C(32) | 4293(3) | 4423(2) | 8242(3)  | 48(1)  |
| C(33) | 3522(3) | 4464(2) | 7016(4)  | 56(1)  |
| C(34) | 3001(3) | 3909(2) | 6365(4)  | 55(1)  |
| C(35) | 1762(3) | 2531(2) | 913(4)   | 56(1)  |
| C(36) | 649(3)  | 2558(3) | 41(4)    | 102(2) |
| C(37) | 2202(4) | 1901(2) | 680(5)   | 92(2)  |
| C(38) | 2204(4) | 3129(2) | 566(4)   | 84(1)  |
| C(39) | 4933(3) | 5019(2) | 8959(4)  | 61(1)  |
| C(40) | 4978(6) | 5081(3) | 10223(6) | 130(3) |
| C(41) | 4517(4) | 5668(2) | 8235(6)  | 100(2) |
| C(42) | 5957(4) | 4922(3) | 9101(6)  | 109(2) |

## 8.1.7. 6,6'-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-12,12'-dihexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren 164c

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1334.

Identification code 1334 (MAH-415)

|                                   |                                             |                      |
|-----------------------------------|---------------------------------------------|----------------------|
| Empirical formula                 | C312 H372 O                                 |                      |
| Formula weight                    | 4138.07                                     |                      |
| Temperature                       | 293(2) K                                    |                      |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                   |                      |
| Crystal system                    | Trigonal                                    |                      |
| Space group                       | R-3                                         |                      |
| Unit cell dimensions              | a = 43.677(2) Å                             | $\alpha = 90^\circ$  |
|                                   | b = 43.677(2) Å                             | $\beta = 90^\circ$   |
|                                   | c = 12.140(1) Å                             | $\gamma = 120^\circ$ |
| Volume                            | 20056(2) Å <sup>3</sup>                     |                      |
| Z                                 | 3                                           |                      |
| Density (calculated)              | 1.028 Mg/m <sup>3</sup>                     |                      |
| Absorption coefficient            | 0.058 mm <sup>-1</sup>                      |                      |
| F(000)                            | 6756                                        |                      |
| Crystal size                      | 0.500 x 0.420 x 0.400 mm <sup>3</sup>       |                      |
| Theta range for data collection   | 2.468 to 25.187°                            |                      |
| Index ranges                      | -52<=h<=41, -52<=k<=51, -14<=l<=13          |                      |
| Reflections collected             | 25739                                       |                      |
| Independent reflections           | 8001 [R(int) = 0.0928]                      |                      |
| Completeness to theta = 25.242°   | 99.1 %                                      |                      |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents             |                      |
| Max. and min. transmission        | 0.977 and 0.972                             |                      |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |                      |
| Data / restraints / parameters    | 8001 / 113 / 527                            |                      |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.990                                       |                      |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0910, wR2 = 0.2535                   |                      |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1763, wR2 = 0.3180                   |                      |
| Extinction coefficient            | 0.00022(10)                                 |                      |
| Largest diff. peak and hole       | 1.028 and -0.324 e.Å <sup>-3</sup>          |                      |

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 1334. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

|        | x        | y       | z         | U(eq)  |
|--------|----------|---------|-----------|--------|
| C(1)   | -55(1)   | 1458(1) | 310(3)    | 54(1)  |
| C(2)   | 40(1)    | 1200(1) | 845(3)    | 57(1)  |
| C(3)   | -121(1)  | 842(1)  | 732(3)    | 72(1)  |
| C(4)   | 13(1)    | 660(1)  | 1318(4)   | 84(1)  |
| C(5)   | 304(1)   | 836(1)  | 1994(4)   | 84(1)  |
| C(6)   | 468(1)   | 1200(1) | 2114(3)   | 74(1)  |
| C(7)   | 334(1)   | 1382(1) | 1530(3)   | 56(1)  |
| C(8)   | 456(1)   | 1762(1) | 1473(3)   | 52(1)  |
| C(9)   | 726(1)   | 2046(1) | 2028(3)   | 61(1)  |
| C(10)  | 788(1)   | 2382(1) | 1787(3)   | 60(1)  |
| C(11)  | 1052(1)  | 2734(1) | 2324(3)   | 64(1)  |
| C(12)  | 1009(1)  | 2993(1) | 1621(3)   | 69(1)  |
| C(13)  | 1187(1)  | 3358(1) | 1679(4)   | 84(1)  |
| C(14)  | 1100(1)  | 3542(1) | 983(4)    | 98(1)  |
| C(15)  | 832(1)   | 3372(1) | 212(4)    | 97(1)  |
| C(16)  | 647(1)   | 3011(1) | 131(3)    | 82(1)  |
| C(17)  | 735(1)   | 2817(1) | 840(3)    | 63(1)  |
| C(18)  | 598(1)   | 2435(1) | 965(3)    | 56(1)  |
| C(19)  | 321(1)   | 2148(1) | 427(3)    | 57(1)  |
| C(20)  | 249(1)   | 1813(1) | 698(3)    | 50(1)  |
| C(21)  | -410(1)  | 1390(1) | 846(3)    | 55(1)  |
| C(22)  | -415(1)  | 1593(1) | 1706(3)   | 66(1)  |
| C(23)  | -731(1)  | 1508(1) | 2225(3)   | 71(1)  |
| C(24)  | -1051(1) | 1223(1) | 1914(3)   | 60(1)  |
| C(25)  | -1038(1) | 1027(1) | 1039(3)   | 68(1)  |
| C(26)  | -725(1)  | 1110(1) | 515(3)    | 62(1)  |
| C(27)  | -76(1)   | 1435(1) | -957(3)   | 58(1)  |
| C(28)  | -276(1)  | 1540(1) | -1554(3)  | 70(1)  |
| C(29)  | -284(1)  | 1522(1) | -2692(3)  | 80(1)  |
| C(30)  | -89(1)   | 1413(1) | -3298(3)  | 74(1)  |
| C(31)  | 120(1)   | 1320(1) | -2678(3)  | 81(1)  |
| C(32)  | 125(1)   | 1329(1) | -1536(3)  | 69(1)  |
| C(33)  | 1428(1)  | 2796(1) | 2349(4)   | 78(1)  |
| C(34)  | 1591(1)  | 2809(1) | 1246(4)   | 84(1)  |
| C(35)  | 1963(1)  | 2864(1) | 1323(4)   | 94(1)  |
| C(36)  | 2129(1)  | 2877(1) | 220(4)    | 113(2) |
| C(37)  | 2470(1)  | 2883(2) | 236(5)    | 136(2) |
| C(38)  | 2628(2)  | 2907(2) | -867(6)   | 179(3) |
| C(39)  | 928(1)   | 2743(1) | 3523(3)   | 77(1)  |
| C(40)  | 563(1)   | 2699(1) | 3642(3)   | 94(1)  |
| C(41)  | 469(1)   | 2737(1) | 4789(4)   | 114(2) |
| C(42)  | 128(2)   | 2726(2) | 4940(6)   | 156(2) |
| C(43)  | 32(2)    | 2750(2) | 6218(7)   | 217(3) |
| C(44)  | -196(3)  | 2862(3) | 6430(10)  | 308(5) |
| C(45)  | -1395(1) | 1137(1) | 2486(3)   | 72(1)  |
| C(46)  | -1369(4) | 1266(4) | 3644(9)   | 138(6) |
| C(47)  | -1494(3) | 1411(3) | 2132(9)   | 104(3) |
| C(48)  | -1712(4) | 798(3)  | 2212(16)  | 137(7) |
| C(46') | -1319(4) | 1157(4) | 3719(10)  | 90(4)  |
| C(47') | -1625(4) | 1222(5) | 1684(13)  | 131(5) |
| C(48') | -1651(4) | 731(3)  | 2409(15)  | 76(4)  |
| C(49)  | -107(1)  | 1391(1) | -4553(4)  | 101(2) |
| C(50)  | 231(3)   | 1692(3) | -5017(9)  | 131(4) |
| C(51)  | -110(3)  | 1045(3) | -4921(8)  | 143(4) |
| C(52)  | -396(4)  | 1424(5) | -5060(10) | 170(5) |
| C(51') | -469(3)  | 1123(4) | -4925(10) | 129(5) |
| C(52') | -117(6)  | 1720(4) | -4986(12) | 150(6) |
| C(50') | 242(4)   | 1468(6) | -5038(14) | 156(6) |
| O(1)   | 0        | 0       | -5000     | 315(7) |

## 8.1.8. 6,6'-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2-b]fluoren 165

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1282.

|                                   |                                                                                                                                |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Identification code               | 1282 (MAH-076)                                                                                                                 |
| Empirical formula                 | C <sub>40</sub> H <sub>38</sub>                                                                                                |
| Formula weight                    | 518.70                                                                                                                         |
| Temperature                       | 293(2) K                                                                                                                       |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                                                                                                      |
| Crystal system, space group       | Triclinic, P-1                                                                                                                 |
| Unit cell dimensions              | a = 8.387(2) Å    alpha = 81.56(2) deg.<br>b = 12.679(3) Å    beta = 85.64(2) deg.<br>c = 15.339(3) Å    gamma = 71.53(2) deg. |
| Volume                            | 1529.6(6) Å <sup>3</sup>                                                                                                       |
| Z, Calculated density             | 2, 1.126 Mg/m <sup>3</sup>                                                                                                     |
| Absorption coefficient            | 0.063 mm <sup>-1</sup>                                                                                                         |
| F(000)                            | 556                                                                                                                            |
| Crystal size                      | 0.30 x 0.30 x 0.24 mm                                                                                                          |
| Theta range for data collection   | 2.56 to 23.26 deg.                                                                                                             |
| Limiting indices                  | -8 < h <= 9, -13 < k <= 14, -17 < l <= 17                                                                                      |
| Reflections collected / unique    | 8241 / 4333 [R(int) = 0.0521]                                                                                                  |
| Completeness to theta = 23.26     | 98.5 %                                                                                                                         |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                                                                                                |
| Max. and min. transmission        | 0.9850 and 0.9813                                                                                                              |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                                                                    |
| Data / restraints / parameters    | 4333 / 42 / 389                                                                                                                |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.107                                                                                                                          |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0990, wR2 = 0.1754                                                                                                      |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1909, wR2 = 0.2138                                                                                                      |
| Largest diff. peak and hole       | 0.292 and -0.211 e.Å <sup>-3</sup>                                                                                             |

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for 1282. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

|        | x         | y         | z         | U (eq)  |
|--------|-----------|-----------|-----------|---------|
| C(1)   | 1496 (7)  | 402 (5)   | -781 (4)  | 57 (2)  |
| C(2)   | 657 (7)   | 475 (6)   | -1541 (4) | 74 (2)  |
| C(3)   | -356 (8)  | 1503 (7)  | -1905 (4) | 83 (2)  |
| C(4)   | -554 (7)  | 2462 (6)  | -1528 (4) | 78 (2)  |
| C(5)   | 249 (7)   | 2393 (5)  | -748 (4)  | 65 (2)  |
| C(6)   | 1271 (6)  | 1358 (5)  | -375 (4)  | 56 (2)  |
| C(7)   | 2214 (6)  | 1040 (5)  | 433 (4)   | 51 (1)  |
| C(8)   | 2343 (6)  | 1667 (4)  | 1082 (4)  | 53 (1)  |
| C(9)   | 3327 (6)  | 1125 (4)  | 1796 (3)  | 47 (1)  |
| C(10)  | 3675 (6)  | 1622 (4)  | 2594 (3)  | 50 (1)  |
| C(11)  | 4880 (6)  | 577 (5)   | 3085 (4)  | 51 (1)  |
| C(12)  | 5661 (7)  | 460 (5)   | 3868 (4)  | 65 (2)  |
| C(13)  | 6738 (7)  | -575 (6)  | 4198 (4)  | 71 (2)  |
| C(14)  | 7023 (7)  | -1485 (6) | 3761 (4)  | 77 (2)  |
| C(15)  | 6250 (7)  | -1391 (5) | 2987 (4)  | 67 (2)  |
| C(16)  | 5172 (6)  | -359 (5)  | 2649 (4)  | 51 (1)  |
| C(17)  | 4207 (6)  | -17 (4)   | 1846 (3)  | 49 (1)  |
| C(18)  | 4075 (6)  | -652 (5)  | 1205 (4)  | 57 (2)  |
| C(19)  | 3071 (6)  | -110 (5)  | 500 (4)   | 50 (1)  |
| C(20)  | 2667 (7)  | -607 (5)  | -262 (4)  | 63 (2)  |
| C(21)  | 2118 (6)  | 2026 (4)  | 3195 (3)  | 49 (1)  |
| C(22)  | 889 (6)   | 1492 (5)  | 3296 (3)  | 60 (2)  |
| C(23)  | -435 (7)  | 1783 (5)  | 3895 (4)  | 66 (2)  |
| C(24)  | -639 (6)  | 2613 (5)  | 4426 (4)  | 61 (2)  |
| C(25)  | 592 (7)   | 3146 (5)  | 4322 (4)  | 66 (2)  |
| C(26)  | 1942 (6)  | 2843 (5)  | 3729 (4)  | 62 (2)  |
| C(27)  | -2137 (7) | 2906 (6)  | 5085 (4)  | 75 (2)  |
| C(28)  | -2195 (9) | 1816 (7)  | 5665 (5)  | 111 (3) |
| C(29)  | -3757 (7) | 3404 (6)  | 4574 (5)  | 108 (3) |
| C(30)  | -2013 (8) | 3736 (7)  | 5669 (5)  | 118 (3) |
| C(31)  | 4501 (6)  | 2537 (4)  | 2270 (3)  | 50 (1)  |
| C(32)  | 3566 (7)  | 3615 (5)  | 1970 (4)  | 68 (2)  |
| C(33)  | 4297 (7)  | 4440 (5)  | 1678 (4)  | 74 (2)  |
| C(34)  | 6045 (7)  | 4222 (5)  | 1676 (4)  | 64 (2)  |
| C(35)  | 6953 (7)  | 3141 (5)  | 1954 (4)  | 69 (2)  |
| C(36)  | 6227 (6)  | 2314 (5)  | 2248 (4)  | 60 (2)  |
| C(37)  | 6865 (9)  | 5150 (6)  | 1416 (5)  | 86 (2)  |
| C(38A) | 5662 (13) | 6225 (8)  | 940 (8)   | 108 (4) |
| C(39A) | 7527 (17) | 5375 (11) | 2226 (7)  | 129 (4) |
| C(40A) | 8277 (12) | 4764 (8)  | 713 (7)   | 97 (4)  |
| C(38B) | 6620 (40) | 5590 (30) | 444 (12)  | 116 (5) |
| C(39B) | 6180 (30) | 6064 (18) | 1948 (16) | 97 (9)  |
| C(40B) | 8820 (20) | 4670 (20) | 1450 (20) | 96 (5)  |

## 8.1.9. 6,6'-Dibutyl-12,12'-bis(4-(tert.-butyl)phenyl)-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>10</sup>,N<sup>10</sup>-tetraphenyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-4,10-diamin 182a

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1328.

|                                   |                                                |                |
|-----------------------------------|------------------------------------------------|----------------|
| Identification code               | 1328 (MAH-274)                                 |                |
| Empirical formula                 | C <sub>72</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> |                |
| Formula weight                    | 965.31                                         |                |
| Temperature                       | 293(2) K                                       |                |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                      |                |
| Crystal system                    | Triclinic                                      |                |
| Space group                       | P-1                                            |                |
| Unit cell dimensions              | a = 12.878(2) Å                                | α = 103.61(2)° |
|                                   | b = 13.339(2) Å                                | β = 105.51(2)° |
|                                   | c = 18.963(3) Å                                | γ = 104.26(2)° |
| Volume                            | 2879.6(9) Å <sup>3</sup>                       |                |
| Z                                 | 2                                              |                |
| Density (calculated)              | 1.113 Mg/m <sup>3</sup>                        |                |
| Absorption coefficient            | 0.063 mm <sup>-1</sup>                         |                |
| F(000)                            | 1036                                           |                |
| Crystal size                      | 0.200 x 0.080 x 0.040 mm <sup>3</sup>          |                |
| Theta range for data collection   | 2.776 to 25.187°                               |                |
| Index ranges                      | -12 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22       |                |
| Reflections collected             | 19321                                          |                |
| Independent reflections           | 10252 [R(int) = 0.1936]                        |                |
| Completeness to theta = 25.242°   | 98.5 %                                         |                |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                |                |
| Max. and min. transmission        | 0.997 and 0.987                                |                |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>    |                |
| Data / restraints / parameters    | 10252 / 85 / 667                               |                |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.031                                          |                |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.1670, wR2 = 0.2720                      |                |
| R indices (all data)              | R1 = 0.4058, wR2 = 0.3637                      |                |
| Largest diff. peak and hole       | 0.714 and -0.299 e.Å <sup>-3</sup>             |                |

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 1328. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x         | y         | z        | U(eq)   |
|-------|-----------|-----------|----------|---------|
| C(1)  | 7277(7)   | 536(7)    | 3019(5)  | 30(2)   |
| C(2)  | 7142(7)   | 1347(7)   | 3691(5)  | 32(2)   |
| C(3)  | 6360(7)   | 1127(8)   | 4064(5)  | 41(3)   |
| C(4)  | 6304(7)   | 1973(8)   | 4634(5)  | 41(3)   |
| C(5)  | 7073(8)   | 3024(8)   | 4829(5)  | 48(3)   |
| C(6)  | 7861(7)   | 3242(8)   | 4459(5)  | 45(3)   |
| C(7)  | 7877(7)   | 2400(7)   | 3888(5)  | 34(2)   |
| C(8)  | 8582(7)   | 2382(7)   | 3388(5)  | 34(2)   |
| C(9)  | 9449(7)   | 3245(7)   | 3363(5)  | 41(3)   |
| C(10) | 9971(7)   | 2989(8)   | 2824(5)  | 38(2)   |
| C(11) | 10903(7)  | 3764(7)   | 2667(5)  | 41(3)   |
| C(12) | 11024(7)  | 2984(8)   | 1985(5)  | 38(2)   |
| C(13) | 11698(7)  | 3255(7)   | 1564(5)  | 42(3)   |
| C(14) | 11668(8)  | 2426(8)   | 946(6)   | 46(3)   |
| C(15) | 11027(7)  | 1335(8)   | 807(5)   | 44(3)   |
| C(16) | 10355(7)  | 1078(8)   | 1235(5)  | 45(3)   |
| C(17) | 10335(7)  | 1915(8)   | 1824(5)  | 37(2)   |
| C(18) | 9659(7)   | 1910(7)   | 2326(5)  | 33(2)   |
| C(19) | 8808(7)   | 1075(7)   | 2365(5)  | 37(2)   |
| C(20) | 8253(7)   | 1315(7)   | 2891(5)  | 32(2)   |
| C(21) | 7617(7)   | -364(7)   | 3281(5)  | 33(2)   |
| C(22) | 8745(8)   | -229(7)   | 3651(5)  | 42(3)   |
| C(23) | 9057(8)   | -1051(8)  | 3897(5)  | 48(3)   |
| C(24) | 8287(8)   | -2058(8)  | 3773(5)  | 44(3)   |
| C(25) | 7150(8)   | -2151(8)  | 3405(5)  | 44(3)   |
| C(26) | 6824(7)   | -1336(7)  | 3173(5)  | 43(3)   |
| C(27) | 6225(7)   | 117(8)    | 2287(5)  | 40(3)   |
| C(28) | 5401(8)   | 592(8)    | 2172(6)  | 55(3)   |
| C(29) | 4458(8)   | 210(9)    | 1511(6)  | 69(4)   |
| C(30) | 4299(8)   | -679(9)   | 908(6)   | 57(3)   |
| C(31) | 5125(9)   | -1181(9)  | 999(6)   | 63(3)   |
| C(32) | 6065(8)   | -771(8)   | 1674(6)  | 58(3)   |
| C(33) | 5869(8)   | 2189(8)   | 5819(6)  | 47(3)   |
| C(34) | 5512(7)   | 2990(8)   | 6191(6)  | 58(3)   |
| C(35) | 5900(9)   | 3345(9)   | 7019(6)  | 65(3)   |
| C(36) | 6642(11)  | 2967(11)  | 7426(8)  | 86(4)   |
| C(37) | 7021(12)  | 2221(12)  | 7048(8)  | 111(5)  |
| C(38) | 6638(11)  | 1842(10)  | 6254(7)  | 90(4)   |
| C(39) | 4306(8)   | 1318(7)   | 4559(6)  | 44(3)   |
| C(40) | 3531(8)   | 950(8)    | 4920(6)  | 61(3)   |
| C(41) | 2372(9)   | 516(9)    | 4498(7)  | 78(4)   |
| C(42) | 1973(9)   | 420(10)   | 3734(8)  | 81(4)   |
| C(43) | 2726(10)  | 737(9)    | 3377(7)  | 73(4)   |
| C(44) | 3883(9)   | 1182(8)   | 3771(6)  | 60(3)   |
| C(45) | 13420(10) | 3469(10)  | 792(6)   | 64(3)   |
| C(46) | 14229(11) | 3276(13)  | 1310(8)  | 118(5)  |
| C(47) | 15368(12) | 4035(13)  | 1650(9)  | 124(5)  |
| C(48) | 15498(14) | 4947(15)  | 1450(10) | 136(6)  |
| C(49) | 14742(16) | 5247(15)  | 967(10)  | 159(7)  |
| C(50) | 13629(12) | 4391(13)  | 615(8)   | 115(5)  |
| C(51) | 11673(8)  | 2408(7)   | -350(6)  | 44(3)   |
| C(52) | 12246(8)  | 2368(8)   | -878(6)  | 63(3)   |
| C(53) | 11644(12) | 2109(9)   | -1659(6) | 69(3)   |
| C(54) | 10527(12) | 1869(9)   | -1920(7) | 70(3)   |
| C(55) | 9950(10)  | 1870(9)   | -1416(8) | 81(4)   |
| C(56) | 10506(9)  | 2138(8)   | -619(6)  | 59(3)   |
| C(57) | 12030(8)  | 4259(8)   | 3364(6)  | 62(3)   |
| C(58) | 12509(10) | 3437(9)   | 3635(6)  | 78(4)   |
| C(59) | 13780(10) | 3946(10)  | 4138(7)  | 101(5)  |
| C(60) | 14548(11) | 4044(13)  | 3655(10) | 152(7)  |
| C(61) | 10524(9)  | 4696(8)   | 2442(6)  | 61(3)   |
| C(62) | 9397(10)  | 4341(10)  | 1800(7)  | 94(4)   |
| C(63) | 9092(15)  | 5159(14)  | 1357(11) | 156(6)  |
| C(64) | 9700(20)  | 5190(20)  | 878(15)  | 297(14) |
| C(65) | 8596(11)  | -2967(10) | 4012(8)  | 83(4)   |
| C(66) | 8137(16)  | -3989(12) | 3402(10) | 203(7)  |
| C(67) | 8818(18)  | -2816(15) | 4808(9)  | 198(7)  |
| C(68) | 9818(15)  | -2883(14) | 4046(12) | 198(8)  |
| C(69) | 3239(9)   | -1122(12) | 157(7)   | 82(4)   |
| C(70) | 2278(11)  | -1748(14) | 316(8)   | 162(7)  |
| C(71) | 3430(9)   | -1770(12) | -533(7)  | 117(6)  |
| C(72) | 2925(13)  | -138(16)  | -32(8)   | 181(9)  |
| N(1)  | 5481(6)   | 1780(6)   | 4997(4)  | 47(2)   |
| N(2)  | 12286(6)  | 2662(6)   | 451(5)   | 55(2)   |



---

Matthias Hempe  
Messlerstr. 110  
64291 Darmstadt

Darmstadt, 28.06.2016

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

(Matthias Hempe)





---

Matthias Hempe  
Messelerstr. 110  
64291 Darmstadt

Darmstadt, 28.06.2016

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

(Matthias Hempe)