
Design und Synthese neuartiger quervernetzbarer organischer Halbleiter für die OLED-Anwendung



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Tobias Wiesner

aus Rüsselsheim.

Referent: Prof. Dr. Michael Reggelin
Korreferent: Prof. Dr. Christina M. Thiele
Tag der Einreichung: 28. Juni 2016
Tag der mündlichen Prüfung: 09. August 2016

Darmstadt 2017

D17

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin in der Zeit beginnend vom 15. Januar 2011 im Fachbereich Chemie am Clemens Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Danksagung

An allererster Stelle danke ich Herrn *Prof. Dr. Michael Reggelin* für die Ermöglichung der Arbeit auf diesem interessanten Thema. Besonders der mir gewährleistete Freiraum und das dahinter stehende Vertrauen, haben es mir ermöglicht, mich diesem Thema ohne Kompromisse zu widmen. Zudem bedarf die angenehme und vor allem unkomplizierte Betreuung einer Erwähnung. Insbesondere bin ich ihm dankbar für die Vermittlung der Freude an der organischen Chemie.

Besonderer Dank gilt allen im Arbeitskreis involvierter Menschen die eine so unvergleichliche Arbeitsatmosphäre schaffen. Hervorheben möchte ich:

-meine Laborkollegen *Johannes Scholz* und *Sebastian Adler*, die beide durch ihre ruhige zurückhaltende Art eine äußerst angenehme Laboratmosphäre geschaffen haben. Danke für die vielen fordernden Gespräche und interessanten Diskussionen.

-*Frank Gerstmann* und *Oliver Müller*, die immer ein offenes Ohr für Chemie und das Drumherum hatten.

-*Kai Wolf*, dem ich für seine Freundschaft danke.

-*Thomas Kerl*, *Johannes Scholz* und *Kai Wolf* für die sorgfältige Korrektur dieser Arbeit.

-die NMR-Abteilung bestehend aus *PD Dr. Reinhard Meusinger* und seinen Mitarbeitern. Ebenso danke ich *Frau Christiane Rudolph* für die Messung der Massenspektren.

-den Mitarbeitern der arbeitskreisinternen analytischen Abteilung *Ulrike Rosenträger* und *Philipp Czechowski* für deren praktisches Zuarbeiten.

Der größte Dank gilt meiner *Familie*, allen voran *meiner Mutter*, die durch ihr stetes Vertrauen und ihre Geduld dieses Studium überhaupt ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	vi
Verzeichnis der Schemata	ix
Abkürzungsverzeichnis	xiv
1 Einleitung	1
2 Organische Licht-emittierende Dioden	3
2.1 Aufbau von OLEDs und Ladungsträgergenerierung	3
2.1.1 Die Ein-Schicht-Diode und Ladungsträgerinjektion	3
2.1.2 Mehr-Schicht-OLEDs zur Verbesserung der Effizienz	5
2.1.3 Elektronentransportmaterialien	6
2.1.4 Lochtransportmaterialien	7
2.2 Emittermaterialien und die Generierung von Licht	9
2.2.1 Excitone, Spinstatistik und elektronische Übergänge	9
2.2.2 Konkurrenzprozesse und <i>roll-off</i>	10
2.2.3 Fluoreszente Emitter	11
2.2.4 Phosphoreszente Emitter	18
2.2.5 Verzögerte Fluoreszenz und Triplett-Triplett Annihilation	19
2.2.6 Thermisch-aktivierte verzögerte Fluoreszenz	21
2.3 OLED-Fertigung	22
2.3.1 Quervernetzbare Halbleiter	23
2.4 Synthese organischer Halbleiter	25
2.4.1 Phenanthrene	25
2.4.2 Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	32
2.4.3 Polymerisationsmethoden zu PPP-Polymeren	34
2.4.4 Synthese von Lochleitern	39
3 Ergebnisse	43
3.1 Synthese eines quervernetzbaaren phenanthroiden Monomers für die Poly-Suzuki-Kondensation oder Yamamoto-Polymerisation	43
3.1.1 Aufgabestellung und Motivation	43
3.1.2 Oxidative Cyclisierungsversuche des Stilbens 171	44
3.1.3 Benzyliche Di-Funktionalisierung des Phenanthrens 173	51

3.1.4	Borylierungsexperimente an bromierten Phenanthrenen	56
3.1.5	Polymerisationsversuche funktionalisierter Phenanthrene	57
3.2	Untersuchungen der Reaktivität von <i>ortho</i>-Bisbrommethyl-aromaten	61
3.2.1	Hintergründe	61
3.2.2	Aufgabenstellung	63
3.2.3	Monomersynthesen zur <i>ortho</i> -analogen Gilch-Polymerisation	65
3.2.4	Polymerisationsversuche	66
3.2.5	Zusammensetzung der niedermolekularen Fraktionen	71
3.3	Synthese thermisch quervernetzbarer Fluorenlochleiter	76
3.3.1	Aufgabenstellung	76
3.3.2	Etablierung eines Testsystems	77
3.3.3	Synthese des zentralen Grundkörpers 229	78
3.3.4	Selektiver Aufbau bromierter Diphenylamine 228	79
3.3.5	Selektive Ullmann-Kupplung von bromierten Diphenylaminen	82
3.3.6	Vinylierung zu den quervernetzbaaren Lochleitern	87
3.4	Synthese neuartiger Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	91
3.4.1	Aufgabenstellung	91
3.4.2	Synthese eines gemeinsamen Vorläufers zum Aufbau Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen-artiger Halbleiter	93
3.4.3	Umsetzung des gemeinsamen Vorläufers 265 in Kupplungs- und Substitutionsreaktionen	97
3.4.4	Alternative Syntheseroute zu Alkyl-substituierten Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracenen	101
3.4.5	Experimente zur Cycloisomerisierung der hergestellten terphenylen Strukturen	103
3.4.6	Synthese des Bis-Decyl-substituierten Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracens 310	107
3.4.7	Entschützung und Umsetzung zu Funktionsmaterialien des Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracens 310	108
4	Zusammenfassung und Ausblick	112
4.1	Synthese des quervernetzbaaren Phenanthrens 168a	112
4.2	Untersuchungen zur Reaktionen von <i>ortho</i> -Bisbenzyl-bromiden	115
4.3	Synthese der thermisch quervernetzbaaren Lochleiter 256 und 260	116
4.4	Synthese von Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen-artigen Halbleitern	117
5	Experimenteller Teil	119
5.1	Arbeitsmethoden und Analysegeräte	119
5.2	Synthesen von Ausgangsmaterialien und Reagenzien	122

5.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	122
5.3.1	Buchwald-Hartwig-Kupplungen von Anilinen mit iodierten Aromaten zu Diphenylaminen (AAV 1)	122
5.3.2	Substitutionen von Benzylalkoholen mit PBr ₃ zu Benzylbromiden (AAV 2)	123
5.3.3	Reduktion von Estern mit LAH in THF (AAV 3)	123
5.3.4	C(sp ³)-Zn-Organyl-C(sp ²)-Br-Negishi-Kupplung mit PEPPSI-IPr TM (AAV 4)	123
5.3.5	Yamamoto-Polymerisation von dihalogenierten Aromaten (AAV 5)	124
5.3.6	Polymerisationen von <i>ortho</i> -Bisbenzylbromiden (AAV 6)	124
5.3.7	<i>Endo-Dig</i> -Cycloisomerisierungen von 2-alkinyl-substituierten Biphenylen	125
5.4	Synthesen zu Phenanthren-basierten Monomeren in PPP Strukturen	125
5.4.1	Synthese von 2,3-Bis(3,3'-Dibromphenyl)but-2-en	125
5.4.2	Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-dimethylphenanthren	127
5.4.3	Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis(brommethyl)phenanthren	128
5.4.4	Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren	129
5.4.5	Synthese von 2-Brom-7-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren	130
5.4.6	Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis(3'-ethyl(oxetan-3'-methoxy)hexoxymethylphenanthren	131
5.4.7	AB-Typ-Suzuki Polymerisation von 2-Brom-7-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren	132
5.4.8	Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren unter Yamamoto-Bedingungen I	133
5.4.9	Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren unter Yamamoto-Bedingungen II	133
5.4.10	Copolymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren und 2,7-Dibrom-9,10-bis(3'-ethyl(oxetan-3'-methoxy)hexoxymethylphenanthren	134
5.4.11	Synthese des 2,7-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)-9,10-phenanthrens	134
5.5	Synthesen zu Fluoren-basierten Lochleitermaterialien	135
5.5.1	Kupplung zum Bis- <i>N,N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>p</i> -toluidin	135
5.5.2	Herstellung von Brom-3-iodbenzol	136
5.5.3	Synthese des 3-Bromdiphenylamins	137
5.5.4	Herstellung von 3,3'-Dibromdiphenylamin	137
5.5.5	Synthese von <i>N,N</i> -Bis(3-Bromphenyl)- <i>N,N</i> -diphenyl-2,7-diamino-9,9-dimethylfluoren	138
5.5.6	Synthese von <i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(3-Bromphenyl)-2,7-diamino-9,9-dimethylfluoren	139

5.5.7	Synthese des <i>N,N'</i> -Bis(3-Vinylphenyl)- <i>N,N'</i> -diphenyl-2,7-diamino-9,9-dimethylfluoren	140
5.5.8	Herstellung des <i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(3-Vinylphenyl)-2,7-diamino-9,9-dimethylfluorens	141
5.6	Synthetische Arbeiten zur <i>ortho</i>-analogen Gilch-Polymerisation	142
5.6.1	Veresterung zum 4-Bromdiethylphthalat	142
5.6.2	Suzukikupplung zum 3,4-Biscarboxyethyl-4'-hexoxybiphenyl	143
5.6.3	Reduktion zum 3,4-Bishydroxymethyl-4'-hexoxybiphenyl	144
5.6.4	Substitution mit PBr ₃ zum 3,4-Bisbrommethyl-4'-hexoxybiphenyl	145
5.6.5	Polymerisation von 3,4-Bishydroxymethyl-4'-hexoxybiphenyl	146
5.6.6	Negishi-Kupplung zum 4-(2-Ethylhexyl)diethylphthalat	147
5.6.7	Reduktion zum 4-(2-Ethyl)hexyl-1,2-bishydroxymethylbenzol	147
5.6.8	Substitution zum 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol	148
5.6.9	Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol	149
5.6.10	Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol bei 450 W	149
5.6.11	Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol bei 200 W	150
5.6.12	Negishi-Kupplung zu 4-Hexyldiethylphthalat	150
5.6.13	Reduktion zum 4-Hexyl-1,2-bishydroxymethylbenzol	151
5.6.14	Synthese von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol	152
5.6.15	Polymerisation des 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol	152
5.6.16	Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol bei -78°C	153
5.6.17	Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol bei -50°C	153
5.6.18	Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol bei -25°C	153
5.6.19	Synthese des 5,6-Dimethyl-4,7-bis(2-(trimethylsilyl)ethinyl)-2,1,3-benzothiadiazol	154
5.6.20	Reduktive Desulfurierung zum 2-Amino-3,6-bis(2-(trimethylsilyl)ethinyl)-4,5-dimethylanilin	154
5.6.21	Formylierung zum 3,6-Bis(2-(trimethylsilyl)ethinyl)-4,5-dimethylbenzol-1,2-diformamid	155
5.6.22	Dehydratisierung zur Darstellung des 3,6-Bis(2-(trimethylsilyl)ethinyl)-4,5-dimethylbenzol-1,2-diisocyanids	156
5.7	Arbeiten zur 3,10-difunktionalisierten Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracenen	157
5.7.1	Synthese von 4-(2-Ethylhexyl)anisol	157
5.7.2	Bromierung zum 2-Brom-4-(2-ethyl)hexylanisol	158
5.7.3	<i>in-situ</i> -Herstellung einer 1,3,2-Dioxaborinan-Lösung	159
5.7.4	Synthese von 5,5-Dimethyl-2-(4-trimethylsilylphenyl)-1,3,2-dioxaborinan	159
5.7.5	Synthese von 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-dibrombenzol	160

5.7.6	Sonogashirakupplung zum 1,6-Dibrom-2,5-bis(3-methylbut-1-in-3-ol)benzol	161
5.7.7	Suzukikupplung zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(3-hydroxy-3-methylbutinyl)benzol	162
5.7.8	Entschützung zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-diethinylbenzol	163
5.7.9	Synthese von 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(2-(2-methoxy-5-(2-ethylhexyl))phenylethinyl)benzol	164
5.7.10	Substitution zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(4-ethyl)octinylbenzol	165
5.7.11	Kupplung zum 1,4-Dibrom-2,5-bis(octinyl)benzol	167
5.7.12	Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-Nitrophenyl)-1,3,2-dioxaborolan	168
5.7.13	Hydrolyse zur 4-Nitrophenylboronsäure	168
5.7.14	Suzukikupplung zum 1,4-Bis(4-Nitrophenyl)-2,5-dioctinylbenzol	169
5.7.15	Reduktion zum 1,4-Bis(4-Aminophenyl)-2,5-dioctinylbenzol	170
5.7.16	Suzukikupplung zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(octinyl)benzol	171
5.7.17	Cyclisierung zum 5,12-Dihexyl-3,10-bis(trimethylsilyl)dibenz[<i>a,h</i>]-anthracen	172
5.7.18	Synthese des 1,4-Dibrom-2,5-bisdodecylbenzol	173
5.7.19	Suzukikupplung zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bisdodecylbenzol	174
5.7.20	Cyclisierung zum 5,12-Didecyl-3,10-bis(trimethylsilyl)dibenz[<i>a,h</i>]-anthracen	175
5.7.21	Desilylierende Bromierung zum 5,12-Didecyl-3,10-dibromdibenz[<i>a,h</i>]-anthracen	176
5.7.22	Buchwald-Kupplung zum Tetrakis- <i>N,N,N',N'</i> -(4-(3-ethyl(oxetan-3-methoxy)hexyl)phenyl)-3,10-diamino-5,10-didecyl-dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen	177
6	Anhang	179
6.1	Literatur	179

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Aufbau einer Ein-Schicht-OLED bestehend aus Elektroden, Emittermaterial (blau) und Trägersubstrat.	3
Abbildung 2.2: Möglicher Aufbau einer <i>multi-layer</i> -OLED.....	5
Abbildung 2.3: Gängige Elektronenleiter für den Aufbau von Mehr-Schicht OLEDs.	6
Abbildung 2.4: ETM mit hohen Elektronenmobilitäten und extremen Werten ihrer Molekülorbitalenergien.	7
Abbildung 2.5: Triphenylamin-basierte Lochleitermaterialien.....	8
Abbildung 2.6: Struktur des PEDOT:PSS.....	8
Abbildung 2.7: Grundlegende elektronische Übergänge: elektronische Anregung in den angeregten Singulettzustand S_1 oder Triplettzustand T_1 , ISC (grün) von S_1 nach T_1 , Fluoreszenz (blau) und Phosphoreszenz (rot).....	9
Abbildung 2.8: Oben: einfacher synthetischer Zugang zu Anthracenderivaten; unten: Beispiele der Entwicklung von Anthracen-Emittern.....	12
Abbildung 2.9: PPV und Derivate.	13
Abbildung 2.10: PPP 25 in einer Ein-Schicht-OLED sowie ein lösliches Derivat 26	14
Abbildung 2.11: Überbrückte PPP-Derivate.	14
Abbildung 2.12: POF 27 sowie die Copolymere 28 , 29 und 30 und ein Triazol- <i>end-gecapptes</i> POF 31	15
Abbildung 2.13: Polyfluoren mit der bisher höchsten berichteten Effizienz.	16
Abbildung 2.14: Niedermolekularer Fluoren-Emitter 33 und 34	17
Abbildung 2.15: Beschrieben Phenanthren-Emitter und deren Verwendung in Bauteilen.	18
Abbildung 2.16: Drei typische Vertreter Iridium ^{III} -basierter Phosphore und deren Einbettung in hoch effizienten OLEDs.	18
Abbildung 2.17: Beispiel einer hoch-effizienten blauen OLED basierend auf dem Prinzip der verzögerten Fluoreszenz mittels TTA.	20
Abbildung 2.18: Mechanismus der thermisch-aktivierten verzögerten Fluoreszenz TADF.....	21
Abbildung 2.19: Organischer und Kupfer-haltiger TADF-Grün-Emitter.	22
Abbildung 2.20: Ein PPP mit teil-Planarisierung dreier Phenyleneinheiten zu Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen-Einheiten 101	32
Abbildung 2.21: Polymere mit Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen-Comonomeren sowie deren Fluoreszenz-Emissionsmaxima im Film. ^[155]	33
Abbildung 2.22: Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen-Lochleiter.....	34
Abbildung 3.1: Zeitlicher Verlauf der Molenbrüche der photochemischen Cyclisierungen des Stilbens 171 ; links: # 3, Tabelle 3.1; rechts: # 4,	

Tabelle 3.1, bei 100 h Reaktionszeit ist die Fällung des Produkts 173 markiert.	46
Abbildung 3.2: ¹ H-NMR des Isomerengemischs 173 und 174	48
Abbildung 3.3: Gaschromatogramm (oben) des Isomerengemischs von 173 und 174 sowie die APCI-Massenspektren: 174 (mitte) 173 (unten).	49
Abbildung 3.4: ¹ H-NMR-Spektrum des Rohprodukts der Bromierung von 173 mit lediglich 2.1 Äquivalenten NBS.	51
Abbildung 3.5: Spektren der Produkte der Substitution des Oxetans 170a mit dem Phenanthren 169	54
Abbildung 3.6: Chromatogramm von poly-185	58
Abbildung 3.7: GP-Chromatogramm der Copolymerisation der Monomere 180 und 168a	59
Abbildung 3.8: Zielstrukturen zu Versuchen zur <i>ortho</i> -analogen Gilch-Polymerisation.	64
Abbildung 3.9: GPC der polymeren Probe poly-206 sowie das Vergleichende ¹ H-NMR-Spektrum zwischen 206 und poly-206	67
Abbildung 3.10: GPC-Analytik der Polymerisationen von 205	68
Abbildung 3.11: Gel-Permeations-Chromatogramme der Polymerisationen von 205b bei verschiedenen Temperaturen.	69
Abbildung 3.12: GPC der Polymerisationen von 205a bei verschiedenen Einstrahlleistungen.	70
Abbildung 3.13: EI-MS der niedermolekularen in MeOH löslichen Fraktion der Polymerisation von 205b sowie farbliche Zuordnung zu den Spezies mit den möglichen Fragmentierungswegen; farbliche Kodierung = beobachtet, schwarz = nicht beobachtet.	73
Abbildung 3.14: ¹ H-NMR der niedermolekularen Fraktion eines Polymerisationsversuchs von 205b	74
Abbildung 3.15: Leitstruktur quervernetzbarer Lochleiter.	77
Abbildung 3.16: Vergleich der Spektren des Diphenylamins 241 (blau) mit dem erhaltenen Diamin 242 (rot).	81
Abbildung 3.17: Vergleich des Reaktionsfortschritts der Ullmann- <i>N</i> -Arylierung unter verschiedenen Bedingungen nach 99 h Reaktionszeit.	83
Abbildung 3.18: Umsetzung des Diphenylamins 246 mit 237 bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.	84
Abbildung 3.19: Chromatogramm des Reaktionsgemischs der Umsetzung von 248 mit 237	86
Abbildung 3.20: Chromatogramm des Reaktionsgemischs der Umsetzung von 250 mit 233 unter etablierten Bedingungen.	87

Abbildung 3.21: DSC der quervernetzbaeren Lochleiter 256 und 260 mit zwei Heizzyklen.....	89
Abbildung 3.22: Vergleich der eigenen Synthese eines quervernetzbaeren Lochleiters mit der Literatur. ^[52, 178]	90
Abbildung 3.23: Evolution von PPhens zu PDBAs.	91
Abbildung 3.24: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren des geschuetzten Acetylens 265 (blau, unten), des entschuetzten Acetylens 276 (violett, mitte) und dem Ansatz der Substitution mit 2-EtHex-Br (gruen, oben).....	100
Abbildung 3.25: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren der Umsetzung von 310 mit Brom; blau: 310 , violett: Gemisch nach erster Umsetzung, braun: Gemisch nach zweiter Umsetzung, gruen: 311 , rot: 312 (nicht rein).....	109

Verzeichnis der Schemata

Schema 2.1:	Vier Quervernetzer und deren Reaktivität dargestellt im Mechanismus, Die Reste R stehen für die Halbleiter selbst oder für mit einem Linker versehene Halbleiter.....	24
Schema 2.2:	Der Zugang zu 2,7-dihalogenierten Phenanthrenen ist nicht über direkte Funktionalisierung von 9,10-disubstituierten Phenanthrenen möglich.....	25
Schema 2.3:	Synthese des in Kapitel 2.2.3 vorgestellten Polyphenanthrens 35 sowie sein Alkyl-substituierter Verwandter 54	26
Schema 2.4:	Modifizierte Synthese Aryl-substituierter PPhens nach Müllen.	27
Schema 2.5:	Oben: weitere Synthesealternative zu Di-Aryl-substituierten Phenanthrenen sowie deren Polymerisation, unten: weitere Nutzung des Vorläufers 60	28
Schema 2.6:	Copolymerisate poly-73b-co-74 und poly-73b-co-75 von MacLachnan et al. ausgehend von Tetraalkoxyphenanthrenen.	29
Schema 2.7:	Aufbau des 2,7-Dibromphenanthrens 82 über ein Fluoren.	30
Schema 2.8:	Photochemische Cyclisierung von Stilben unter oxidativen Bedingungen.	30
Schema 2.9:	Mögliche Phenanthren-Isomere durch Photocyclisierung von 87	31
Schema 2.10:	Cyclisierung des 3,3'-Dimethoxystilbens 91	31
Schema 2.11:	Beispiele für die Schollreaktion von <i>ortho</i> -Terphenylen und einem Stilben.	31
Schema 2.12:	Synthese des Polymers 102 ausgehend von <i>ortho</i> -Iodbrombenzol 104	33
Schema 2.13:	Platin-katalysierte <i>endo-dig</i> -Cyclisierung von Fürstner et al.....	34
Schema 2.14:	Reaktionsmechanismus der Yamamoto-Kupplung.	35
Schema 2.15:	Zwei mögliche Wege zu Polyphenylenen über eine Poly-Suzuki-Kondensation.	35
Schema 2.16:	Mechanismus der Kettenwachstumspolymerisation einer Poly-Suzuki-Kondensationsreaktion über einen Katalysator-Transfer-Mechanismus.	37
Schema 2.17:	Oben: erste Poly-Suzuki-Kondensation zu PF unter Ketten-Wachstumsbedingungen mit dem Initiator 125 , unten: Weiterführung der Arbeit zum Erhalt molekularer Drähte mit Donor-Akzeptor-Substitutionen. ^[166-167]	37
Schema 2.18:	Drei simple Methoden der Kettenwachstumspolymerisation von Fluorenen.....	38

Schema 2.19:	Klassische Retrosynthese des Lochleiters TPD 11 (oben) sowie eine moderner <i>one-pot</i> Ansatz von Buchwald et al. (unten).	39
Schema 2.20:	Sequenzielle Synthese unsymmetrischer Benzidine in einem zwei-Schritt-Prozess.	40
Schema 2.21:	Synthese zweier quervernetzbarer Lochleiter ausgehend von Benzidin 138	41
Schema 2.22:	Synthese des thermisch quervernetzbaren Lochleiters 167	42
Schema 3.1:	Retrosynthetische Zerlegung eines Zielmonomers 168 aus dem OLED-3D Projekt.	43
Schema 3.2:	Retrosynthetische Zerlegung des Monomervorläufer 169a	44
Schema 3.3:	Synthese des Stilbens 171	44
Schema 3.4:	Zu erwartende Produkte der photochemisch-induzierten Cyclisierung des Stilbens 171	44
Schema 3.5:	Scholl-Reaktion des Stilbens 171 unter optimierten Bedingungen.	50
Schema 3.6:	Umsetzung des Phenanthrens 173 mit NBS.	51
Schema 3.7:	Möglicher Mechanismus der Umlagerung von 1,2-bisbrommethylierten Aromaten zu 2-methylierten Benzaldehyden oder deren Acetale.	53
Schema 3.8:	Substitution des Tetrabromids mit 2-Ethylhexanol bei 220°C.	55
Schema 3.9:	Umsetzung von 169 bei 120°C im Vakuum.	55
Schema 3.10:	Mögliche Umsetzungen des Monomers 180 zum AA/BB-Monomer 183 oder zum AB-Monomer 185	56
Schema 3.11:	Umsetzung des Phenanthrens 180 in einer Borylierungsreaktion mit <i>t</i> -BuLi.	56
Schema 3.12:	Umsetzung des Phenanthrens 180 mit <i>t</i> -BuLi unter Vorlage des Borats 184	57
Schema 3.13:	Polymerisation des AB-Monomers 185 mit dem Katalysator 186	57
Schema 3.14:	Umsetzung des Monomers 180 unter Yamamoto-Bedingungen und GPC-Daten der erhaltenen Materialien.	58
Schema 3.15:	Umsetzung der Monomer 180 und 168a unter etablierten Bedingungen.	59
Schema 3.16:	Oben: Gilch-Polymerisation, unten: Vergleich einer <i>ortho</i> -analogen Variante.	61
Schema 3.17:	Umsetzung von α,α' -Dibrom- <i>ortho</i> -Xylol 192 unter reduktiven Bedingungen. ^[193]	62
Schema 3.18:	Erzeugen eines unreaktiveren stabilisierten diradikalioden <i>ortho</i> -Chinodimethans 199	62

Schema 3.19:	Umsetzung von 1-Methoxybenzocyclobutan 200 unter thermischen Bedingungen. ^[198]	63
Schema 3.20:	Konjugierte Eliminierung aus <i>ortho</i> -bisbrommethylierten Aromaten und nachfolgende radikalische Polymerisation.	63
Schema 3.21:	Mögliche Nebenprodukte einer doppelten radikalischen Bromierung von <i>ortho</i> -Xylole.	64
Schema 3.22:	Veresterung des Anhydrids 207 zum Diester 208	65
Schema 3.23:	Synthesesequenz zu den Monomeren 205 und 206	65
Schema 3.24:	Versuch der Polymerisation von 206 unter basischen Bedingungen.	66
Schema 3.25:	Polymerisationsversuch von 206 unter photochemischen Bedingungen.	67
Schema 3.26:	Umsetzung der Monomere 205 unter photochemischen Gilch-Bedingungen.	68
Schema 3.27:	Möglicher Reaktionsverlauf zu niedermolekularen Verbindungen.	71
Schema 3.28:	Typische Retrosynthese quervernetzbarer Materialien.	76
Schema 3.29:	Retrosynthetische Analyse quervernetzbarer Fluorene 226	77
Schema 3.30:	Synthese des Testsystems 232 zur Validierung der Reaktionsparameter einer Vinylierung an elektronenreichen Anilinen.	78
Schema 3.31:	Vinylierung von 232 unter Bedingungen von Molander et al. ^[213]	78
Schema 3.32:	Herstellung des Literaturbekannten Diioddimethylfluorens 237	79
Schema 3.33 :	Dimerisierung nach oxidativer Addition von Pd-I-Spezies und Reaktion mit Amin. ^[219]	79
Schema 3.34:	Erste <i>N</i> -Arylierung von 230 unter Buchwaldbedingungen ^[224] mit BrettPhos 142	80
Schema 3.35:	Umsetzung des Testsubstrats 230 mit 141/142 bei RT.	80
Schema 3.36:	Umsetzung von Anilin 243 mit Pd(OAc) ₂ und DPEPhos 245	81
Schema 3.37:	Umsetzung des funktionalisierten Diphenylamins 247 mit dem Katalysatorsystem DPEPHos/Pd(OAc) ₂	82
Schema 3.38:	Alternativer Syntheseweg zum Diphenylamin 246	82
Schema 3.39:	Reaktionsverlauf der Kupplung von 237 mit 246 über das vermeintliche Nebenprodukt 254	84
Schema 3.40:	Herstellung des Fluorens 250 unter etablierten Bedingungen.	85
Schema 3.41:	Umsetzung des dibromierten Diphenylamins 248 analog zum vorherigen Vorgehen.	86
Schema 3.42:	Ergebnisse der erfolgreichen Vinylierung der bromierten Fluorene 250 und 255 mit Kalium-Vinyltrifluorborat 233	89
Schema 3.43:	Retrosynthetische Zerlegung der Zielstruktur 261 zum Terphenyl 263	92

Schema 3.44:	Synthesevorschlag zur Herstellung der Monomere 264 und 266	92
Schema 3.45:	Retrosynthetische Zerlegung des gemeinsamen Vorläufers 265	93
Schema 3.46:	Synthese der Boronsäure 267a sowie deren Ester 267b	93
Schema 3.47:	Synthese der Ausgangsverbindung 269	94
Schema 3.48:	Herstellung des Terphenyls 265 als gemeinsamen Vorläufer über zwei Syntheserouten.....	94
Schema 3.49:	Entschützung des Diacetylen 265	95
Schema 3.50:	Umsetzung von 4-Bromanisol 277 mit einem Zinkorganyl und PEPPSI-IPr TM	96
Schema 3.51:	Umsetzung von 4-Bromanisol 277 mit (PPh ₃)PdCl ₂	96
Schema 3.52:	Bromierung des Anisols 278 mit NBS.....	96
Schema 3.53:	Kupplung des Bromanisols 280 mit dem Butinol 268	99
Schema 3.54:	Umsetzung des geschützten Acetylen 265 unter Entschützungsbedingungen in Gegenwart des Elektrophils 2-EtHex- Br. 99	
Schema 3.55:	Gescheiterter Versuch der Substitution an dem deprotonierten Acetylen 276	100
Schema 3.56:	Substitution an 276 in THF/DMF mit 2-EtHex-Br.	101
Schema 3.57:	Umsetzung von 269 mit dem <i>n</i> -Octin.....	101
Schema 3.58:	Synthese der Boronsäure 289 über das zweistufige Verfahren.	102
Schema 3.59:	Synthese des Dinitro-substituierten Terphenyls 290 unter Verwendung zweier Bor-Spezies.....	102
Schema 3.60:	Reduktion des Nitroterphenyls 290	102
Schema 3.61:	Synthese des Bis-TMS-substituierten Terphenyls 292	103
Schema 3.62:	Mögliche Mechanismen der Cycloisomerisierung von 294	105
Schema 3.63:	Umsetzung von 292 mit GaCl ₃	106
Schema 3.64:	Deprotonierung und elektrocyclischer Ringschluss von alykierten Acetylenen 304 mittels DBU in siedendem NMP. ^[262]	106
Schema 3.65:	Erfolgreiche Cyclisierung des Terphenyls 292 mittels elektrocyclischem Ringschluss.....	106
Schema 3.66:	Synthese des Bis-Decyl-substituierten Dibenzoanthracens 310 über den für 294 etablierten Syntheseweg.	108
Schema 3.67:	Bromierung des Dibenzoanthracens 310	109
Schema 3.68:	Versuch der Umsetzung des Dibromids 311 in einer Yamamoto- Polymerisation.....	110
Schema 3.69:	Umsetzung von 311 mit dem Diphenylamin 312 zu dem hochfunktionalisierten Material 311	111
Schema 4.1:	Synthese von 168a über 4 Stufen.....	112

Schema 4.2:	Umsetzung der Vorstufe 169 zum Monomer 168a	112
Schema 4.3:	Zusammenfassung der Ergebnisse zu Polymerisationsexperimenten der Phenanthren-Monomere 168a , 180 und 185	113
Schema 4.4:	Mögliche Alternative zur Synthese quervernetzbarer Phenanthrenmonomere, X = Br, I	114
Schema 4.5:	Literatursynthese des 2,7-Dibrom-9,10-dipentylphenanthrens 322	115
Schema 4.6:	Vierstufige Synthese der Monomer 205 und 206	115
Schema 4.7:	Synthese der thermisch quervernetzbaren Lochleiter 256 und 260 ausgehend von Anilin 243	116
Schema 4.8:	Versuche der Umsetzung von 311 zu funktionellen Materialien.....	117

Abkürzungsverzeichnis

3DTAPBP	2,2'-Bis(<i>m</i> -di- <i>p</i> -tolylamino-phenyl)-1,10-biphenyl	bipy	2,2'-Bipyridin
3TPyMB	Tris(3-(3-pyridyl)mesityl)-boran	BmPyPB	1,3-Bis(3,5-dipyrid-3-yl-phenyl)benzol
α -NPD	<i>N,N'</i> -Bis(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin	Bn	Benzyl
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	Bu	Butyl
abs.	absolutiert	bp	<i>boiling point</i> (Siedepunkt)
Ac	Acetyl	BPhen	Bathophenanthrolin
acac	Acetylacetonat	c	Konzentration
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionoization</i>	CAN	Cerammoniumnitrat
Äq.	Äquivalent(e)	CBP	4,4'-Biscarbazolylbiphenyl
AIBN	Azo-bis-(isobutylnitril)	CIE	<i>international commission on illumination</i>
Alq ₃	Tris-8-Hydroxychinolin-aluminium	COD	Cyclooctadien
Ar	Aryl	CV	Cyclovoltmetrie
b	breit	Cy	Cyclohexyl
B3PYMBM	Bis-4,6-(3,5-di-3-pyridyl-phenyl)-2-methylpyrimidin	d	Dublett / Tag(e)
BAlq	Bis(2-methyl-8-chinolinolat)-4-(phenyl-phenylat)aluminium	δ	chemische Verschiebung
BBTC	3,6-bisbiphenyl- <i>N</i> -terphenyl-carbazol	Da	Dalton
BCP	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin	dba	Dibenzylidenaceton
BCzVBi	4,4'-Bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-biphenyl	DBA	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen
Bebq ₂	Bis(10-hydroxybenzo[<i>h</i>]-quinolinat)beryllium	DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
ber.	berechnet	DC	Dünnschichtchromatographie
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl	DCE	1,2-Dichlorethan
		DCM	Dichlormethan
		DCzPPy	2,6-Bis(3-(carbazol-9-yl)phenyl)pyridin
		Dec	Decyl
		DME	Dimethoxyethan
		DMEA	Dimethylethylamin
		DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
		DMI	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazolidinon
		DMS	Dimethylsulfid

DMSO	Dimethylsulfoxid	IPr	1,3-Bis(2,6-di- <i>i</i> -propyl)-imidazol-2-ylidene
DPEPhos	2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)diphenylether	ISC	<i>inter system crossing</i>
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphan)-ethylen	ITO	<i>indium tin oxide</i> (Indium-Zinn-Oxid)
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphan)-ferrocen	k_B	Boltzmann Konstante
dppp	1,2-Bis(diphenylphosphan)-propylen	konz.	konzentriert
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzialkalorimetrie)	LAH	Lithiumaluminiumhydrid
DTBP	Di- <i>t</i> -butylperoxid	LCD	<i>liquid crystal display</i> (Flüssigkristalldisplay)
EDTA	Ethylendiamintetraethansäure	LED	<i>light emitting diode</i> (Leuchtdiode)
EE	Ethylacetat	LG	<i>leaving group</i> (Fluchtgruppe)
$E_{F,Anode}$	Fermi-Niveau der Anode	LM	Lösungsmittel
$E_{F,Kathode}$	Fermi-Niveau der Kathode	LPPP	Leiter-poly- <i>p</i> -phenylen
Et	Ethyl	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
ETM	Elektronentransportmaterial	m	Multipllett
EI	Elektronenstoßionisation	η_{int}	interne Quantenausbeute
γ	Excitonen-/Elektronen-verhältnis	mCP	<i>meta</i> -Bis(9-carbazolyl)benzol
gef.	gefunden	Me	Methyl
ges.	gesättigt	MEH-PPV	Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl)-hexyloxy)phenylenvinylen
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie	min	Minute(n)
h	Stunde(n)	mp	<i>melting point</i> (Schmelzpunkt)
Hex	Hexyl	MS	Massenspektrometrie
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)	MSA	Maleinsäureanhydrid
HR	<i>high resolution</i> (Hochauflösung)	MTBE	Methyl- <i>t</i> -butylether
HTM	<i>hole transport material</i> (Lochleitermaterial)	n	Brechungsindex
		NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
		NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
		NMP	<i>N</i> -Methylpyrolidinon
		NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanzspektroskopie)

<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl	Py	Pyridin
Oct	Octyl	q	Quartet / Anteil des strahlungsbehafteten Zerfalls der Excitone
OLED	<i>organic light emitting diode</i> (organische Leuchtdiode)		
P	Polymerisationsgrad	r	Stöchiometrisches Monomerverhältnis
P3HT	Poly-(3-hexylthiophen)		
PAN	Polyanilin	<i>rac</i>	racemisch
PCPP	Poly-Cyclopenta[<i>def</i>]-phenanthren	R_f	Retentionsfaktor
PDBA	Poly-Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen	r_{st}	Anteil der emissiv nutzbaren Excitonen
PDI	Polydispersität	RT	Raumtemperatur
PE	Petrolether	SSA	<i>singlet-singlet-annihilation</i> (Singulett-Singulett-Löschung)
PEDOT	3,4-Ethylendioxythiophen	T	Temperatur
Pent	Pentyl	t	Triplett / <i>time</i> (Zeit)
PEPPSI TM	<i>pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation</i>	TADF	<i>thermally activated delayed fluorescence</i> (thermisch-aktivierte verzögerte Fluoreszenz)
PF	Polyfluoren	TAPC	1-Bis(4-(<i>N,N'</i> -di(4-tolyl)-amino)phenyl)-cyclohexane
Ph	Phenyl	TAZ	3-(4-Phenyl)phenyl-4-phenyl-5-(4- <i>t</i> -butyl)phenyl-1,2,4-triazol
PIF	Polyindenofluoren	TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
Pin	Pinakolat	TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
piq	1-Phenylisochinolin	TCTA	Tris-4-carbazoltriphenylamin
PL	Photolumineszenz	TCE	Tetrachlorethan
PO	Propylenoxid	Tf	Triflat
POF	Poly-9,9-dioctylfluoren	TFA	Trifluoressigsäure
ppi	<i>pixel per inch</i> (Pixel pro Zoll)	T_g	<i>glass transition temperature</i> (Glasübergangstemperatur)
PSS	Polystyrylsulfonat	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
ppy	2-Phenylpyridin	TMS	Trimethylsilyl
PPhen	Polyphenanthren		
ppm	<i>parts per million</i>		
PPP	Poly(<i>p</i> -Phenylene)		
PPV	Poly-(<i>p</i> -phenylene-vinylene)		
ppy	2-Phenylpyridin		
Pr	Propyl		
PVK	Polyvinylcarbazol		

2-TNATA	4,4',4''-Tris(<i>N</i> -(2-naphthyl)- <i>N</i> -phenylamino)triphenylamin
THF	Tetrahydrofuran
TPBi	1,3,5-Tri(2-phenylbenzimidazol)benzol
TPB	<i>N,N'</i> -Bis(4-tolyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin
TTA	<i>triplet-triplet-annihilation</i> (Triplet-Triplet-Löschung)
UV	Ultraviolett
VIS	<i>visible</i> (sichtbar)
X	Umsatz
Y	<i>yield</i> (Ausbeute)



1 Einleitung

Die Informationsaufnahme und -wiedergabe ist durch die globale Vernetzung der Menschheit und die zunehmende Schnelligkeit im Informationszeitalter immer bedeutsamer. So ist gerade in der nahen Vergangenheit eine enorme Entwicklung an mobilen Geräten der Informationsindustrie zu beobachten. Der Fortschritt in Technologien wie *smartphones* oder sogenannter *wearables*, welche die mobile Informationsaufnahme und –übermittlung ermöglichen, lebt von den Möglichkeiten, welche die eingesetzten Displaymaterialien bieten. Somit stellen sich für diese immer höhere Anforderungen.

In diesem Zusammenhang haben sich OLEDs, kurz für *organic light emitting diodes*, als Technologie der Wahl herausgestellt. Diese bieten gegenüber LCDs (*liquid crystal displays*) drei wichtige Eigenschaften, die sie für mobile Anwendungen überlegen machen. Zum einen sind OLEDs deutlich flacher und somit leichter als LCDs. Vor kurzem wurde von LG ein 55-Zoll-Prototyp mit einer Dicke von unter einem Millimeter vorgestellt.^[1] Zudem besteht die Möglichkeit flexible Displays herzustellen. Dieser Aufbau macht ein Display resistenter gegenüber Flexion und ermöglicht ebenso gänzlich neue Design-Optionen. Von Apple wurde kürzlich ein Patent für flexible Displays zur Verwendung in der Applewatch™ angemeldet^[2], aber auch die Markteinführung aktueller Geräte wie die des Galaxy S6 von Samsung macht sich die dreidimensionale Gestaltung des OLED-Displays bei seiner abgerundeten Displayfläche zu Nutze.^[3] Darüber hinaus sind OLEDs deutlich Energie-effizienter aufgrund ihrer selbstleuchtenden Eigenschaft, was eine größere Nutzungsdauer der Geräte pro Akku-Ladung ermöglicht. Neben den für mobile Applikationen wichtigen Eigenschaften bieten OLEDs größere Betrachtungswinkel, kürzere Ansprechzeiten, höhere Kontrastraten und realere Farbwiedergaben insbesondere auch die von anderen Display-Materialien unerreichten schwarz-Werte.^[4]

OLEDs basieren auf dem Prinzip der Elektrolumineszenz. Dieses wurde erstmals von Bernanose im Jahr 1953 beschrieben, welcher ein Farbstoffgemisch in einer inerten Polymermatrix durch Anlegen einer Spannung zum Emittieren sichtbaren Lichts brachte.^[5] Diesem Prinzip folgend wurde erst 10 Jahre später von Pope und Helfrich die elektrolumineszente Eigenschaft von einkristallinem Anthracen beschrieben.^[6] Besonders nennenswert in dieser frühen Entwicklungsphase ist die Arbeit von McDiarmid, Shirakawa und Heeger.^[7] Ihre Arbeit an halbleitenden dotierten organischen Polymeren wurde

letztendlich im Jahre 2000 mit dem Nobel-Preis honoriert.^[8-9] Die erste Entwicklung in Richtung einer kommerziell nutzbaren OLED gelang den Forschern Tang und VanSlyke von Eastman Kodak mit einer grün-emittierenden Zwei-Schicht-Diode.^[10] Heutige Entwicklungen zielen auf höhere Effizienz von OLEDs, deren Prozessierbarkeit, die bessere Farbwiedergabe der Emitter und ihre Lebensdauer.

2 Organische Licht-emittierende Dioden

2.1 Aufbau von OLEDs und Ladungsträgergenerierung

2.1.1 Die Ein-Schicht-Diode und Ladungsträgerinjektion

Zum Aufbau von OLED-Displays werden organische Halbleiter benötigt (Abbildung 2.1). Diese Halbleiter können kleine Moleküle und Dendrimere, aber auch polymerer Natur sein. Neben dem organischen Halbleiter besteht eine Leuchtdiode aus zwei Elektroden sowie einem Trägersubstrat, welches in der Regel Glas ist, für flexible Bauteile aber auch eine Plastikfolie sein kann. Die Kathode besteht üblicherweise aus unedlen Metallen, deren Kaskaden oder Legierungen. Als gängiges Material für die Anode wird Indium-Zinn-Oxid verwendet, welches transparent ist und die Auskopplung emittierter Strahlung über das Substrat zulässt. Eine der wichtigsten Eigenschaften, die zu Beginn ins Auge fällt ist die Bandlücke des Emittermaterials. Dieser energetische Unterschied, zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO für *highest occupied molecular orbital*) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO für *lowest unoccupied molecular orbital*), ergibt sich aus der Konjugationslänge des eingesetzten Halbleiters und ist maßgeblich für die Wellenlänge des emittierten Lichts.

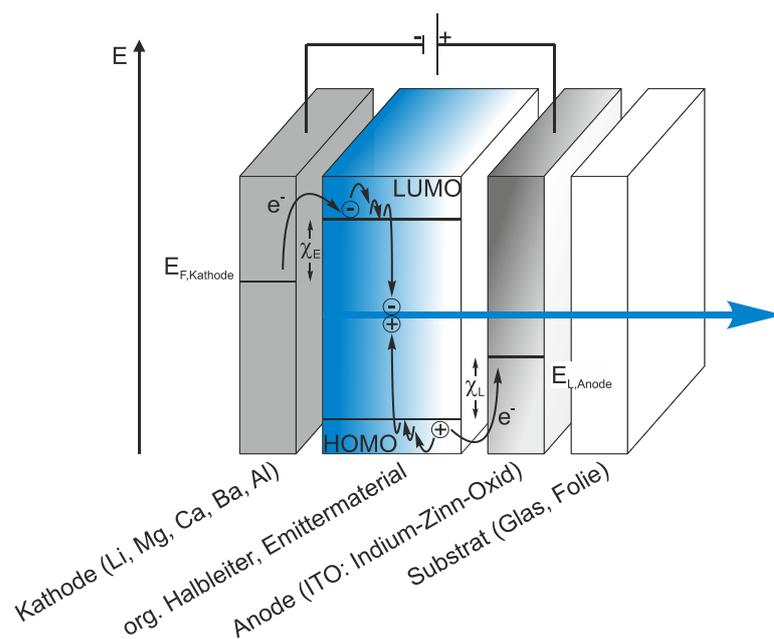


Abbildung 2.1: Aufbau einer Ein-Schicht-OLED bestehend aus Elektroden, Emittermaterial (blau) und Trägersubstrat.

Legt man nun eine Spannung an die Elektroden an, werden an der Anode aus dem Halbleiter Elektronen abstrahiert und es entsteht ein positiver Ladungsträger, ein sogenanntes Loch. Der Prozess ist als formale Oxidation anzusehen. Simultan wird an der Kathode ein Elektron in das LUMO des Halbleiters injiziert. Dieser wird damit reduziert und es entsteht ein negativer Ladungsträger. Für die Injektion der Ladungsträger bestehen energetische Barrieren χ , welche sich aus der energetischen Differenz der Fermi-Niveaus der Elektroden und der Lage der beteiligten Molekülorbitale ergibt. Je größer die Energiebarrieren χ sind, desto größer ist die benötigte Spannung zur Erzeugung der Ladungsträger und somit die *turn-on*-Spannung.^[11] Im bestehenden elektrischen Feld wandern die generierten Ladungsträger im Halbleiter nun über den *hopping*-Mechanismus aufeinander zu.^[12] Treffen sie sich, kann ein Exciton entstehen. Excitone entsprechen formal angeregten Zuständen. Relaxieren diese Zustände wird Licht mit einer, dem HOMO-LUMO-Abstand gemäßen Wellenlänge emittiert. Als Konkurrenzprozesse sind der strahlungslose Zerfall, sowie das Quenchen der Ladungsträger an der entgegengesetzten Elektrode zu nennen. Das Quenchen entspricht dem Entladen des Ladungsträgers an der entgegengesetzten Elektrode.

OLEDs lassen sich durch diverse Kennzahlen charakterisieren. Diese beschreiben die Effizienz, mit der Excitone erzeugt werden und aus ihnen Licht generiert wird. Hier wird zwischen interner (η_{int}) und externer (η_{ext}) Quantenausbeute unterschieden. η_{int} ergibt sich aus dem Produkt der nutzbaren Excitonen r_{st} , dem Anteil des strahlungsbehafteten Zerfalls q und dem Elektronen- zu Excitonenverhältnis γ .

$$\eta_{\text{int}} = r_{\text{st}}q\gamma$$

Für η_{ext} spielen hauptsächlich Lichtbrechungsprozesse eine Rolle. Diese ergeben sich aus materiellen Faktoren, wie dem Brechungsindex des verwendeten Substrats.

$$\eta_{\text{ext}} = 0.5n^{-2}\eta_{\text{int}} \approx 0.2\eta_{\text{int}}$$

Hat man es mit einem Bauteil zu tun, ohne Maßnahmen zur verbesserten Auskopplung von Licht, so nimmt man in der Literatur^[4] üblicherweise für $\eta_{\text{ext}} = 0.2\eta_{\text{int}}$ an. Die externe Quantenausbeute ist jedoch deutlich anschaulicher als η_{int} . Sie beschreibt das Verhältnis der aus dem Bauteil ausgekoppelten Photonen zu den injizierten Ladungsträgern, typischerweise den Elektronen.

Interessant sind ebenfalls die Anschaltspannung, die maximale Leuchtstärke, die Leuchtstärke bei maximaler externer Quantenausbeute sowie die Effizienz in Lichtstrom pro benötigter Leistung. Neben diesen Parametern spielen aber auch Materialkenngrößen eine Rolle. So wird üblicherweise das Emissionsmaximum λ_{max} angegeben. Dieses kann variieren, je nachdem ob das Spektrum in Lösung oder im dünnen Film aufgenommen wird. Das Emissionsspektrum hat eine Auswirkung auf die Farbreinheit. Will man RGB- oder CYMK-Displays herstellen,

so braucht man hierfür Emitter mit besonders reinen Farben. Diese wird nach Parametern der *Commission internationale de l'éclairage* in CIE-Koordinaten angegeben.^[13] Diese Koordinaten beschreiben die Lage einer Farbe auf eine zweidimensionalen Normfarbpalette. Zuletzt kann von einem Material ebenfalls die Photolumineszenz-Quantenausbeute Φ_{PL} angegeben werden.

Im folgenden Kapitel wird zum Vergleich der dargestellten Bauteile auf η_{ext} , Φ_{PL} , λ_{max} und die CIE-Koordinaten eingegangen. Der Vergleich von η_{ext} ist hier gerechtfertigt, da keine Bauteile vorgestellt werden, welche Technologien zur verbesserten Licht-Auskopplung mit sich bringen.

2.1.2 Mehr-Schicht-OLEDs zur Verbesserung der Effizienz

Um die Effizienz von organischen Leuchtdioden zu erhöhen, können neben dem Emittermaterial weitere Halbleiter (ETM und HTM) in das Bauteil eingeführt werden, welche die Injektion und Transport der Ladungsträger erleichtern (Abbildung 2.2).

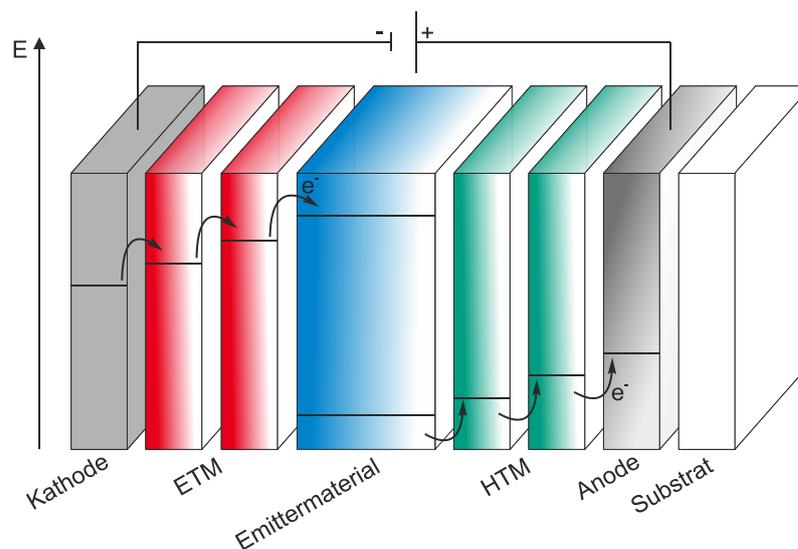


Abbildung 2.2: Möglicher Aufbau einer *multi-layer-OLED*.

So ermöglicht der Einsatz von Elektronentransportmaterialien (ETM) eine leichtere Ladungsträgerübertragung und -bewegung der Elektronen durch das Bauteil. Dem gegenüber stehen Lochleitmaterialien (HTM). Diese sind für eine verbesserte Mobilität und Erzeugung von Löchern notwendig. Daraus ergeben sich im Betrieb unter Spannung eine Kaskade von Reduktionsvorgängen auf der Kathodenseite und eine Reihe von Oxidationsvorgängen an der Anodenseite des Bauteils. Neben den Ladungsträger-leitenden Eigenschaften bieten ETM und HTM eine Blockierung der gegensätzlichen Ladungsträger um ein Quenchen dieser an den entgegengesetzten Elektroden zu vermeiden. Hierzu benötigen HT-Materialien ein hohes

LUMO und ETM ein tiefes HOMO. In Summe ergibt sich somit für beide Materialtypen wünschenswert eine möglichst große Bandlücke. Um die Kaskade des Ladungsträgerübertrags so effizient wie möglich zu gestalten, sollten die energetischen Abstände zwischen Fermi-Niveaus und Molekülorbitalen äquidistant gewählt werden.^[14-15]

Folgend sollen zunächst nötige Materialien zum Ladungstransport vorgestellt werden. Eine Übersicht relevanter und interessanter Emittermaterialien erfolgt anschließend in Kombination mit Bauteilen, in denen sie verwendet wurden. Hierdurch sollen Zusammenhänge zwischen Struktur und Performance klar und die strukturelle Entwicklung von Emittermaterialien von OLEDs verdeutlicht werden. Abschließend wird im Kapitel 2.4 auf die Synthesen eingegangen, deren Kenntnis relevant für den Inhalt dieser Arbeit ist.

2.1.3 Elektronentransportmaterialien

Für den Einsatz als ETM werden in der OLED-Forschung elektronendefizitäre Verbindungen verwendet. Diese müssen zur Verbesserung der Effizienz mehrere Eigenschaften erfüllen:^[4]

1. ein tief liegendes LUMO für eine effektive Elektroneninjektion von der Kathode ins ETM und vom ETM in den Emitter.
2. Eine hohe Elektronenmobilität für eine ausgeglichene Ladungsträgerinjektion.
3. Ein tief liegendes HOMO um den Lochtransport zur Anode zu unterbinden und ein Quenchen zu vermeiden.
4. Hohe Triplett-Energien um Excitone in den Bereich des Emittermaterials zu begrenzen.
5. Thermische Stabilität für eine hohe Lebensdauer.

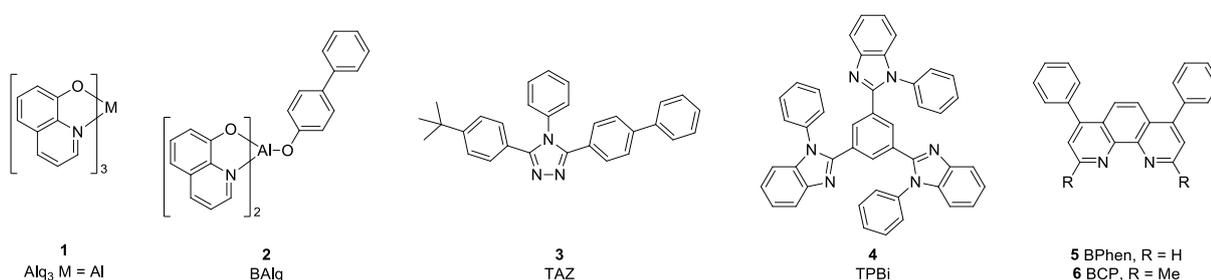


Abbildung 2.3: Gängige Elektronenleiter für den Aufbau von Mehr-Schicht OLEDs.

In Abbildung 2.3 sind diverse Materialien dargestellt, welche üblicherweise in Bauteilen eingesetzt werden. Alq₃^[10, 16-17] **1** wurde bereits 1986 von Tang und VanSlyke als grün-Emitter eingesetzt, eignet sich aber ebenfalls als Elektronenleiter.^[10] Derivate lassen sich durch Austausch des Zentralatoms durch Gallium oder Indium erzeugen.^[18] Durch den

Austausch eines Liganden erhält man BALq **2**, welches ein besseres Triplett-Level hat.^[17, 19] Neben diesen werden gerne Stickstoff-haltige Heteroaromaten wie TAZ **3**^[20-23], TBDi **4**^[21-25], BPhen **5**^[22, 26] oder BCP **6**^[17] verwendet. Diese zeichnen sich gegenüber den erstgenannten durch bessere HOMO-, LUMO- und Triplett-Level aus.

Trotz ihrer breiten Verwendung, eignen sich die in Abbildung 2.3 gezeigten Leitermaterialien aufgrund mangelnder Ladungsträgermobilität, Ladungsträger- und Excitonenblockierung sowie thermischer Stabilität nicht für den Einsatz in hocheffizienten kommerziellen OLEDs.^[4] So ist bei Verwendung von **1** bis **6** die Elektronen-Mobilität üblicherweise um den Faktor zwei bis drei geringer als die Mobilität der Löcher. Als Alternativen für eine balancierte Ladungsträgerinjektion und deren Transport, besteht Interesse an Pyridinderivaten^[27-29], Triazinen^[17, 23] und Azacenen^[30] (siehe Abbildung 2.4).

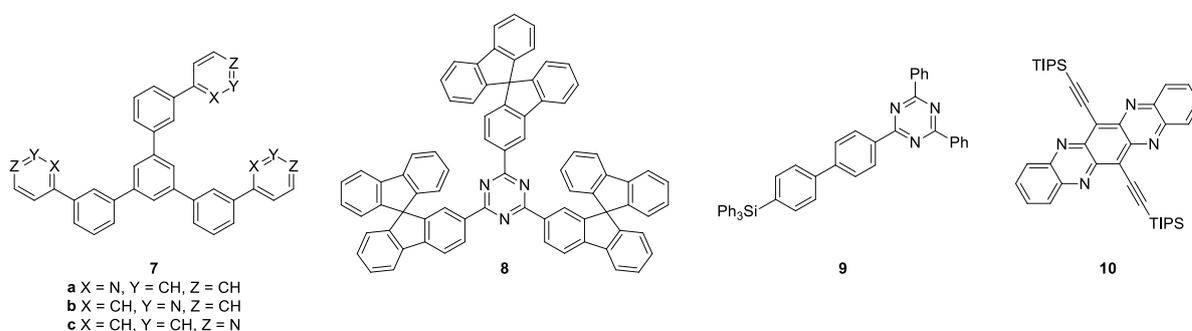


Abbildung 2.4: ETM mit hohen Elektronenmobilitäten und extremen Werten ihrer Molekülorbitalenergien.

Diese bieten im Gegensatz zu den gängigeren Materialien extreme Werte in ihren Molekülorbitalenergien und zusätzlich bessere Mobilitäten. So bietet das Tripyridin **7c** eine HOMO-Energie von -6.7 eV sowie eine LUMO-Energie von -2.9 eV bei einer Elektronenmobilität von $6.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[28], was die Werte der Materialien **1** bis **6** deutlich übertrifft. Ein Rekordwert für Elektronenmobilität wird für das Azacene **10** mit $>3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berichtet.^[30]

2.1.4 Lochtransportmaterialien

Den Elektronenleiter gegenüber stehen die Lochleitermaterialien. Diesen gemein ist eine elektronenreiche Struktur, meist durch das Strukturmuster eines Triphenylamins erzeugt (Abbildung 2.5). Einer der am meisten verwendeten Lochleiter ist TPD **11**.^[31-36] Dieser Struktur mit Benzidin-Kern folgend gibt es eine ganze Reihe von Derivaten, zu welchen auch α -NPD **12**^[33-34, 37-39] zählt. Davon verschieden ist der Aufbau des substituierten Cyclohexans TAPC **13**^[14, 32, 40-43] oder des Tricarbazols TCTA **14**^[44].

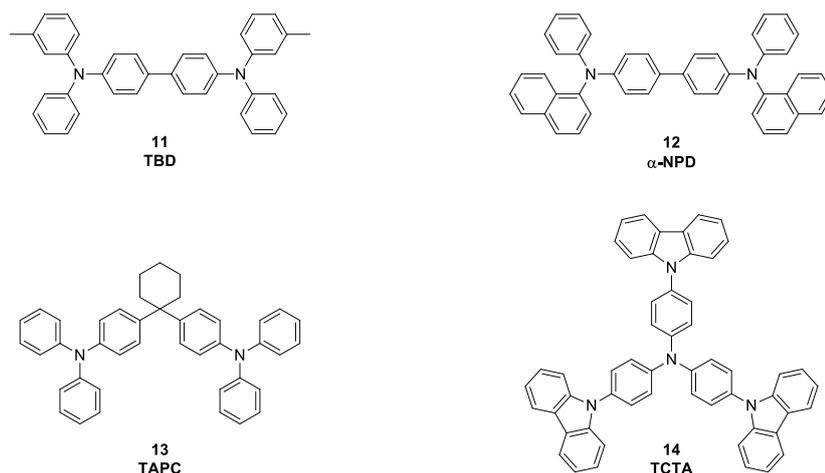


Abbildung 2.5: Triphenylamin-basierte Lochleitermaterialien.

Um die Effizienz solcher Materialien zu erhöhen, zielt man hauptsächlich auf die Verbesserung von drei Parametern ab. Für die thermische Belastbarkeit spielt die Glasübergangstemperatur T_g eine wichtige Rolle. Wird eine OLED über der Glasübergangstemperatur des Lochleiters betrieben, kristallisiert dieser und es kann aufgrund der Morphologieveränderung zu Rissen im Film kommen.^[45-46] Hierzu finden besonders an Substraten mit Benzidin-Kern Studien zur Erhöhung der T_g statt.^[33-34, 44, 47-49] Neben diesen werden gerne dendrimere Strukturen verwendet um den amorphen Charakter der dünnen Lochleiterschicht zu wahren.^[50] Neben T_g spielt die konformtionelle Reorganisation nach dem Oxidationsvorgang der Verbindung eine große Rolle.^[35-36, 51] Durch *tuning* der Reorganisationsenergie kann direkt auf das Oxidationspotential Einfluss genommen werden, was einen erleichterten Loch-Transfer bewirkt. Der dritte Parameter zur Materialoptimierung ist die Lage der Molekülorbitale.^[14, 52] Wie bereits erwähnt, wird die Injektion der Löcher und deren Transport über die Schichtgrenzen hinweg maximiert, wenn die energetischen Abstände zwischen Fermi-Niveau von ITO, dem HOMO des Lochleiters und dem HOMO des Emittermaterials äquidistant gewählt werden.^[14-15] Auf die Lage der Molekülorbitale wird durch Substitution mit elektronenziehenden oder -schiebenden funktionellen Gruppen Einfluss genommen.

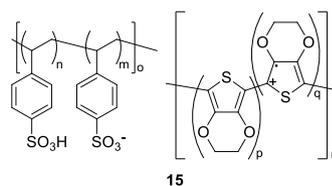


Abbildung 2.6: Struktur des PEDOT:PSS.

Neben den hier angesprochenen Triarylamin-Strukturen hat sich in der OLED-Forschung die Verwendung eines polymeren Lochleiters bzw. Lochinjektionsmaterials etabliert.

PEDOT:PSS ist ein Polymer-*blend*, welches direkt auf ITO aufgebracht wird und somit die erste Lochleiterschicht der Bauteile darstellt.^[53-55]

2.2 Emittermaterialien und die Generierung von Licht

2.2.1 Excitone, Spinstatistik und elektronische Übergänge

Wird durch geeignete Elektronen- und Lochleiternmaterialien eine ausgeglichene Injektion und Transport der Ladungsträger ermöglicht, so ist eine hohe Ladungsträgerdichte in der Emitterschicht garantiert. Finden sich die Ladungsträger in der Emitterschicht, werden Excitone gebildet. Aufgrund der Spinstatistik sind bei der Excitongenerierung vier Spin-Zustände möglich und es wird ein Singulett- zu Triplettverhältnis von 1:3 erreicht (siehe Abbildung 2.7). Singulettzustände können direkt unter Generierung eines Photons in den Grundzustand relaxieren (blau). Sie können ebenfalls durch *inter system crossing*, kurz ISC, in einen Triplett-Zustand überführt werden (grün). Der erste Vorgang wird Fluoreszenz genannt. Die Phosphoreszenz beinhaltet die Relaxation aus dem Triplettzustand (rot). Voraussetzung hierfür ist ein ISC, welches wiederum einen Spin-entkoppelnden Mechanismus benötigt.

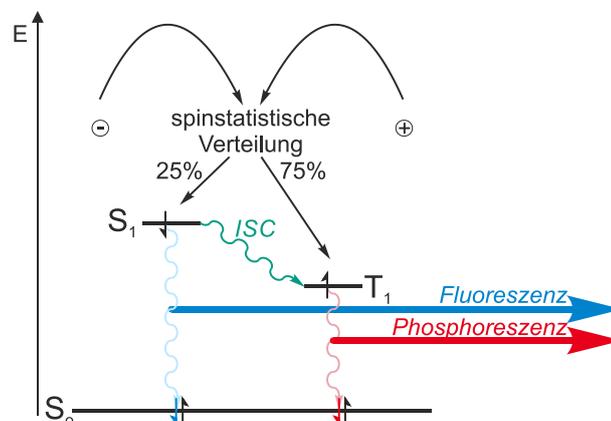
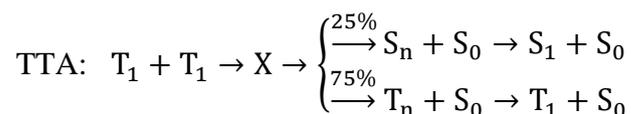


Abbildung 2.7: Grundlegende elektronische Übergänge: elektronische Anregung in den angeregten Singulettzustand S_1 oder Triplettzustand T_1 , ISC (grün) von S_1 nach T_1 , Fluoreszenz (blau) und Phosphoreszenz (rot).

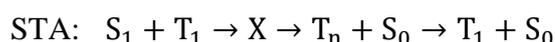
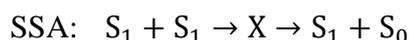
Bei gewöhnlichen organischen Verbindungen wird lediglich die Fluoreszenz beobachtet. Die hohe Triplettlebensdauer führt zum bevorzugten strahlungslosen Zerfall der entstandenen Triplettzustände. Nicht nur die Nutzung der Triplettzustände, sondern ebenso die effektive Konvertierung von S_1 in T_1 erfolgen durch die Verwendung von Schwermetallen wie Iridium oder Platin in metallorganischen Komplexen, die durch die hohe Spin-Bahn-Kopplung den nötigen Spin-(ent)koppelnden Mechanismus mit sich bringen.

2.2.2 Konkurrenzprozesse und *roll-off*

Es gibt Konkurrenzprozesse, welche nicht in Abbildung 2.7 eingezeichnet sind. Zu diesen zählen die strahlungslosen Zerfälle unter Generierung von Phononen. Dies spielt besonders bei den langlebigen Triplettzuständen eine Rolle, wenn es kein ISC zur Nutzung dieser Excitone gibt. Zudem können schwach gebundene Excitone, sprich bei geringer Coulomb-Anziehung der Ladungen, im elektrischen Feld dissoziieren. Besonders für fluoreszente Materialien spielt darüber hinaus das Photo-Quenchen, aufgrund des Überlapps von Emissions- und Absorptionspektrum eine große Rolle. Als vierte Quelle des Verlusts an Effizienz ist die Löschung von Excitonen zu nennen; in der Literatur als *annihilation* bezeichnet. Für die verschiedenen vorliegenden Excitone gibt es verschiedene Fälle der Exciton-Löschung. Zwei Triplett-Zustände können einen bimolekularen angeregten Zustand X bilden. Dieser zerfällt nach dem Prinzip der Spinstatistik in einen höher angeregten Triplett- oder Singulettzustand T_n oder S_n sowie den Grundzustand S_0 . Durch strahlungslosen Zerfall werden aus den Zuständen T_n und S_n die emissiv nutzbaren Zustände T_1 und S_1 .^[56]



Im Gesamtprozess der Triplett-Triplett-Löschung TTA (für *triplet-triplet-annihilation*) geht also eine Exciton verloren. Neben diesem Prozess können ebenso nach selber Manier Singulett untereinander (SSA für *singlet-singlet-annihilation*) sowie Singulett mit Triplett (STA für *singlet-triplet-annihilation*) Lösungsprozesse durchlaufen.



Die drei Prozesse spielen für die verschiedenen Materialien eine unterschiedlich starke Rolle. TTA kommt für phosphoreszente Materialien besonders zum Tragen. Es kann durch diesen Vorgang bis zu 50% der Excitone gelöscht werden. Die Generierung von Singulett zu 25% spielt keine Rolle, da diese durch effizientes ISC direkt in nutzbare Triplett überführt werden. Für fluoreszente Materialien spielt besonders die SSA eine bedeutende Rolle. Der Effekt ist aufgrund der geringen Singulettlebensdauer geringer als TTA für Phosphore. Auch der Vorgang des STAs spielt nur für Fluorophore eine Rolle, da bei Phosphoren Singulettzustände effektiv in Triplett überführt werden und deren Konzentration somit zu vernachlässigen ist.

Die genannten Prozesse skalieren mit der Exciton-Konzentration. Somit kommen sie bei hohen Stromdichten zum Tragen. Dies führt zum dem Phänomen des *roll-off*, der Abnahme der externen Quantenausbeute η_{ext} bei hoher Stromdichte. Aus diesem Grund wird in der

Emitterschicht das eigentliche Emittermaterial in einem sogenannten *host* verdünnt. Solche *hosts* sollten somit hohe Triplett-Energien haben, um Triplets auf dem Emitter (Gast) einzugrenzen. Angepasste HOMO- und/oder LUMO-Werte des *hosts* erleichtern zudem den Ladungsträgerübertrag aus den Loch- bzw. Elektronenleitern. Eine hohe Ladungsträgermobilität im *host* ermöglicht einen guten Übertrag zum eingebrachten Emitter. Und die Ausdünnung von Fluorophoren in der Emitterschicht verhindert effektiv das Photoquenchen.

2.2.3 Fluoreszente Emitter

Historisch gesehen lassen sich Fluorophore als Emitter erster Generation einstufen. So basieren die in der Einleitung beschriebenen Versuche auf der Verwendung von Anthracenen^[6] und dem Emitter Alq₃ **1**^[10]. Beide Materialien fluoreszieren. Wie jedoch aus den in Abbildung 2.7 hervorgehobenen Prozessen hervorgeht, stehen gewöhnlichen organischen Molekülen lediglich 25% der gebildeten Excitone zur Generierung von Photonen zur Verfügung, was eine maximal interne Quantenausbeute η_{int} von 25% zur Folge hat. Wird, wie üblich^[4], für die Auskopplung von Licht ein Wert von 20% angenommen, ergibt sich für fluoreszente Emitter lediglich eine zu erwartende theoretische externe Quantenausbeute η_{ext} von ca. 5%. Trotzdem gibt es Gründe sich mit Materialien zur Nutzung ihrer Fluoreszenz zu beschäftigen. Fluoreszente Emitter bieten gegenüber ihren phosphoreszenten Konkurrenten deutlich bessere Farbwerte in der tief-blauen-Region des Spektrums.^[57-58] Darüber hinaus bieten fluoreszente Emittermaterialien eine bessere Kontrolle über den *roll-off*^[56, 59], was auf die geringe Lebensdauer der Singulett-Zustände zurückzuführen ist. In diesem Kapitel werden zunächst wichtige Klassen an Fluorophoren vorgestellt und im Anschluss ein Überblick von besonders effizienten OLEDs mit Singulett-Emittern gegeben. Dies macht sie zur ersten Wahl für Applikationen bei denen leuchtstarke Medien benötigt werden, wie beispielsweise für die Umgebungsbeleuchtung.

Anthracene

Allein aus historischen Gründen spielt Anthracen als Emitter auf molekularer Ebene eine wichtige Rolle. Bereits 1963 wurde Anthracen als Einkristall zum Leuchten gebracht.^[6] Heute spielen Anthracenderivate eine wichtige Rolle als Emitter, da sie aufgrund ihrer großen Bandlücke ideal als blau-Emitter mit guten CIE-Koordinaten dienen. Für tief-blaue-Emitter müssen diese je nach Farbsystem die Werte 0.14, 0.08 oder 0.15, 0.06 erreichen. Hinzu kommt idealerweise ein Emissionsmaximum im Bereich von 440-450 nm, denn hier ist die Wahrnehmung des menschlichen Auges für die Farbe Blau maximal. Anthracene haben

zudem eine hohe Fluoreszenz- oder Photolumineszenzquantenausbeute Φ_{PL} (genauer Φ_F), eine hohe Ladungsträgermobilität und sie sind leicht derivatisierbar.^[57-58, 60] Letzteres wird durch Bromierung und anschließende Kreuzkupplung erreicht (Abbildung 2.8). Im einfachsten Fall lässt sich so das 9,10-Diphenylanthracen **18** erzeugen. Wird dieses als reines Emittermaterial eingesetzt, wird lediglich eine externe Quantenausbeute von $\eta_{ext} = 1.79\%$ mit schlechten CIE-Koordinaten für einen blau-Emitter. Der bathochrome shift des Emissionsspektrums wird mit Aggregation induzierter Emission erklärt.^[61] Eine Einbettung des Derivats **18** in den *host* **19** verbessert nicht nur die Effizienz sondern ebenso die Farbreinheit.

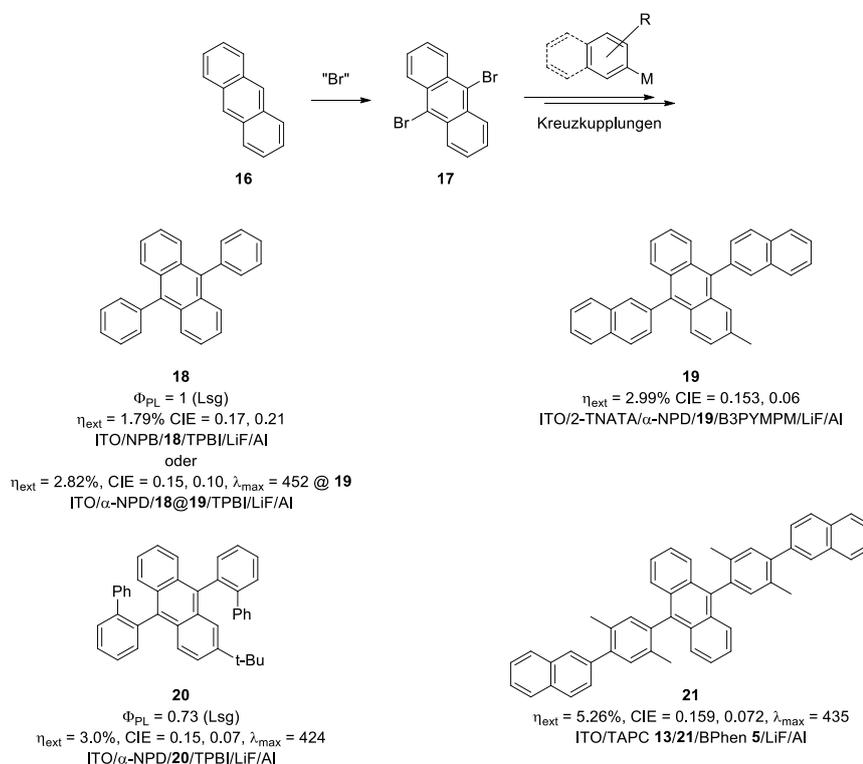


Abbildung 2.8: Oben: einfacher synthetischer Zugang zu Anthracenderivaten; unten: Beispiele der Entwicklung von Anthracen-Emittern.

Verfolgt man die Daten der Bauteile für die reinen Emittler **18** bis **21** in Abbildung 2.8 zeigt sich, dass mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten konsequent die Performance der Bauteile verbessert werden konnte und letztendlich mit dem ausgedehnten π -System **21** eine exzellente η_{ext} von 5.26% erreicht wird.^[62-64]

Die in Abbildung 2.8 gezeigte Materialentwicklung zeigt eindrücklich, dass zum Erreichen von hohen OLED-Performannewerten, wie über 5% für η_{ext} , konsequente Derivatisierungen von Halbleitern nötig sind. Es wird aber ebenso klar, dass die Emissionseigenschaften eines Emitters stark durch die Einbettung in einen *host* beeinflusst werden können.

Poly-*para*-phenylen-vinylen (PPV)

PPV **22** ist das erste Polymer, bei dem das Phänomen der Elektrolumineszenz EL beschrieben wurde.^[65] Insbesondere frühe Arbeiten beziehen sich jedoch auf die Synthese und Applikation des Polymers auf einem Substrat bzw. einer Elektrode.^[66] Dies hat den Grund, dass unsubstituiertes PPV **22** unlöslich ist. Ein Aufbringen auf eine Elektrode ist nur bei Precursor-Polymeren möglich, welche anschließend durch thermische Behandlung in die vollständig konjugierte Form **22** überführt werden. PPV **22** bietet nur eine geringe Quantenausbeute von $\Phi_{\text{PL}} \approx 0.27$ sowie geringe η_{ext} von 0.05% für einfache Bauteile (Abbildung 2.9).^[67-68] Erst durch die Einführung von Löslichkeits-vermittelnden Gruppen am Rückgrat des Polymers werden lösliche Polymere erhalten, welche die thermische Belastung der Bauteile drastisch verringert. Ein prominenter und viel untersuchter Vertreter ist MEH-PPV **23**.^[11, 69-71] Trotz vergleichbarer Φ_{PL} kann mit diesem Vertreter selbst in einfachen Bauteilen eine deutlich gesteigerte Effizienz erzielt werden. Wird zusätzlich ein Lochleitermaterial wie Polyanilin PAN eingeführt, lässt sich eine recht akzeptable Effizienz erzielen.

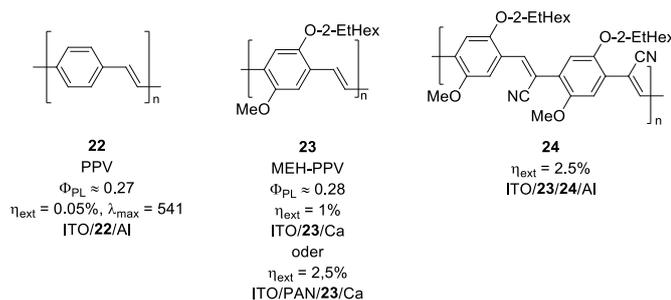


Abbildung 2.9: PPV und Derivate.

Jedoch werden für PPVs prinzipiell bessere Loch- als Elektronenleitungs-Eigenschaften beobachtet.^[66] Um dem entgegen zu wirken, können am Polymerrückgrat Elektronenziehende Gruppen wie Cyanide eingeführt werden.^[72] So wird mit dem streng alternierenden Copolymer **24** eine gute Quantenausbeute von $\eta_{\text{ext}} = 2.5\%$ berichtet. Eine Variation des Aromaten im Rückgrat sowie Elektronendonatoren sowie -akzeptoren am Rückgrat lassen ein *tuning* der Wellenlänge des Emittierten Lichts zu.

Poly-*para*phenylen (PPP) und seine Derivate

PPP bietet die Möglichkeit polymerbasierte blau-emittierende OLEDs zu erhalten. Jedoch ist PPP **25** wie zuvor PPV **22** ohne Löslichkeitsvermittler ein unlöslicher Festkörper. So muss ebenfalls über eine Precursor-Route zur Applikation dieses Polymers auf einem Substrat verfahren werden.^[73-75] Eine OLED mit PPP **25** in dem simplen Aufbau ITO/PPP/Al zeigt eine η_{ext} von 0.05%, vergleichbar zu PPV (siehe Abbildung 2.10).^[76-77] Erneut wird durch das

Einführen einer längeren Alkylkette am Polymerrückgrat ein löslicher Halbleiter **26** erhalten. In einer OLED mit dem Lochleiter Polyvinylcarbazol PVK wird eine, für solch einen simplen Aufbau, hervorragende Effizienz η_{ext} von 3% erreicht.^[78] Jedoch kann man durch den Vergleich der Emissionsmaxima erkennen, dass das Einführen der Löslichkeitsvermittler einen nicht unerheblichen Effekt hat. Der sterische Anspruch sorgt für eine Erhöhung des Dieder-Winkels der Phenylen-Einheiten im Rückgrat und somit zu einem hypsochromen *shift* des Spektrums.^[79]

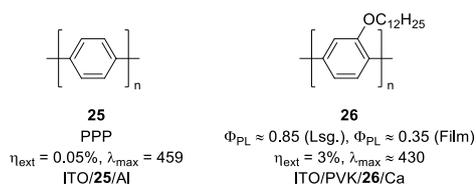


Abbildung 2.10: PPP **25** in einer Ein-Schicht-OLED sowie ein lösliches Derivat **26**.

Um diesem entgegen zu wirken, werden in der Literatur einzelne Phenylen-Einheiten im Rückgrat durch Kohlenstoff- oder Heteroatombrücken (Stickstoff, Silizium und weitere) überbrückt (Abbildung 2.11).^[57, 66, 80]



Abbildung 2.11: Überbrückte PPP-Derivate.

Nachfolgend wird auf Polyfluoren PF sowie Polyphenanthren kurz PPhen eingegangen. Ersteres hebt sich durch seine breite Anwendung von den übrigen Vertretern ab. Letzteres zeigt ebenfalls viel versprechende Eigenschaften als blau-Emitter. PPhen erfährt jedoch in der Literatur weitaus weniger Beachtung, ist jedoch, genau aus diesem Grund, relevant für den Inhalt dieser Arbeit.

Fluorene

Die einfachste Möglichkeit eine Teil-Planarisierung des PPP-Rückgrats zu erreichen ist durch Einführen eines sp^3 -Kohlenstoffs, wobei man zur Klasse der Fluorene gelangt. Der sp^3 -Kohlenstoff ermöglicht die Funktionalisierung mit zwei Substituenten. Die so erhaltenen Polymere sind unkompliziert herzustellen, zeigen hohe Quantenausbeuten Φ_{PL} von 0.55^[81] und bieten gute Film-bildende Eigenschaften.^[80, 82-83] Der leichte Zugang zu solchen Polymeren ist der nötigen Grundlagenforschung zum Verständnis von Zusammenhängen im

Emissionsverhalten und der daraus resultierenden Materialoptimierung dienlich. Im einfachsten Fall werden Alkylketten zur Erhöhung der Löslichkeit eingeführt.

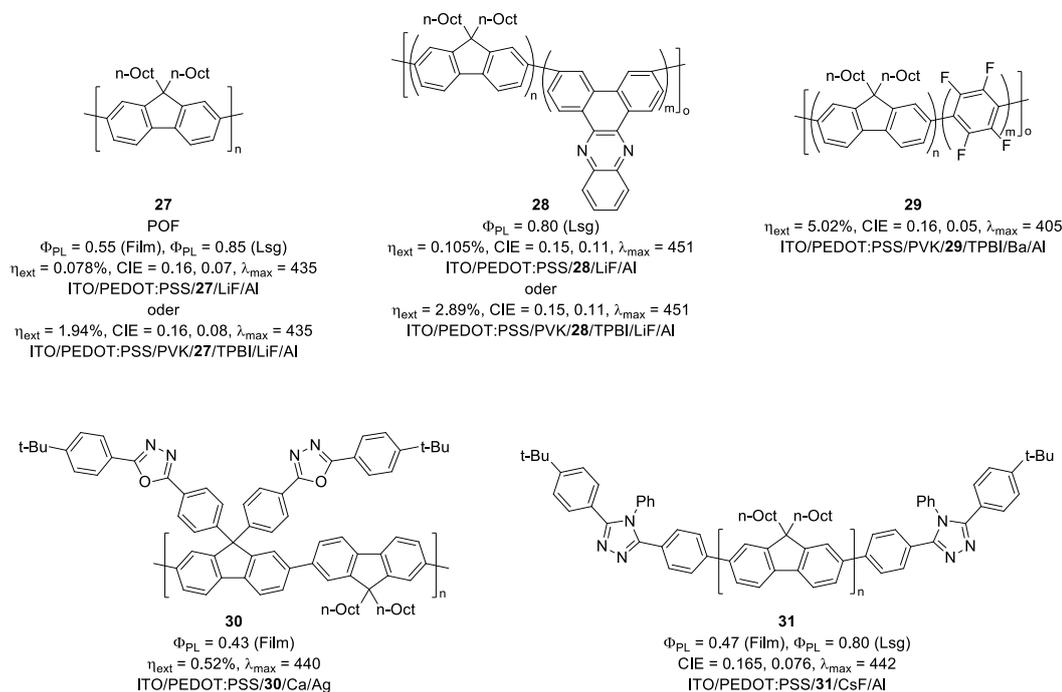


Abbildung 2.12: POF **27** sowie die Copolymere **28**, **29** und **30** und ein Triazol-*end-gecapptes* POF **31**.

In Abbildung 2.12 sind die PFs **27** bis **31** in verschiedenen Bauteilen dargestellt. Das populäre Polymer Poly-9,9-dioctylfluoren POF **27** (siehe Abbildung 2.12) zeigt in dem einfachen Bauteil, mit lediglich PEDOT:PSS als Lochleiter, sehr gute Farbkoordinaten bei sehr geringer Effizienz.^[84] η_{ext} kann deutlich gesteigert werden, bei der Verwendung des Lochleiters PVK und vor allem einer verbesserten Elektroneninjektion mittels TPBI **4**. Denn wie bereits PPV zeichnen sich auch PFs vornehmend als p-Halbleiter aus und die Lochmobilität ist der Elektronenmobilität deutlich überlegen.^[80, 82-83, 85-86] Um diesen Nachteil zu überwinden, können Elektronen-ziehende Gruppen im Polymerrückgrat (z.B. **28** und **29**)^[84, 87], an Seitenketten (z.B. **30**)^[88] oder als *end-capping* (z.B. **31**)^[89] eingesetzt werden.

Vergleicht man die Polymere **27**, **28** und **29** kann man an den Bauteilen mit identischer fortgeschrittener Konfiguration einer vier-Schicht OLED einen Trend erkennen. **28** und **29** übersteigen η_{ext} von **27** deutlich. Die Etablierung der Comonomere hat jedoch nicht nur Einfluss auf η_{ext} . **28** bietet schlechtere Farbkoordinaten bezüglich blau, wohingegen das **29**-Bauteil nahezu perfekte Farbkoordinaten, jedoch eine zu kurze Wellenlänge des Emissionsmaximums erreicht. Weitere Beispiele für verbesserte Elektronenaffinitäten der Polymere bieten **30** und **31**. Leider kann durch ein einfacheres OLED-*set-up* und unvollständiger Daten kein übergreifender Vergleich von **27** bis **31** stattfinden.

Will man neben Elektronen-ziehenden auch Elektronen-schiebende Substituenten im Polymer vereinen, um generell eine verbesserte Ladungsträgermobilität im Emittermaterial zu erreichen, ergeben sich sehr aufwendige Strukturen, wie die des Polymers **32** (siehe Abbildung 2.13). Im statistischen Copolymer wird durch Verwendung eines über eine Alkylkette verbundenen Triarylamins ein Lochleiter etabliert. Durch das *end-capping* mit einem Triazol wird die Elektronenaffinität erhöht. Hieraus ergibt sich trotz der nicht allzu aufwendigen Bauteil-Struktur die bisher effizienteste OLED mit einem polymeren Emittler mit $\eta_{\text{ext}} = 7.28\%$.

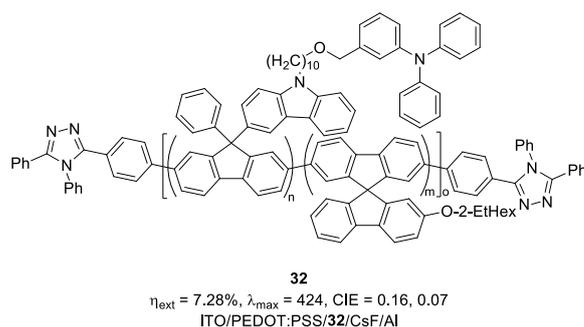


Abbildung 2.13: Polyfluoren mit der bisher höchsten berichteten Effizienz.

Nicht nur die Einbettung der Ladungsträgermaterialien im Emittler zeigen die fortschrittliche Architektur des Polymers **32**. Poly-Alkylfluorene zeigen bei thermischem Stress im Bauteil und im Betrieb einen bathochromen *shift* des Emissionsspektrums. Dieser resultiert durch den Aufbau einer zusätzlichen grünen Emissionsbande. Lange wurde diskutiert, ob diese durch die Bildung von Exciplexen bzw. durch Aggregations-induzierter Emission zustande kommt.^[90-97]

Jedoch stammt die grüne Bande von einem Übergang der auf Fluorenonen lokalisierten Excitone.^[98-111] Fluorenone entstehen durch photo- oder elektro-induzierten Abbau und sind typischerweise bei alkylierten Fluorenen zu finden. Bereits sehr geringe Anteile von monoalkyliertem Fluorenmonomer können später einen drastischen Effekt im Bauteil bewirken, da diese den Oxidationsprozess zum Fluorenon leicht durchlaufen können. Durch die hohe Reaktivität des tertiären, benzyliischen Kohlenstoff C-9 ist eine leichte Oxidation möglich. Dies muss mit massiven Bemühungen zu außerordentlichen Reinheiten bezüglich der Monomere bezahlt werden. Eine weitere Lösung ist bereits an Polymer **32** zu erkennen. Die Substitution des überbrückenden sp^3 -Kohlenstoffs mit Aryl-Substituenten oder die Einbindung in einer spiro-Verbindung sorgt für eine deutlich verbesserte Stabilität.

Eine alternative Möglichkeit zu definierten Systemen mit hoher Reinheit zu kommen sind niedermolekulare Verbindungen oder auch Dendrimere. In Abbildung 2.14 sind zwei herausragende Beispiele vorgestellt. Mit dem Fluorentriemer **33** wird eine erstaunlich hohe

Quantenausbeute von 90% im Film erreicht. Im vier-Schicht-Bauteil wird folglich eine hohe Effizienz von über 5% erreicht, jedoch ist das Emissionsspektrum sehr kurzwellig. Gleiches gilt für das Dendrimer **33**. In einer drei-Schicht-Diode wird eine herausragende externe Effizienz von $\eta_{\text{ext}} = 6.8\%$ erreicht.

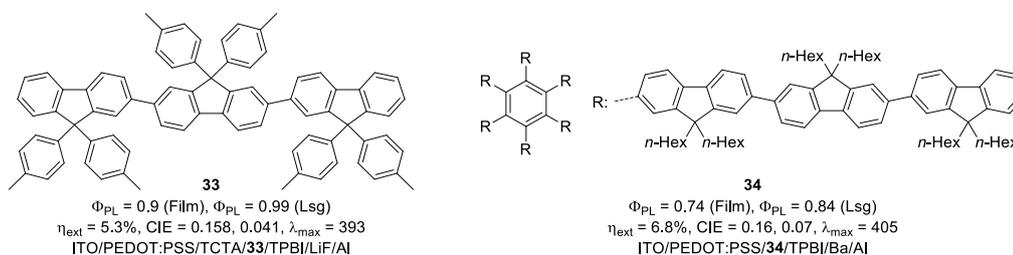


Abbildung 2.14: Niedermolekularer Fluoren-Emitter **33** und **34**.

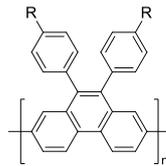
Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, dass zum Erreichen einer hohen Effizienz in Polymerbasierten OLEDs massive Modifikationen möglich und nötig sind. Die Vorgehensweisen sind hierbei die Modifikation der Ladungsträgeraffinitäten, *tuning* der Molekülorbitallagen, Verbesserung filmbildender Eigenschaften sowie Funktionalisierungen zur erhöhten Stabilität.

Phenanthrene

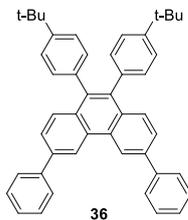
Neben einer C-sp³-Brücke lässt sich das PPP-Rückgrat durch eine Ethylenbrücke planarisieren. Auch hier ist die Etablierung zweier Seitenketten zum Einführen von Löslichkeitsvermittlern oder funktionellen Gruppen möglich. Scheinbar wird in der Literatur lediglich ein Bauteil bestehend aus einem PPhen mit PPP-Rückgrat beschrieben.^[112-113] Neben diesem gibt es Evidenz einer Reihe niedermolekularer Emitter.^[114]

Wie aus Abbildung 2.15 zu entnehmen ist, wird bei Verwendung eines reinen phenanthroiden Rückgrats wie im Polymer **35** eine für eine vertretbare Quantenausbeute Φ_{PL} von 0.56 erreicht. Leider wird von den Autoren um Müllen keine Effizienz der Bauteile angegeben, wobei diese mit Sicherheit durch eine fortschrittlichere Bauteile-Konfiguration mit Elektronenleitern erhöht werden kann.^[112] Die Farbkoordinaten sowie die Wellenlänge des emittierten Lichts lassen ebenfalls Raum zur Verbesserung.

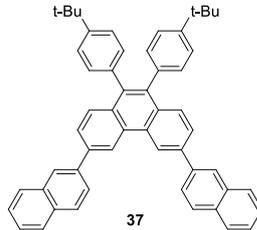
Die angesprochenen niedermolekularen Emitter **36** bis **38** erreichen in den elaborierteren Bauteilen sehr gute η_{ext} . Auch die Farbreinheiten gegenüber dem polymeren Vertreter **35** sind besser. Die hier vorgestellten wenigen Beispiele mit vielversprechenden Ergebnissen belegen die Dringlichkeit des oben angesprochen Forschungsaufwands, auf welchen im Kapitel 3.1 eingegangen wird.



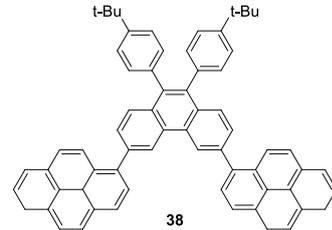
35
 R = *n*-Oct: $\Phi_{\text{PL}} \approx 0.56$
 R = *n*-Dec: CIE = 0.19, 0.14, $\lambda_{\text{max}} \approx 403$
 ITO/PEDOT:PSS/35/Ca/Al



36
 $\Phi_{\text{PL}} = 0.57$ (Film)
 $\eta_{\text{ext}} = 5.2\%$, $\lambda_{\text{max}} \approx 397$ (Film), CIE = 0.14, 0.10
 ITO/ α -NPD/TCTA/36@BCzVBi/BCP/Ca/Al



37
 $\Phi_{\text{PL}} = 0.64$ (Film)
 $\eta_{\text{ext}} = 5.6\%$, $\lambda_{\text{max}} \approx 418$ (Film), CIE = 0.14, 0.13
 ITO/ α -NPD/TCTA/37@BCzVBi/BCP/Ca/Al

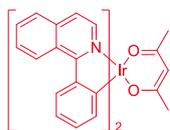


38
 $\Phi_{\text{PL}} = 0.83$ (Film)
 $\eta_{\text{ext}} = 6.4\%$, $\lambda_{\text{max}} \approx 460$ (Film), CIE = 0.14, 0.14
 ITO/ α -NPD/TCTA/38@BCzVBi/BCP/Ca/Al
 oder
 $\eta_{\text{ext}} = 7.7\%$, CIE = 0.14, 0.14
 ITO/MoO₃/ α -NPD/TCTA/38@BCzVBi/BCP/Ca/Al

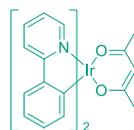
Abbildung 2.15: Beschrieben Phenanthren-Emitter und deren Verwendung in Bauteilen.

2.2.4 Phosphoreszente Emitter

Als OLEDs zweiter Generation lassen sich Bauteile mit phosphoreszenten Emittern beschreiben. Um eine effektive Phosphoreszenz zu zeigen, müssen die eingesetzte Materialien einen Mechanismus aufweisen, welche die Relaxation der Triplett-Zustände zulässt. Dies wird mit dem Einsatz von Schwermetallkomplexen wie Iridium oder Platin erreicht. Diesen ist ein ISC zur Nutzung der Triplett-Zustände aufgrund ihrer großen Spin-Bahnkopplung möglich. Durch die zusätzliche effektive Überführung der Singulettzustände in Triplets ist eine theoretische interne Quanteneffizienz η_{int} von 100% möglich.



39
 (piq)₂Ir(acac)
 $\eta_{\text{ext}} = 19.3\%$
 ITO/MoO₃/ α -NPD/39@BBTC/BCP/Bebq/LiF/Al



40
 (ppy)₂Ir(acac)
 $\eta_{\text{ext}} = 23.4\%$
 ITO/MoO₃/CBP/40@CBP/TPBI/LiF/Al



41
 FIrpic
 $\eta_{\text{ext}} = 26\%$
 ITO/3DTAPBP/41@TCTA/41@DCzPPy/BmPyPB/LiF/Al

Abbildung 2.16: Drei typische Vertreter Iridium^{III}-basierter Phosphore und deren Einbettung in hoch effizienten OLEDs.

Folgend sollen an dieser Stelle prinzipielle Design-Merkmale solcher Emittermaterialien vorgestellt werden und ein Überblick besonders effizienter Vertreter im RGB-Spektrum gegeben werden. In Abbildung 2.16 sind drei Vertreter phosphoreszenter Emitter basierend

auf Ir^{III} dargestellt.^[115-117] In den drei Fällen ist eine Gemeinsamkeit in der Ligandenstruktur zu erkennen. So sind Ir-Phosphore typischerweise mit mindestens einem 1-Phenylpyridin-Liganden versehen.^[4] Dieser lässt sich durch Annelierung weiterer Ringe (siehe **39**) oder Einführen von Substituenten (**41**) modifizieren. Ebenso ist denkbar, die Pyridineinheit durch andere Heterocyclen oder die Phenyleinheit durch NHCs oder ebenfalls Heterocyclen auszutauschen. Hierdurch lässt sich eine nahezu unbegrenzte Bandbreite an Derivaten mit verschiedenen Emittereigenschaften herstellen. Neben der gemeinsamen Ligandenstruktur fällt auf, dass sämtliche Bauteil-Beispiele die Einbettung des Emitters in einem *host* gemein haben. Eine Einbettung von Phosphoren in *hosts* ist eine übliche Vorgehensweise. Grund hierfür ist die nötige Verdünnung der Emitter im *host* um selbst-Absorption, Konzentrationsquenchen und TTA der Emitter untereinander zu vermeiden.^[118] Besonders bei Phosphoren spielt, aufgrund der höheren Triplett-Lebensdauer gegenüber Singulett, TTA eine entscheidende Rolle, denn dies wirkt sich im Gegensatz zu Fluorophoren auf die Quanteneffizienz aus.^[56] **39** ist z.B. in BBTC, einem Carbazol-Derivat eingebettet.^[115] Die elektronenreiche Struktur des Carbazol-*hosts* zielt auf einen verbesserten Lochtransport. Derselbe Gedanke wird mit der Einbettung von **6** in CBP, ebenfalls einem Carbazolderivat, verfolgt.^[116] Ein sehr ausgereiftes Modell ist rechts in Abbildung 2.16 zu finden. Hier sind zwei Emissionsschichten, jeweils mit dem bekannten Emitter Flrpic **41** zu finden, wobei einerseits ein verbesserter Lochtransport durch die Einbettung in TAPC **13** und andererseits eine höhere Elektronenmobilität mit dem Pyridinderivat DCzPPy gewährleistet wird.^[117]

2.2.5 Verzögerte Fluoreszenz und Triplett-Triplett Annihilation

Wird der Prozess des TTA in Bauteilen mit Fluorophoren genutzt, wird die natürliche Grenze der internen Quanteneffizienz von η_{int} von 25% überschritten.^[119-123] Grund hierfür ist, dass aus einer Triplett-Triplett-Löschung zu 25% ein Singulett-Exciton gebildet werden kann (siehe Kapitel 2.2.1). Dieser Vorgang wird in der Literatur als *delayed fluorescence* (verzögerte Fluoreszenz) beschrieben und Bauteile solcher Natur können als OLEDs dritter Generation bezeichnet werden. Mit der Annahme einer Lichtauskopplungseffizienz von 20%^[4] sind somit $\eta_{\text{ext}} > 5\%$ zu erwarten. Den bisherigen Faden dieses Kapitels aufgreifend, soll an dieser Stelle lediglich ein Beispiel eines Blau-Emitters **42** gezeigt werden (siehe Abbildung 2.17).^[124] Dieser vereint ein *para*-Phenylen Strukturmuster mit den hocheffizienten Anthracenen. Vergleicht man **42** zu den oben genannten Strukturen in Abbildung 2.8, zeigt sich, dass nochmals eine enorme Effizienzsteigerung auf $\eta_{\text{ext}} = 12\%$ bei effektiver Nutzung von TTA sogar in recht simplen Bauteilen wie in Abbildung 2.17 gezeigt, möglich ist.

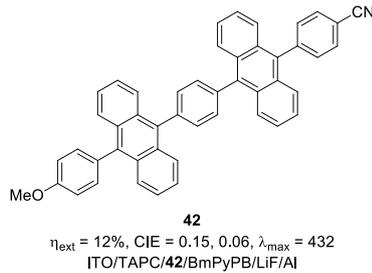


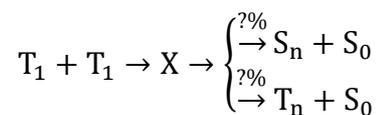
Abbildung 2.17: Beispiel einer hoch-effizienten blauen OLED basierend auf dem Prinzip der verzögerten Fluoreszenz mittels TTA.

Um die Triplettzustände effektiver zu nutzen werden Emittler üblicherweise in *host*-Materialien fein abgestimmter Molekülorbitale eingebettet, was in der Regel einen komplizierteren Diodenaufbau und ausgiebiges Materialdesign zur Folge hat.^[57]

Nimmt man für TTA eine statistische 3:1 Spinverteilung an, sind lediglich ein Achtel (Bildung eines Excitons aus Zweien durch den TTA-Prozess sowie 25% Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Singulett-Excitons) der Triplettzustände in verzögerter Fluoreszenz nutzbar.

$$\eta_{ext} = 0.2 \cdot \eta_{int} = 0.2 \cdot \left(0.25 + \frac{1}{2} \frac{0.75}{4}\right) \approx 0.07$$

Daraus ergibt sich, wie in der oben genannten Gleichung zu sehen, eine externe Quanteneffizienz von ca. 7%. Das in Abbildung 2.17 gezeigte Beispiel zeigt jedoch eindrücklich, dass selbst dieser theoretische Wert deutlich überschritten werden kann. Kondakov et al. von Eastman Kodak konnten zeigen, dass für die Spinverteilung die energetische Lage der Zustände für das Verteilungsverhältnis elementar ist.^[125] Bei einer Analyse der bereits in Kapitel 2.2.2 gezeigten Formel des TTA wird die energetische Lage der Zustände S_n und T_n vernachlässigt.



Wählt man $T_2 > T_1 + T_1$ ($n = 2$) und $S_1 \leq T_1 + T_1$ ($n = 1$), werden deutlich bevorzugt Singulett-Excitone erzeugt und für η_{int} werden Werte von bis 62.5% bzw. für η_{ext} bis 12.5% erreicht. Ein weiterer enormer Vorteil der verzögerten Fluoreszenz ist die gute Verträglichkeit mit hohen Stromdichten aufgrund der daraus resultierenden hohen Excitondichte. Somit werden auch noch bei hohen Lumineszenzen von mehr als 10000 cd m² gute η_{ext} erreicht.

2.2.6 Thermisch-aktivierte verzögerte Fluoreszenz

Neben effektivem ISC über Spin-Bahn-Kopplungen und TTA gibt es eine weitere Möglichkeit Triplettzustände zur Generierung von Licht zu nutzen. Wie aus Abbildung 2.18 hervorgeht, werden nach Spin-statistischer Verteilung der Excitonen aus Singulett-Excitonen direkt Photonen durch Fluoreszenz generiert (blau). Ist, gegeben durch die elektronischen Eigenschaften des Emitters, der energetische Unterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand des Emitters sehr klein ($\Delta E_{ST} \approx k_B T$ für $T \approx RT$), werden Triplets nun durch einen thermischen Stimulus in Singulets überführt (grün). Dieses umgekehrte ISC wird RISC genannt (*reverse inter system crossing*). Diese thermische Konvertierung des Triplets und Nutzung der verzögerten Fluoreszenz wird in der Literatur als TADF bezeichnet und kann bei vollständiger Nutzung der Triplett- sowie Singulettzustände eine theoretische η_{int} von 100% erreichen.^[126]

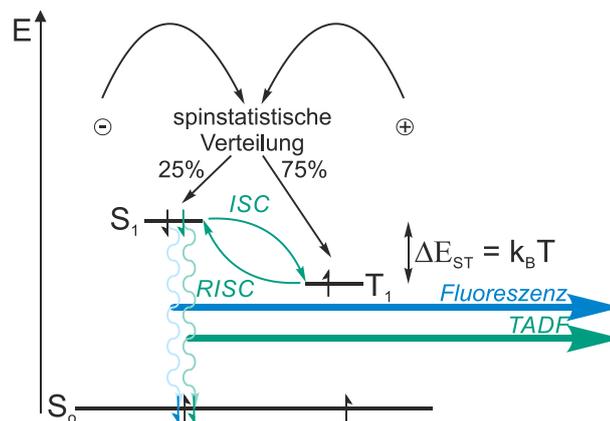


Abbildung 2.18: Mechanismus der thermisch-aktivierten verzögerten Fluoreszenz TADF.

Ein geringes ΔE_{ST} wird durch Etablierung von Charge-Transfer-Zuständen erreicht. Dies kann in organischen Halbleitern durch eine Donor-Akzeptor-Struktur gelingen. Durch eine räumliche Trennung des HOMOs und des LUMOs werden Charge-Transfer-Zustände stabilisiert. Zusätzlich sollten TADFs eine rigide Struktur aufweisen um einen strahlungslosen Zerfall der langlebigen Triplettzustände zu unterbinden. In metallorganischen Komplexen werden stabile Charge-Transferzustände durch die Verwendung von d^{10} -konfigurierten Zentralatomen wie Cu^I , Ag^I oder Zn^{II} erreicht. Diese bieten mit ihren schwachen Spin-Bahn-Kopplungen langlebige Triplettzustände, welche durch Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) und ein daraus resultierendes geringes ΔE_{ST} genutzt werden können. Erneut verhindert eine rigide Struktur, diesmal am Liganden, Excitone durch strahlungslosen Zerfall zu verlieren. Solche Metallkomplexe sind nicht nur weniger toxisch, sondern ebenso erheblich weniger kostenintensiv als Ir^{III} -basierte Phosphore. Um einen Eindruck über verwendete

Materialien zu geben, werden an dieser Stelle zum einen ein rein organischer TADF-Halbleiter **43**^[126] sowie ein Cu-Komplex **44**^[127] vorgestellt.

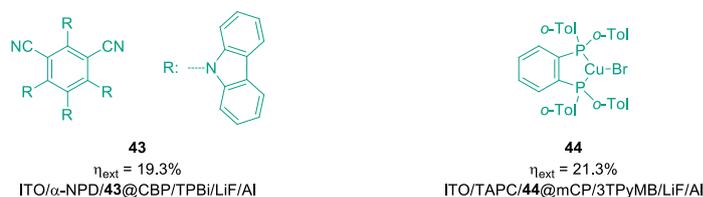


Abbildung 2.19: Organischer und Kupfer-haltiger TADF-Grün-Emitter.

In der wichtigen Arbeit der Gruppe von Adachi wird die räumliche Trennung von HOMO und LUMO durch die sterische Überfrachtung des Benzols **43** erreicht. Donorstrukturen werden durch die Carbazolyl-substituenten realisiert. Die Cyanid-Substituenten stellen die Elektronensenke dar. Wie **44** zeigt, kann die Realisierung von hocheffizienten MLCT-TADF-Systemen sehr simpel sein. Der Komplex wird durch einfaches Rühren des relativ simplen Liganden mit CuBr erhalten.

Bei Vergleich der TADFs mit Phosphoren aus Kapitel 2.2.4 wird klar, dass beide Emittermaterialien am oberen Ende der möglichen Ausschöpfung der generierten Excitonen stehen. Wie auch bei Phosphoren spielt bei TADFs TTA, aufgrund der längeren Triplett-Lebensdauer, als Beitrag zum *roll-off* eine massive Rolle. Die hohen η_{ext} werden somit bei geringer Stromdichte erreicht und man erhält mit TADFs prinzipiell leicht-schwächere Dioden.

2.3 OLED-Fertigung

OLEDs werden schichtweise produziert. Dem Aufbau in Abbildung 2.2 folgend, wird mit ITO-beschichtetem Glas oder Folien begonnen. Auf die ITO-Schicht werden Schritt für Schritt die Schichten organischer Halbleiter aufgebracht und schließlich mit dem Aufdampfen der Metallkathode abgeschlossen. Um die organischen Halbleiter auf das ITO-beschichtete Substrat aufzubringen, stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung.

Als ersten können diese, vorausgesetzt sie bringen einen nennbaren Dampfdruck mit sich, im Hochvakuum auf die Träger aufgedampft werden. Dies führt in der Regel zu hocheffizienten Bauteilen. Grund hierfür ist die hervorragende Kontrolle über Schichtdicke sowie der Erhalt einer äußerst homogenen Oberfläche. Jedoch hat dieses Vorgehen erhebliche Nachteile. Bis zu 80% des eingesetzten Materials geht in der Hochvakuumkammer beim Bedampfen verloren und nur ein geringer Teil erreicht das Substrat. Zudem wird eine Applikation im Hochvakuum mit steigender Substratgröße, wie beispielsweise bei Großbild-Fernsehgeräten,

enorm teuer. Zudem sind von dieser Methode Substanzen mit niedrigem Verdampfungspunkt oder gar keinem vorhanden Dampfdruck, wie bei Polymeren, ausgeschlossen.

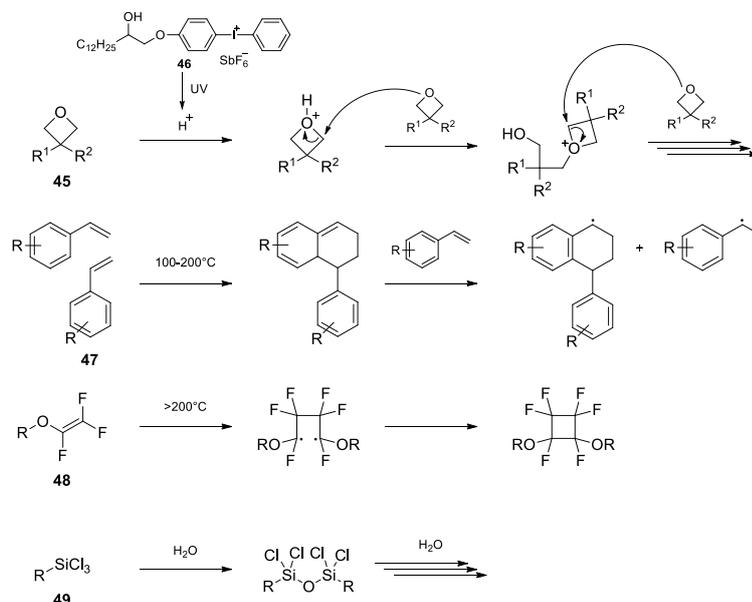
Dem gegenüber steht eine flüssig-Prozessierung der Bauteile. Dies geschieht im einfachsten Fall durch *spin-coating* und im besten Fall durch Drucken. Der *roll-to-roll* Prozess als Massenfertigung von Dioden stellt die Spitze der Kostenoptimierung in der OLED-Produktion dar. Für eine erfolgreiche flüssig-Prozessierung müssen die eingesetzten Halbleiter eine ausreichende Löslichkeit sowie vernünftige Film-bildende Eigenschaften mitbringen, um möglichst homogene Schichten zu erzeugen. Die größte Herausforderung in der flüssig-Prozessierung liegt jedoch in der Applikation von mehreren Schichten übereinander. Bei gegebener Löslichkeit bereits aufgebracht Halbleiter, werden diese beim Aufbringen einer weiteren Schicht ggf. angelöst und es kommt zum Vermischen der Materialien. Dies führt zu einer deutlich reduzierten Effizienz. Die Nutzung der hohen Effizienz elaborierter mehr-Schicht-OLEDs sowie eine kostengünstige flüssig-Prozessierung kann durch zwei Wege realisiert werden. Einerseits können orthogonale Lösungsmittel verwendet werden. Dies bedeutet, dass Halbleiter unterschiedlicher Polaritäten vorliegen müssen. Die Applikation eines polaren Halbleiters erfolgt damit aus einem polaren Lösungsmittel wie MeOH oder gar H₂O auf einen unpolaren, in den genannten Lösungsmitteln unlöslichen Halbleiter. Dies erfordert ein intensives *tuning* von Löslichkeiten. Ein simplerer Weg ist die Einführung von quervernetzbaaren Gruppen am Halbleiter, um so die Löslichkeit der Halbleiter nach der Applikation zu reduzieren.

2.3.1 Quervernetzbaare Halbleiter

Solche quervernetzbaaren Gruppen sind funktionelle Gruppen, welche eine der Applikation nachstehende Additions-, Kondensations-, Substitutions- oder Polymerisationsreaktion ermöglicht. Das Vorliegen von zwei oder mehr funktionellen Gruppen pro Halbleiter führt zur Polymerisation oder einem Polymernetzwerk im Film.

In Schema 2.1 sind vier funktionelle Gruppen dargestellt, welche in der Literatur häufig zum Quervernetzen von Halbleitern eingesetzt werden.^[128] Oxetane **45** sind viergliedrige cyclische Ether, welche in Gegenwart von Säuren in einer kationischen Ring-öffnenden Polymerisation abreagieren. Werden Halbleiter mit einem Oxetan eingesetzt wird durch saure Polymerisation ein Polymerstrang im Film erzeugt, bei Verwendung mehrerer Oxetane pro Halbleitermolekül wird ein Polymernetzwerk erhalten. Die sauer induzierte Polymerisation wird durch Verwenden einer Photosäure **46** gestartet, welche unter Einstrahlung von UV-Licht ein Proton freisetzt. Dieses induziert die kationische Ring-öffnende Polymerisation des labilen Ethers. Der unglaubliche Vorteil dieser Methode ist die sehr leichte Generierung von gepixelten

Bauteilen.^[129-130] Die von Meerholz et al. etablierte Methode sieht das Belichten des Halbleiter-Photosäure-Films durch eine Schattenmaske vor. Anschließend wird nicht quervernetzter Halbleiter vom Bauteil abgespült. Auf diese Weise werden Bauteile mit einer Pixeldichte von über 1000 ppi (*pixel per inch*) fabriziert, wobei die Autoren deutlich darauf hin wiesen, dass sich dieser Wert, durch Verwendung fortschrittlicherer Schattenmasken oder Laser nochmals steigern lässt. Zusätzlicher Vorteil bei der Verwendung von Oxetanen ist geringe Volumenabnahme beim Polymerisationsprozess, wodurch Risse im Film vermieden werden.^[131] Größter Kritikpunkt an der Methode ist die Notwendigkeit einer vorhandenen Photosäure und somit die Erzeugung einer Verunreinigung in der Halbleiterschicht. Dies konnten Meerholz et al. egalisieren, indem sie zeigten, dass auf PEDOT:PSS aufgebrauchte Oxetan-funktionalisierte Lochleiter mit Unterstützung des sauren PSS durch Aufheizen quervernetzbar sind.^[132] Aufgrund des Charakters der lebenden Polymerisation, lässt sich durch Aufbringen eines weiteren Films und erneutes Aufheizen der Polymerisationsvorgang fortsetzen. Hierbei wird als zusätzlicher Vorteil zur Robustheit des Bauteils eine kovalente Bindung zwischen den Schichten erreicht.



Schema 2.1: Vier Quervernetzer und deren Reaktivität dargestellt im Mechanismus, Die Reste R stehen für die Halbleiter selbst oder für mit einem Linker versehene Halbleiter.

Den chemisch quervernetzbaaren Oxetanen gegenüber stehen Styrolderivate **47** und Trifluorvinylether **48**, welche sich thermisch umsetzen lassen. Hierbei wird nach Aufbringen des Halbleiters das gesamte Bauteil erhitzt, was im Fall von Styrolen zu einer Dimerisierung, gefolgt von einer radikalischen Polymerisation führt.^[133-134] Hierzu sind typischerweise Temperaturen von unter 200°C nötig.^[128] Styrole **47** sind leicht zugänglich und deren

Etablierung lässt sich mit der Synthese oben genannter Halbleiter vereinen. Zudem ist durch eine thermische Quervernetzung keine Verwendung zusätzlicher Additive oder Initiatoren nötig. Trifluorvinylether **48** sind ebenfalls thermisch umsetzbar. Hierzu sind jedoch deutlich höhere Temperaturen und lange Reaktionszeiten nötig, was zum Abbau von PSS führen kann.^[135]

Chlorsilane wie **49** können unter Exposition an Feuchtigkeit direkt Hydrolysieren und bilden Netzwerke aus. Die hauptsächlich interessante Eigenschaft ist jedoch die Möglichkeit eine kovalente Bindung zu den freien OH-Gruppen von PSS der PEDOT:PSS-Schicht zu erreichen.

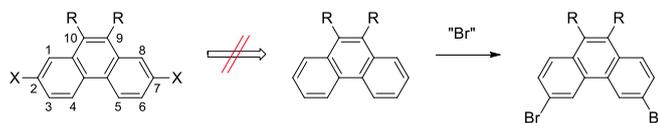
2.4 Synthese organischer Halbleiter

In dem folgenden Kapitel soll auf Synthesestrategien für diese Arbeit relevanter Strukturen eingegangen werden. In dieser Arbeit wurden drei Ziele verfolgt.

- Es sollen quervernetzbare PPP-Materialien hergestellt werden. Als Monomer-Strukturmotiv dienen Phenanthrene. Die Quervernetzbarkeit soll mit Oxetan-funktionalisierten Seitenketten erreicht werden.
- Als neue Klasse an PPP-Materialien sollen Dibenzo[*a,h*]anthracene etabliert werden.
- Die in der Literatur beschriebenen Synthesen thermisch quervernetzbarer Lochleiter sollen verbessert werden und eine Alternative zu den folgend vorgestellten Synthesen gefunden werden.

2.4.1 Phenanthrene

Um lineare Polyphenanthrene PPhen, mit PPP-artigem Rückgrat zu erzeugen, muss ein 2,7-difunktionales Phenanthren-Monomer synthetisiert werden (Schema 2.2).

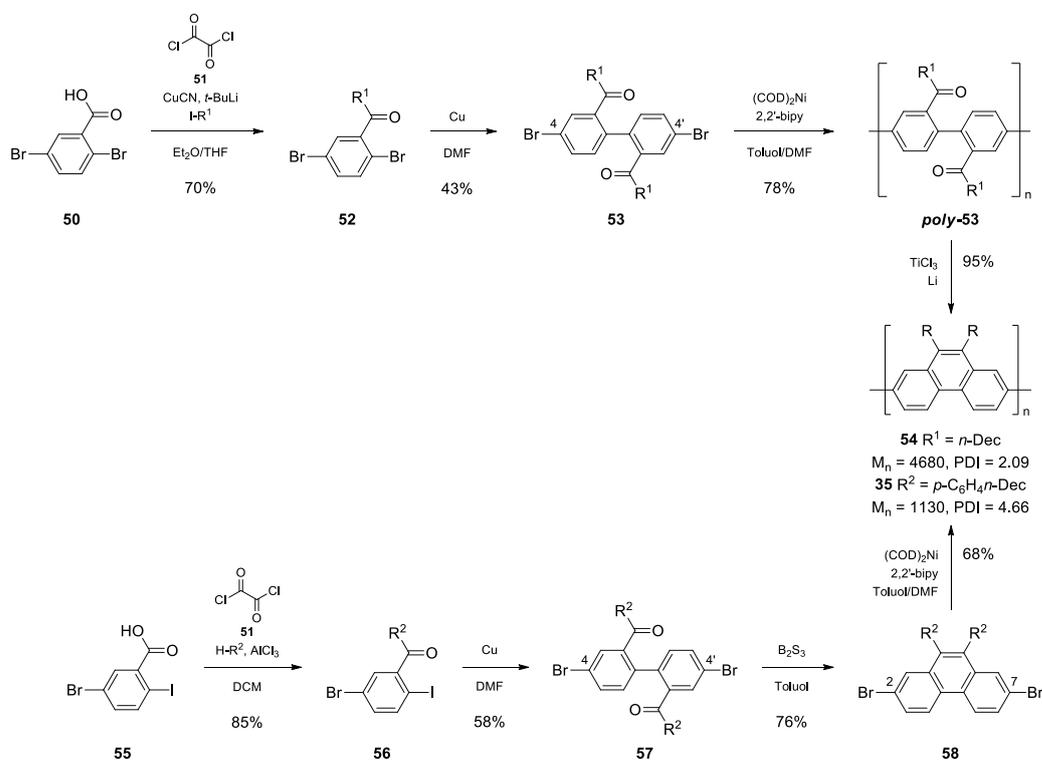


Schema 2.2: Der Zugang zu 2,7-dihalogenierten Phenanthrenen ist nicht über direkte Funktionalisierung von 9,10-disubstituierten Phenanthrenen möglich.

Da üblicherweise Löslichkeits-vermittelnde Gruppen in C-9 und C-10-Position eingeführt werden, wäre ein direkter Zugang aus 9,10-dialkylierten oder 9,10-diarylierten Phenanthrenen von Vorteil. Jedoch führt eine Umsetzung von 9,10-disubstituiertem Phenanthren mit Elektrophilen, wie Beispielsweise Brom, zur Funktionalisierung in den Positionen C-3 und C-

6. Somit müssen synthetische Umwege gegangen werden. Dies wird durch die nachfolgenden vorgestellten Beispiele deutlich.

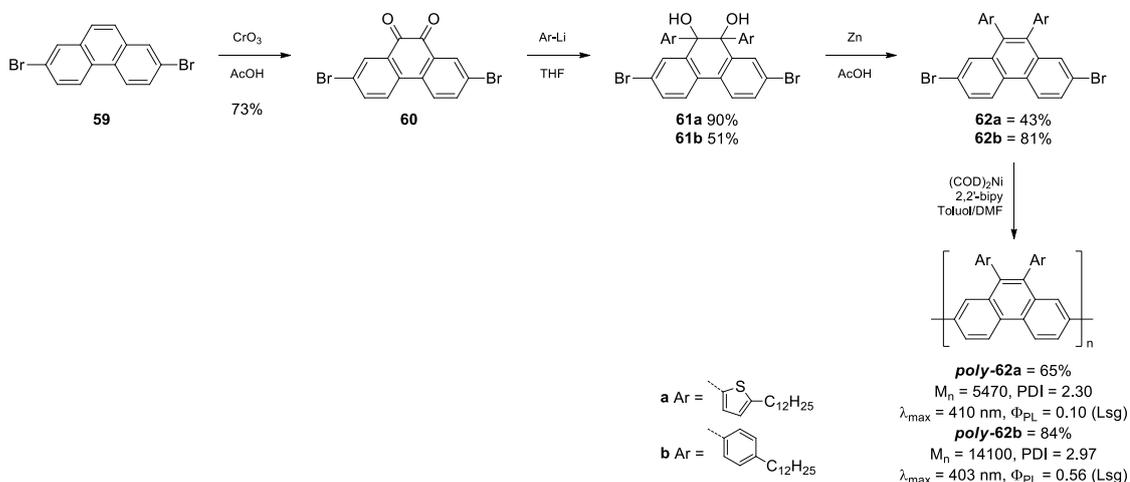
Die Gruppe um Müllen synthetisierte 2006 das erste PPhen und scheinbar das einzige, ausschließlich aus Phenanthren-Wiederholungseinheiten bestehende PPhen, welches je in einem OLED-Bauteil untersucht wurde (Schema 2.3).^[112] Ihr Ansatz zur Etablierung der nötigen 2,7-Dihalogenierung am Phenanthren-Monomer basiert auf den Aufbau eines 4,4'-funktionalisierten Biphenyls **53** bzw. **57**. Das Phenanthren-Strukturmotiv wird durch eine McMurry-Ringschluss-Reaktion der bereits vorhandenen Ketone realisiert. Auf diese Weise stellen sie ein 9,10-dialkyliertes sowie ein diaryliertes Phenanthren her. Die Synthese des Alkyl-substituierten Polymers **54** sowie des bereits in Kapitel 2.2.3 vorgestellten arylierten Polymers **35** beginnt mit einer Säurechloridsynthese des Benzoesäurederivats **50** bzw. **55**, welche *in-situ* in einer Cuprat-Substitution zum Keton **52** oder einer Friedel-Crafts-Reaktion zum Benzophenon **56** umgesetzt werden. **52** sowie **56** werden anschließend in Ullmann-Kupplungen dimerisiert. Die so erhaltenen Biphenyle **53** und **57** tragen bereits die zur Polymerisation nötigen Bromsubstituenten an C-4 und C-4'. Für das Alkyl-Pendant wurde an dieser Stelle zu **poly-53** polymerisiert und anschließend mit der McMurry-Kupplung mit hoher Effizienz Polymer-analog cyclisiert. Mit einer Gesamtausbeute von 22.3% liefert die vier-stufige Synthese einen vernünftigen Zugang zu PPhen-Strukturen.



Schema 2.3: Synthese des in Kapitel 2.2.3 vorgestellten Polyphenanthrens **35** sowie sein Alkyl-substituierter Verwandter **54**.

Im Aryl-Fall wird zunächst cyclisiert und die folgende Yamamoto-Polymerisation^[136-139] liefert mit 68% das oben beschriebene Polymer **35** (siehe Abbildung 2.15) mit einer Gesamtausbeute von 25.5%. Nachteil der von Müllen et al. begangenen Route ist die Inkompatibilität mit sensiblen funktionellen Gruppen wie Quervernetzt. Zudem zeugen die gegen einen PPP-Standard ermittelten Molmassen von kurzkettigen Polymeren mit zum Teil hoher Dispersität.

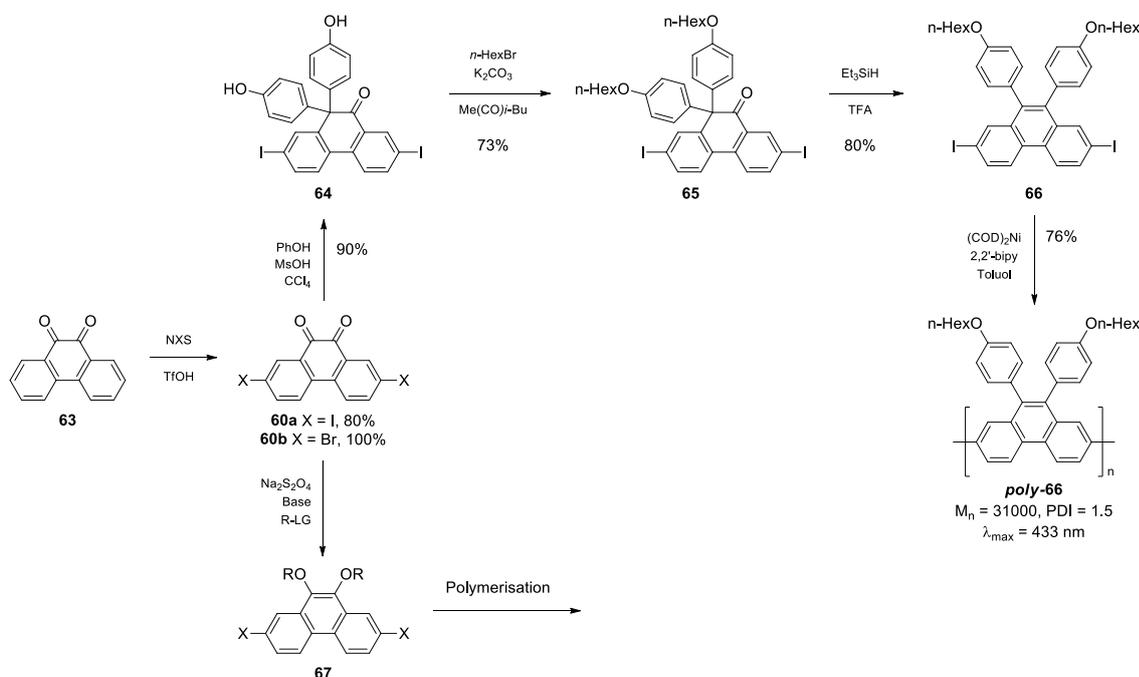
Zwei Jahre später wurde von Müllen eine Alternative zur Synthese Aryl-substituierter PPhens publiziert (siehe Schema 2.4).^[113] Erneut werden die Polymere in vier Stufen erhalten. Im Vergleich von **35** mit dem in den Seitenketten leicht modifizierten Polymer **poly-62b** werden nun mit identischer Gesamtausbeute von 25% dennoch höheren Kettenlängen erreicht. Die in Schema 2.4 gezeigte Synthese geht von erhältlichem 2,7-Dibromphenanthren **59** aus. Um Löslichkeitsvermittler am Monomer zu etablieren wird Chrom-vermittelt zum Chinon **60** oxidiert und mit metallorganischen Nucleophilen die Löslichkeitsvermittler addiert. Unter reduktiven Bedingungen wird das aromatische Gerüst **62** wiederhergestellt. Wie auch die erste von Müllen et al. vorgestellte Synthese, sind die in dem letzten Schritt der Monomersynthese vorliegenden sauren Bedingungen nicht mit Etablierung labiler quervernetzbarer funktioneller Gruppen vereinbar.



Schema 2.4: Modifizierte Synthese Aryl-substituierter PPhens nach Müllen.

Die Gruppe um Suranna verwendet eine im Vergleich zu Müllen et al. ähnliche Alternative (siehe Schema 2.5 oben).^[140] Der chinoide Vorläufer **60** wird nun ausgehend vom Chinon **63** erzeugt. Anschließend kann in Friedel-Crafts Manier und der unter den sauren Bedingungen stattfindenden Pinakol-Umlagerung das Keton **64** erzeugt werden. Nach Alkylierung zur verbesserten Löslichkeit wird unter sauren, reduktiven Bedingungen letztendlich zum Di-Aryl-substituierten Phenanthren-Monomer **65** umgesetzt. Die Ergebnisse der Yamamoto-

Polymerisation übertreffen die Ergebnisse von Müllen et al.. Von Suranna et al. werden jedoch keine photolumineszenten Eigenschaften beschrieben. Lediglich ein Emissionsmaximum von 433 nm im Film deutet wie erwartet auf einen blau-Emitter, dessen Emissionsmaximum im Vergleich zum Müllen-Polymer deutlich im Fenster der maximalen blau-Wahrnehmung liegt. Zudem wird eine höhere Gesamtausbeute von 32% erzielt.

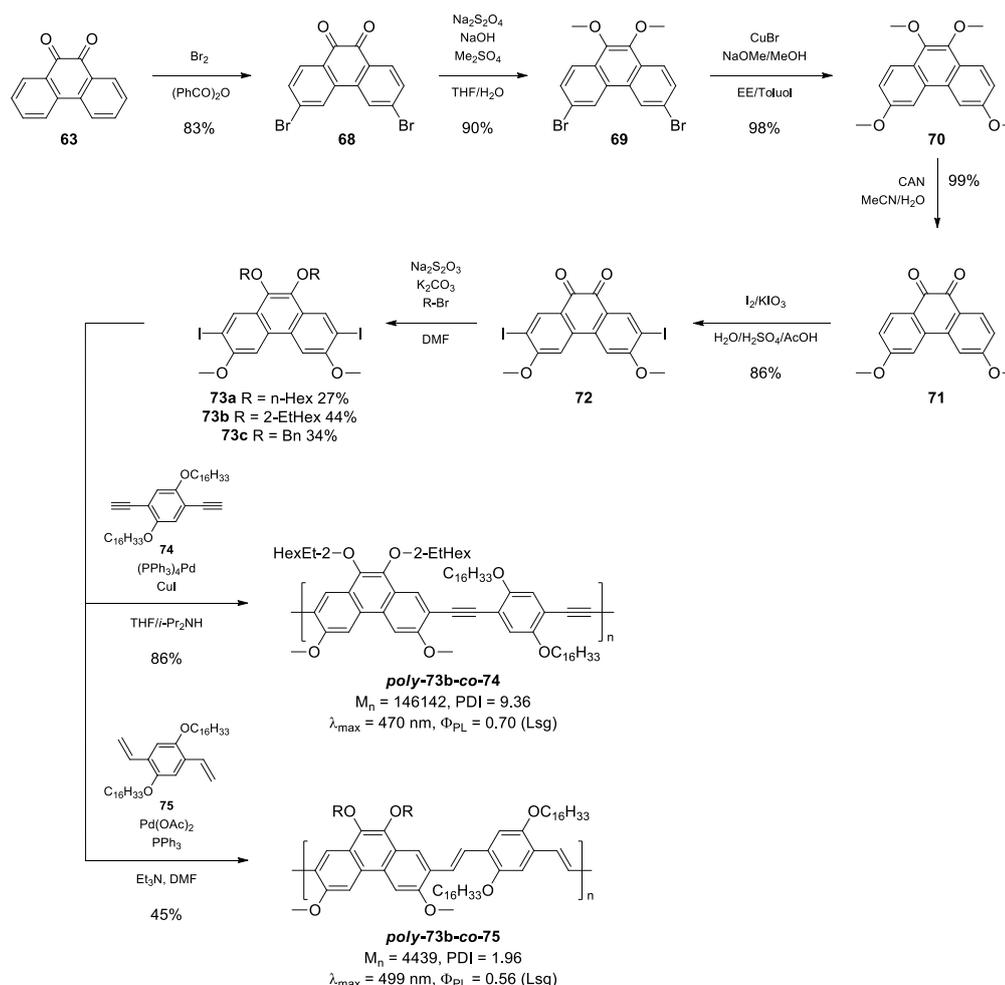


Schema 2.5: Oben: weitere Synthesealternative zu Di-Aryl-substituierten Phenanthrenen sowie deren Polymerisation, unten: weitere Nutzung des Vorläufers **60**.

Der Vorläufer **60** lässt sich ebenso in Alkoxy-substituierte Phenanthrene **67** überführen.^[141-145] Wie in Schema 2.5 zu sehen, werden unter reduktiven Bedingungen zunächst Hydrochinon-Derivate erzeugt, welche sich *in-situ* mit Alkylierungsreagenzien R-Lg (LG für *leaving group*) umgesetzt werden können. Homopolymere solcher Verbindungen sind nicht publiziert. Stattdessen werden diese in Donor-Akzeptor-Copolymerisaten für die Verwendung in der Photovoltaik genutzt.^[142-143, 145]

Die Gruppe um MacLachlan allerdings nutzen Alkoxy-substituierte Phenanthrene zur Synthese von Emittermaterialien (Schema 2.6).^[146] Erstaunlicherweise wird mit Brom im Gegensatz zu den vorher erwähnten Beispielen eine 3,6-Funktionalisierung des Chinons **63** erreicht. Anschließend wird zur Einführung der Methoxysubstituenten via Ullmann-Reaktion das Chinon **68** geschützt. Nach Ullmann-Kupplung und selektiver Freisetzung des Chinons wird zum Diiodid **72** umgesetzt. Erneut wird das Chinon unter reduktiven Bedingungen alkyliert, diesmal um Löslichkeits-vermittelnde Gruppen einzuführen. Im Fall des 2-EtHex-alkylierten Monomers **73b** werden zwei Copolymere beschrieben, welche in einer Poly-

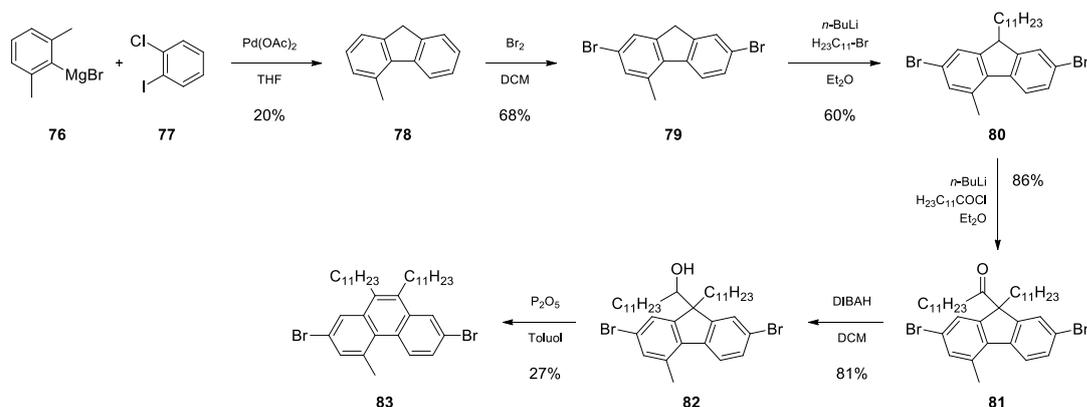
Sonogashira bzw. Poly-Heck-Kupplung erhalten werden. Trotz der längeren sieben-stufigen Synthese wird eine Gesamtausbeute von 23.6% bezüglich **poly-73b-co-74** erreicht. Das so erhaltene Polymer erreicht eine gute Quantenausbeute bei Emissionsmaximum im grade noch blauen Bereich des Spektrums. Hierbei wird nicht deutlich, ob der Effekt der bathochromeren Emission auf der Einführung von Ethinyl-Gruppen oder dem stark elektronenreichen Phenanthren-Grundkörper **73** beruht.



Schema 2.6: Copolymerisate **poly-73b-co-74** und **poly-73b-co-75** von MacLachnan et al. ausgehend von Tetraalkoxyphenanthrenen.

Neben dem Weg über ein Biphenyl oder der Ausnutzung der Reaktivität des Phenanthrochinons **63** gegenüber Halo-Nukleophilen, gibt es weitere Möglichkeiten zur Etablierung der Halogenide an C-2 und C-7 der Phenanthren Monomere (Schema 2.2). Heidenhain et al. beschrieben eine Pinacol-artige Strategie um die Phenanthren-Monomere durch eine Ring-Erweiterung ausgehend von Fluorenen zugänglich zu machen (Schema 2.7).^[147] Das Fluoren wird durch Kumada-Kupplung und *in-situ*-CH-Aktivierung in einem Schritt aufgebaut. Eine Bromierung an Fluoren führt selektiv zur 2,7-Funktionalisierung und ergibt **79**. Das Dibromid **79** wird anschließend zunächst einfach alkyliert und schließlich zum 2 Organische Licht-emittierende Dioden

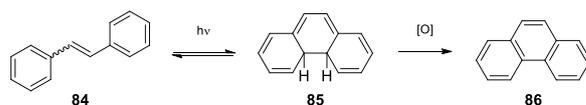
Keton **81** acyliert. Zur Ringerweiterung wird reduziert und der erhaltene Alkohol **82** mit P_2O_5 umgesetzt. Die nahezu quantitative Ausbeute des Phenanthrens **83** wird durch nötige massive Aufreinigungsoperationen getrübt. Letztendlich werden lediglich 27% hochreinen Monomers **83** isoliert. Die Literatur enthält leider keinerlei Daten zu den erzeugten Copolymerisaten, so dass diese an dieser Stelle nicht erwähnt werden sollen.



Schema 2.7: Aufbau des 2,7-Dibromphenanthrens **82** über ein Fluoren.

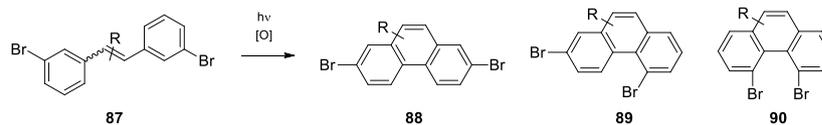
Neben PPP-Monomer fokussierten Synthesen gibt es zahlreiche Synthesen phenanthroider Systeme. An dieser Stelle soll lediglich auf zwei Beispiele eingegangen werden.

Klassischerweise lässt sich Phenanthren **86** aus Stilben **84** durch Photocyclisierung erzeugen (Schema 2.8).^[148-151] Unter Einstrahlung wird in einer electrocyclischen Reaktion das Dihydrophenanthren **85** gebildet, welches in Gegenwart von Oxidationsmitteln, typischerweise Iod oder Sauerstoff, Phenanthren **86** bildet.



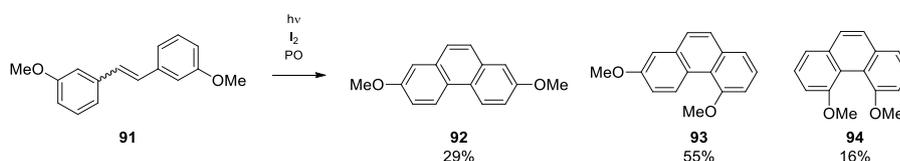
Schema 2.8: Photochemische Cyclisierung von Stilben unter oxidativen Bedingungen.

Für diese Reaktion ist die Olefinkonfiguration des Stilbens irrelevant, da unter den photochemischen Bedingungen eine rasche *E/Z*-Isomerisierung eintritt. Will man dieses Vorgehen zum Aufbau 2,7-dihalogenierter Phenanthrene nutzen, trifft man auf folgende Problematik: Das dazu nötige Stilben **87** kann in einem Cyclisierungsexperiment zu drei Isomeren führen (siehe Schema 2.9).



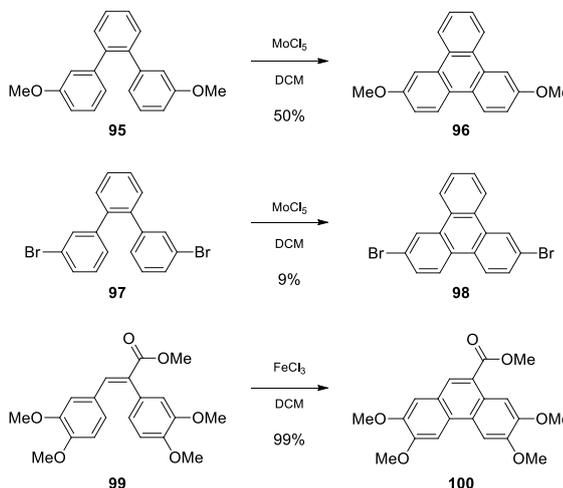
Schema 2.9: Mögliche Phenanthren-Isomere durch Photocyclisierung von **87**.

Einen Eindruck über die den Verlauf einer solchen Reaktion liefert die publizierte Cyclisierung des Methoxy-substituierten Stilbens **91**.^[152] Hier wird eine nahezu statistische Verteilung der drei Isomeren erreicht (Schema 2.10). **94** wird lediglich mit 16% erhalten, was mit dem sterischen Anspruch der Methoxy-Substituenten und somit einer verminderten Bildung des entsprechenden Isomers zu erklären ist.



Schema 2.10: Cyclisierung des 3,3'-Dimethoxystilbens **91**.

Eine vergleichbare Cyclisierungsmethode ergibt sich mit der Scholl-Reaktion. Mit dieser werden *ortho*-Terphenyle durch Einsatz von Oxidationsmitteln wie Fe^{III} , Tl^{III} oder Mo^V cyclisiert.



Schema 2.11: Beispiele für die Schollreaktion von *ortho*-Terphenylen und einem Stilben.

Schaut man sich erneut eine 3,3'-disubstituiertes Substrat wie **95** an, wird in elektronenreichen Systemen eine passable Ausbeute von 50% erreicht (Schema 2.11).^[153] Für ein bromiertes vergleichbares Substrat **97** wird jedoch eine geringe Ausbeute von lediglich 9% erreicht. Die größte Herausforderung der Scholl-Reaktion besteht in der Vermeidung der Bildung von höhermolekularen Addukten. Diese entstehen durch oxidative intermolekulare

Kupplungen und werden durch starke Verdünnung minimiert. Das Potenzial der Methode wird mit der Cyclisierung des höher-substituierten Stilbens **99** belegt.^[154] Hier wird eine herausragende Ausbeute erzielt.

2.4.2 Dibenzo[*a,h*]anthracene

Die in Kapitel 2.4.1 vorgestellten Polyphenanthrene sind basierend auf dem PPP-Rückgrat der Polymere blau-Emitter. Es fällt jedoch auf, dass das Emissionsmaximum teils zu kurzweilig für die Wahrnehmung des menschlichen Auges ist. Wie bereits zuvor erwähnt, skaliert das Emissionsmaximum in PPP-Materialien mit dem Dieder-Winkel zwischen zwei Phenyleneinheiten im Rückgrat.^[79] Somit kann es fruchtbar sein, nicht nur jeweils zwei Phenylene im Rückgrat über eine Brücke zu planarisieren (z.B. PFs und PPhens), sondern durch Annulierung zu größeren Ringsystemen das Emissionsmaximum des Spektrums weiter in Richtung das Wahrnehmungsmaximum des menschlichen Auges bezüglich blau zu lenken. Wird eine Teilplanarisierung in der Manier wie bei Phenanthrenen mittels zweier Kohlenstoffe durchgeführt gelangt man zur Stoffklasse der Dibenzo[*a,h*]anthracene **101** kurz DBA.

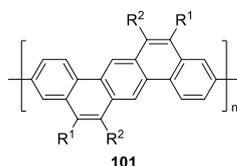


Abbildung 2.20: Ein PPP mit teil-Planarisierung dreier Phenyleneinheiten zu Dibenzo[*a,h*]anthracen-Einheiten **101**.

Eine Literaturrecherche in SciFinder bei der Aufnahme der Forschungsarbeit zeigte, dass Strukturen wie Abbildung 2.20 angegeben in der Literatur nicht beschrieben wird. Es gibt lediglich Evidenz für ein Copolymer mit DBA-Einheiten. In Abbildung 2.21 sind zwei der von Swager et al. synthetisierten Polymere dargestellt.^[155]

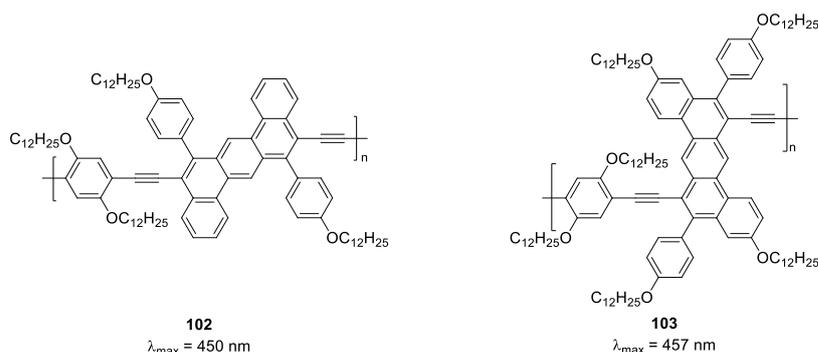
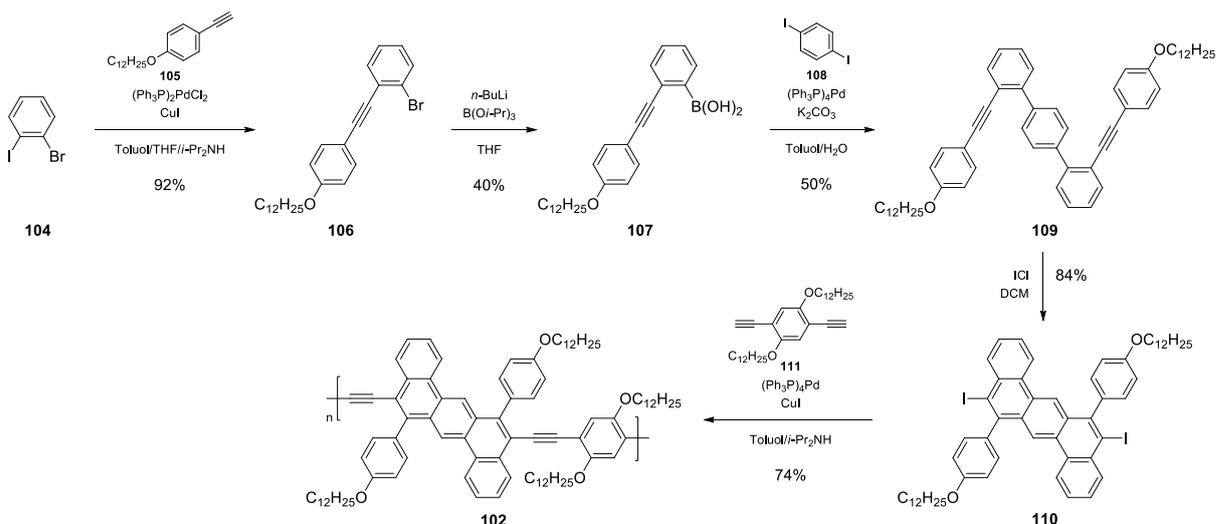


Abbildung 2.21: Polymere mit Dibenzo[*a,h*]anthracen-Comonomeren sowie deren Fluoreszenz-Emissionsmaxima im Film.^[155]

Die beschriebenen Polymere **102** und **103** sind blau-Emitter mit Emissionsmaxima um 450 nm. Leider wird ihre Performance nicht in Bauteilen untersucht. Die beschriebenen Polymere werden stets in einer Poly-Sonogashira-Reaktion ausgehend von iodierten DBAs sowie Diacetylenen erhalten.

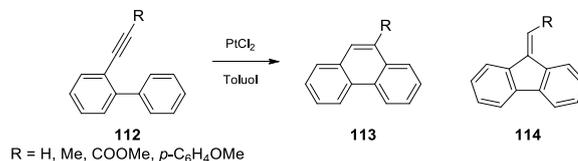
Das DBA-Monomer **110** wird in 4 Stufen ausgehend von Iodbrombezol **104** hergestellt. Schlüsselschritt der Synthese ist die Cyclisierung des Terphenyls **109**. Hier wird funktionalisierend mit Iodchlorid cyclisiert, wobei das Iodelektrophil am Acetylen **109** angreift und den Ringschluss über einen nukleophilen Angriff des zentralen Aromaten des Terphenyls zulässt. Dies geschieht mit einer guten Ausbeute von 84%. Abschließend kann in der Poly-Sonogashira-Reaktion mit dem Comonomer **111** das Polymer **102** ebenfalls in guter Ausbeute erhalten werden.



Schema 2.12: Synthese des Polymers **102** ausgehend von *ortho*-Iodbrombenzol **104**.

Cyclisierungen, wie von **109** zu **110**, lassen sich noch ebenfalls auf andere Weise realisieren. Verzichtet man auf eine Funktionalisierung des neu geschaffenen annelierten Rings, lassen sich solche Transformationen zu DBAs ebenfalls mit starken Lewis-Säuren realisieren.^[156-158]

2002 beschrieben Fürtsner et al. hierzu eine Alternative und stellten die *endo-dig*-Cyclisierung von *ortho*-Phenyl-Phenylacetylenen **112** mit Hilfe von PtCl₂ vor (Schema 2.13).^[159]



Schema 2.13: Platin-katalysierte *endo-dig*-Cyclisierung von Fürstner et al.

Hierbei kann es zu zwei Regio-Isomeren **113** und **114** kommen. Das Verhältnis beider ist stark abhängig von dem gewählten Substituenten R. Für R = H oder Me liegt das Phenanthren **113** als Hauptkomponente vor. Für andere Reste liegt das Verhältnis aber auch der Umsatz deutlich schlechter. Auf dieser Arbeit aufbauend, wurden von Beispielen für die Synthese poly-annelierter aromatischer Ringsysteme^[160-161] wie auch Dibenzoanthracene^[162-163] beschrieben.

Neben diesen Beispielen wurde der Lochleiter **115** mit DBA-Kern beschrieben (Abbildung 2.22).^[163] Dieser zeigt neben einem sehr tief liegenden HOMO-Level ebenfalls die interessante Eigenschaft der Zweischnitt-Oxidation. Dies ist laut Autoren auf die ausgeprägte Natur der Delokalisierung der positiven Ladung im Kern nach Oxidation zurückzuführen. Diese nimmt erstaunlicherweise ab, wenn die polykondensierten Aromaten als Kerne in solchen Systemen zu groß werden. In der von der Gruppe untersuchten Reihe an Lochleitern stellt sich das Dibenzo[*a,h*]anthracen **115** als die Komponente mit dem geringsten Oxidationspotenzial für die zweite Oxidationsstufe heraus.

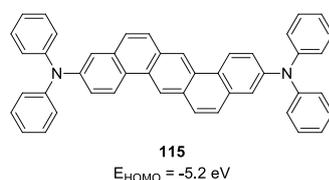
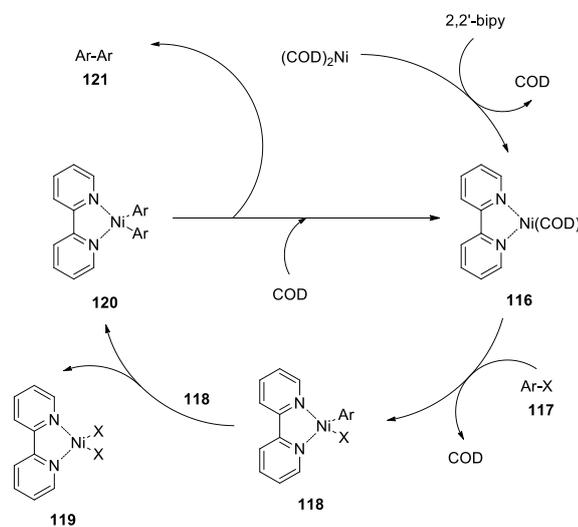


Abbildung 2.22: Dibenzo[*a,h*]anthracen-Lochleiter

2.4.3 Polymerisationsmethoden zu PPP-Polymeren

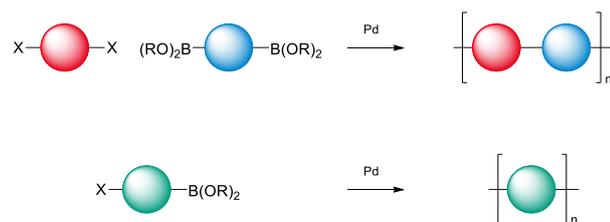
Bereits in den zuvor gezeigten Schemata im Kapitel 2.4.1 wurde eine Methode zur Synthese von Polyphenylenen erwähnt: die Yamamoto-Polymerisation.^[136-139] Diese bietet die Möglichkeit unter Verwendung eines Ni⁰-Precursors die Kupplung zwei halogenierter Spezies zu erzielen. Schaut man sich den Mechanismus in Schema 2.14 an, so wird durch Ligandenaustausch an (COD)₂Ni mit Bipyridin die aktive Spezies **116** erzeugt. Anschließend

unterläuft diese mit einem Aryl-Halogenid **117** eine oxidative Addition. Durch Ligandenaustausch zweier Ni^{II}-Spezies **118** wird ein diarylierter Komplex **120** sowie ein dihalogener Nickelkomplex **119** erhalten. Die reduktive Eliminierung aus **120** erzeugt das erwünschte Kupplungsprodukt. Hierdurch wird der fundamentale Nachteil der Yamamoto-Methode deutlich. Der Ni⁰-Precursor wird vollständig bei der Reaktion verbraucht und muss stöchiometrisch eingesetzt werden. Vorteil der Yamamoto-Reaktion ist jedoch ihr einfacher Zugang. Dihalogenide können direkt ohne weitere nötige Transformationen einer Polymerisationsreaktion unterworfen werden. Es sind dadurch jedoch nur Homopolymere oder statistische Copolymere zugänglich.



Schema 2.14: Reaktionsmechanismus der Yamamoto-Kupplung.

Der Yamamoto-Polymerisation gegenüber steht die Poly-Suzuki-Kondensation. Da hier zur Kupplung zwei funktionelle Gruppen notwendig sind, zum einen ein Arylhalogenid zum anderen eine Boronsäure bzw. deren Ester, sind zwei Wege zu Polymeren möglich. In Schema 2.15 oben ist der Fall einer Reaktion eines Dihalogenids mit einer Diboronsäure angedeutet.



Schema 2.15: Zwei mögliche Wege zu Polyphenylenen über eine Poly-Suzuki-Kondensation.

Im Falle einer Buchstabenkodierung der funktionellen Gruppen der Monomere mit A für ein Halogenid und B für einen Boronsäureester spricht man von einer AA/BB-artigen

Polymerisation. Vorteil dieser Methode ist ganz klar, dass aufgrund der inhärenten Reaktivität der eingesetzten Monomere ein streng alternierendes Polymer erzeugt wird. Somit sind Funktionsmaterialien mit einem wohl definierten Polymerrückgrat zugänglich. Ein klarer Nachteil der Methode ist, dass zwei Monomere synthetisiert werden müssen. Diese müssen zudem in perfektem stöchiometrischem zur Reaktion gebracht werden.

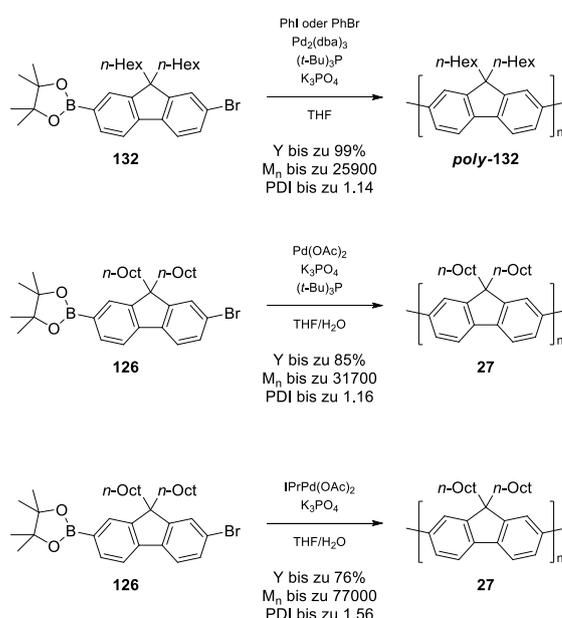
$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rX} \text{ für } r = \frac{n_{AA}}{n_{BB}} \text{ und } n_{AA} \leq n_{BB}$$

Aus der Carother-Gleichung für AA/BB-Systeme geht hervor, dass bereits geringe Abweichung des molekularen Verhältnisses r der Polymerisationsgrad P bei gleichen Umsätzen X leidet.

Mit der Verwendung beider funktioneller Gruppen in einem Monomer spricht man von einer AB-Polymerisation. Durch die beiden nötigen funktionellen Gruppen im Monomer sind jedoch meist weitere Transformationen nötig, die unter Umständen den Einsatz von Schutzgruppenchemie und/oder die Desymmetrisierung eines dihalogenierten Monomers erfordern. Der stark überwiegende Vorteil, dieser zusätzlich in Kauf zu nehmenden Stufen, ist jedoch ein deutlich leichter durchzuführender Polymerisationsprozess. Dies liegt an dem intrinsisch vorliegenden Verhältnis der funktionellen Gruppen von eins. Aufwendige Maßnahmen zur Maximierung von r wie im AA/BB-Fall durch ausgedehnte Aufreinigungsoperationen der Monomere oder durch das Durchführen vergleichsweise großer Polymerisations-Ansätze, fallen somit weg. Darüber hinaus lässt sich durch die AB-Methode eine *head-to-tail*-Polymerisation erzielen, was bei unsymmetrischen Monomeren einen regio-regulären Aufbau des Polymerrückgrates erlaubt. Zudem zeichnet sich durch die Verwendung solcher Monomere die Möglichkeit ab, vom Regime einer Stufenwachstumspolymerisation in das Regime einer Kettenwachstumspolymerisation zu gelangen. Dies hat den Vorteil, dass bereits bei geringeren Umsätzen höhere Polymerisationsgrade und zudem geringe Dispersitäten erreicht werden können. Die Realisierung des Kettenwachstums-Regimes wird durch drei, während der Polymerisation ablaufende Prozesse möglich. Beginnend mit dem AB-Monomer **122** wird das lebende Polymer **123** erzeugt. Diese Diaryl-Palladium-Spezies **123**, wobei ein Arylteil die wachsende Kette und das zweite ein weiteres Monomer repräsentiert (siehe Schema 2.16), durchläuft zunächst eine reduktive Eliminierung, was dem Kettenwachstum um eine weitere Monomereinheit entspricht. Der freigesetzte Katalysator wandert nun entlang des gerade gebundenen Phenylens und durchläuft an dessen Ende, am dortigen Halogenid eine oxidative Addition.

Wie in Schema 2.17 unten zu sehen, nutzten Friend und Huck dieses Vorgehen aus, um mit der Etablierung definierter Startgruppen sowie dem Abschließen des Polymerstrangs mit einem Boronsäureester molekulare Drähte mit Donor-Akzeptor-Funktionalisierung herzustellen.^[167]

Nachteil der in Schema 2.17 gezeigten Vorgehensweise ist jedoch die aufwendige Synthese und Handhabung des Initiators **128**. Hier muss, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, Synthese, Isolierung, sowie das Verwenden in der eigentlichen Polymerisation unter strikt inerten Bedingungen erfolgen.^[167] Im Gegensatz hierzu wurden Alternativen entwickelt, welche zwar keine Etablierung definierter Endgruppen zulassen, jedoch unter annehmbarem Aufwand die Polymerisation und Kettenwachstumsbedingungen zulassen.^[168-170] Hu et al. beschreiben die *in-situ*-Generierung des Initiators **125** ausgehend von Pd₂(dba)₃, *t*-Bu₃P und einem Phenyliodid oder -bromid (siehe Schema 2.18 oben).^[168] Nach gegebener Zeit wird die Monomer-Lösung zum Reaktionsgemisch gegeben. Auch wenn die Durchführung ihrer Methode ebenfalls in der *glove-box* beschrieben wird, wird jedoch die aufwendige Isolierung der Initiatoren **128** umgangen. Trotzdem erreichen sie hervorragende Ausbeuten bei extrem schmalen PDIs. Ohne definierten Initiator kommt die von Suranna beschriebene Methode aus.^[169] Diese setzen das AB-Monomer **126** mit Pd(OAc)₂ dem Liganden *t*-Bu₃P und der Base K₃PO₄ um und erreichen in diesem sehr simplen Zugang Ausbeuten von bis zu 85% bei akzeptablen Kettenlänge schmalen Massenverteilung (mittleres Beispiel in Schema 2.18).



Schema 2.18: Drei simple Methoden der Kettenwachstumspolymerisation von Fluorenen.

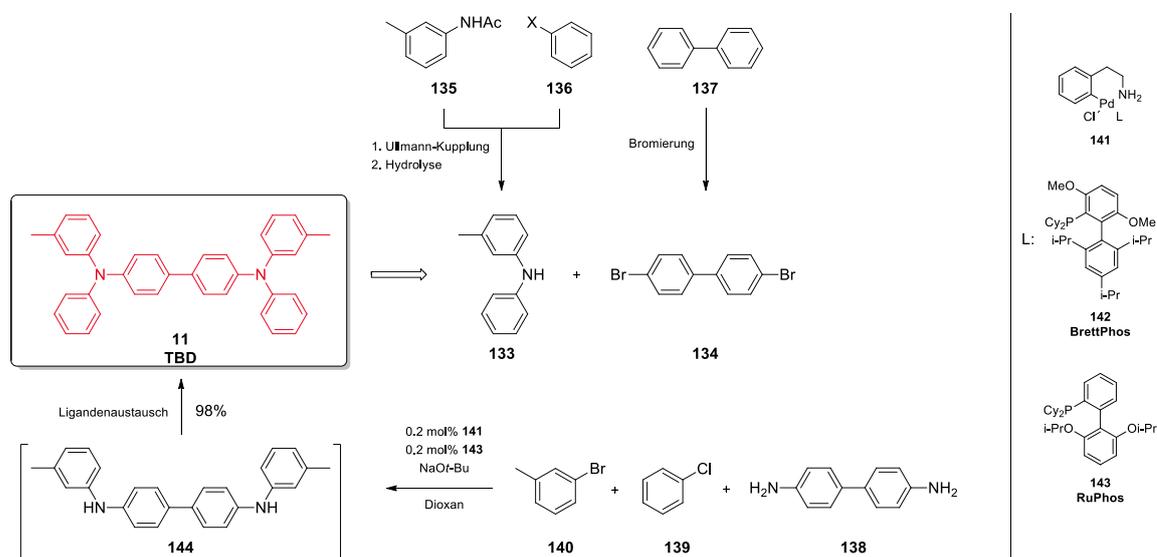
Eine dritte Methode sieht den Einsatz des definierten Komplexes IPrPd(OAc)₂ vor (unten in Schema 2.18).^[170] Dieser wird ebenfalls direkt vorher hergestellt und nicht isoliert, es bedarf

jedoch keiner aufwendigen Operation in der *glove-box*. Mit Zusatz der Base K_3PO_4 werden hier zwar geringere Ausbeuten von bis zu 76% erreicht. Die erreichten mittleren Kettenlängen M_n übertreffen die vorher berichteten Werte jedoch deutlich bei weiterhin vertretbaren PDIs.

2.4.4 Synthese von Lochleitern

Neben der Synthese PPP-artiger Systeme beschäftigt sich diese Arbeit mit der Synthese von quervernetzbarer Lochleiter. Folgend wird somit auf die Synthese solcher eingegangen.

Als einer der meist verwendeten Vertreter der Benzidin-Familie spielt TPB **11** eine wichtige Rolle. Klassisch lässt sich das Triphenylamin-Dimer auf 4,4'-dihalogeniertes Biphenyl wie **134** und das methylierte Diphenylamin **133** zurückführen (siehe Retrosynthese in Schema 2.19). Frühe Synthesen des Lochleiters **11** greifen auf eine Ullmann-Kupplung zurück, da die Buchwald-Hartig-Alternative erst ab 1994 existierte.^[171-172] Somit kann das Diphenylamin **133** ausgehend von *N*-acyliertem Toluidin **135** und einem Halobenzol **136** in der genannten Ullmann-Reaktion gefolgt von Hydrolyse erhalten werden.^[173] Das Biphenyl **134** wird durch Bromierung erzeugt.^[174] Schließlich wird in einer weiteren Ullmann-Reaktion das TPD **11** fertig gestellt.

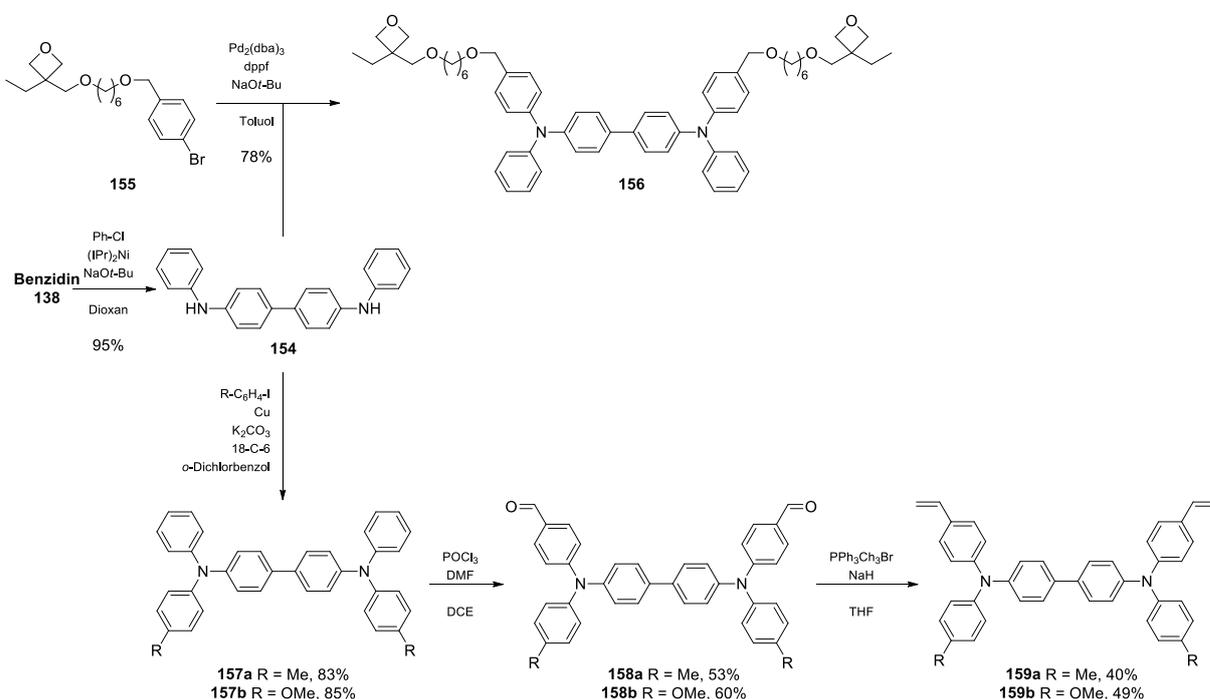


Schema 2.19: Klassische Retrosynthese des Lochleiters TPD **11** (oben) sowie eine moderner *one-pot* Ansatz von Buchwald et al. (unten).

Mit modernen Methoden stehen der Synthese von unsymmetrischen Triphenylaminen wie TPD **11** effizientere Zugänge zur Verfügung. Erst 2010 wurde eine herausragende Methodik von Buchwald et al. etabliert.^[175] Hier kann ein primäres Amin, in diesem Fall Benzidin **138**, mit zwei unterschiedlich reaktiven Elektrophilen **139** und **140** mit einer Katalysatormischung zur Reaktion gebracht werden. Die sehr hohe Ausbeute von 98% in dieser *one-pot*-Reaktion

guter Ausbeute gekuppelt.^[179] Ersterer kann in zwei Stufen mit 63% ausgehend von 4-Brombenzylalkohol hergestellt werden. Mit dem Blick zurück auf Schema 2.19, ließe sich eine solche Synthese von **156** ebenfalls durch das Katalysatorsystem von Buchwald in einem Schritt realisieren.

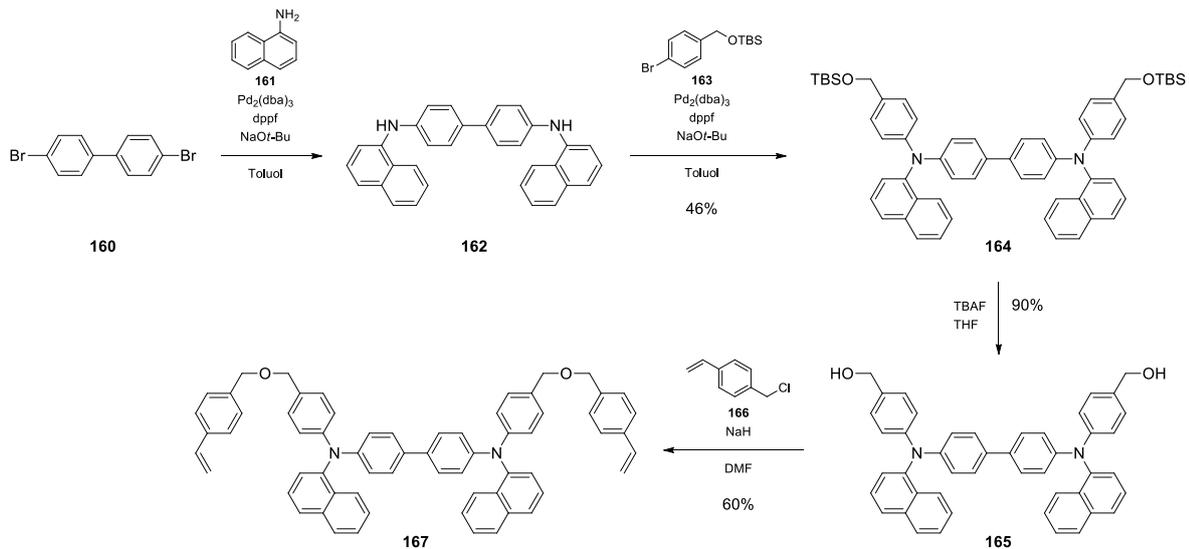
Unten in Schema 2.21 ist eine von **154** ausgehende Synthese eines thermisch quervernetzbaren Lochleiters dargestellt. Beginnend von Benzidin **138** wird in vier Stufen der Lochleiter **159a** mit einer Ausbeute von lediglich 17.5% synthetisiert.^[52] Dies ist auf die geringen Ausbeuten der Vilsmeier-Formylierung zu **158** und der folgenden Wittig-Reaktion zu **159** zu erklären. Bei genauerer Betrachtung der Synthese von Cheng et al. erschließen sich zur Einführung des Substituenten R zweierlei Gründe. Zum einen kann durch die Derivatisierung nicht nur effektiv die Lage des HOMOs, sondern ebenfalls die Quervernetzungstemperatur beeinflusst werden. Des Weiteren erfüllen die Substituenten R die Rolle eines Platzhalters um eine mehrfach-Formylierung zu unterbinden. Folglich werden statt vier Formyl-Substituenten nur zwei am Lochleiter **158** etabliert. Ein solches Vorgehen geht also auf Kosten der Flexibilität der Syntheseroute.



Schema 2.21: Synthese zweier quervernetzbarer Lochleiter ausgehend von Benzidin **138**

Will man einen solchen Kompromiss nicht eingehen, kann der thermische Quervernetzer über einen Linker am Lochleiter etabliert werden (vgl. Synthese von Meerholz oben in Schema 2.21). Cheng et al. berichten eine solche Vorgehensweise 2008 bei der Beschreibung des Lochleiters **167** (siehe Schema 2.22). Erneut werden zur Synthese vier Stufen benötigt. Die

erste Buchwald-Hartwig-Kupplung erzeugt das Benzidin **162**. Die Ausbeute der damals unbekanntes Verbindung **162** wird von den Autoren nicht genannt. Anschließend kann mit mäßiger Ausbeute unter identischem Protokoll das Triarylamin **164** komplettiert werden. Zum Abschluss der Route bedarf es der Entschützung des Silylethers und der Substitution mit dem Styrol-Derivat **166**. Hier wird eine Gesamtausbeute von 24.8% in vier Stufen bei Annahme von 100% für die erste Stufe erreicht.



Schema 2.22: Synthese des thermisch quervernetzbares Lochleiters **167**.

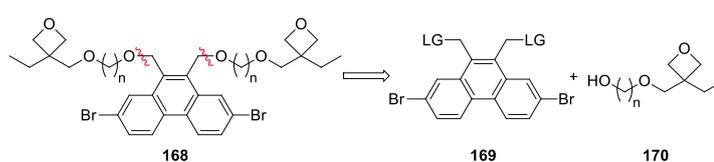
Mit den vorgestellten Beispielen wird klar, dass trotz sehr effektiver Synthesen von Lochleitern, wie der von Buchwald^[175] im Falle von quervernetzbares Materialien Umwege oder Kompromisse im Design der Materialien gegangen werden müssen. Neue effektive und vor allem flexible Synthesen müssen folglich zur Befriedigung des Bedarfs an solchen Materialien entwickelt werden.

3 Ergebnisse

3.1 Synthese eines quervernetzbaaren phenanthroiden Monomers für die Poly-Suzuki-Kondensation oder Yamamoto-Polymerisation

3.1.1 Aufgabestellung und Motivation

Aus dem BMBF Projekt OLED-3D ergeben sich diverse Ansätze zur Herstellung neuartiger quervernetzbarer Polymere, welche ein PPP-artiges Rückgrat tragen. Die Aufgabe besteht darin Monomere zu entwickeln und zu synthetisieren, deren Funktionalisierung eine der Polymerisation nachgeschaltete Reaktion zum Quervernetzen möglich macht. Im Fokus der möglichen funktionellen Gruppen stehen hierbei die im Arbeitskreis um Meerholz entwickelten Oxetane.^[180-182] Der Monomer-Grundkörper der Wahl ist in diesem Fall ein Phenanthren. Wie bereits aus den Kapiteln 2.2.3 und 2.4.1 hervorgeht, stellen Phenanthrene gegenüber Fluorenen Exoten in Hinsicht auf PPP-Materialien dar. Jedoch konnte mit den wenigen Beispielen gezeigt werden, dass Phenanthrene vielversprechende Strukturen für die OLED-Industrie insbesondere als Blau-Emitter sein könnten und dringend Forschungsbedarf besteht. Somit ergibt sich als mögliche Zielstruktur das Monomer **168** (Schema 3.1).

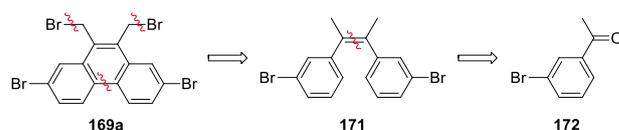


Schema 3.1: Retrosynthetische Zerlegung eines Zielmonomers **168** aus dem OLED-3D Projekt.

Hierbei wird deutlich, dass eine Synthese in der Art erfolgen muss, dass im letzten Schritt der Sequenz das labile Oxetan, mit oder ohne Linker am Grundgerüst einzuführen ist. Hierbei bietet sich eine Substitution in benzylicher Position an, woraus sich der Vorläufer **169** sowie die literaturbekannt^[180-182] Oxetanderivate **170** ergeben. Diese Synthese des Grundkörpers **169** wurde bereits in der eigenen Diplomarbeit^[183] synthetisiert.

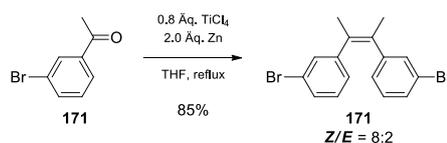
Hier sollen nun Optimierungen der bereits bestehenden Route, Synthesealternativen, der Abschluss zum fertigen Monomer **168** und dessen Polymerisation vorgestellt werden. Betrachtet man sich die systematische Zerlegung des Vorläufers **169**, so ergibt sich eine zwei-

stufige Synthese (Schema 3.2). Hierbei ist das Tetrabromid **169a** durch Bromierung und oxidative Cyclisierung auf das Stilben **171** zurückzuführen.



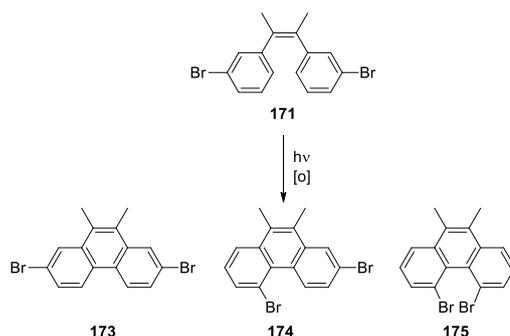
Schema 3.2: Retrosynthetische Zerlegung des Monomervorläufer **169a**

Bereits zur Diplomarbeit^[183] wurde das Stilben **171** über eine McMurry-Kupplung ausgehend von 3-Bromacetophenon **172** hergestellt. Diese Synthese wurde hinsichtlich der Ausbeute nochmals optimiert und eine Ausbeute von 85% erreicht (Schema 3.3). In Hinblick auf die Cyclisierung des Stilbens **171** spielt die Selektivität der Reaktion eine entscheidende Rolle. Hier wird bezüglich des *Z/E*-Verhältnisses das Ergebnis der Diplomarbeit reproduziert und zudem durch mehrmaliges Kristallisieren aus PE eine zunehmende Anreicherung des *Z*-Isomers von **171** bis zu einem Molenbruch von 99.5 möglich.



Schema 3.3: Synthese des Stilbens **171**.

3.1.2 Oxidative Cyclisierungsversuche des Stilbens **171**



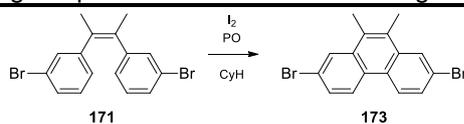
Schema 3.4: Zu erwartende Produkte der photochemisch-induzierten Cyclisierung des Stilbens **171**.

Als Schlüsselschritt der Reaktionssequenz ist die Cyclisierung anzusehen. Klassisch lassen sich Stilbene photoinduziert in Gegenwart eines Oxidationsmittels zu Phenanthrenen cyclisieren.^[148-151] Hier sind im Fall des eingesetzten Stilbens **171** jedoch mehrere Regioisomere zu erwarten (Schema 3.4). Hierbei wurden bei vergleichbaren Substitutionsmustern in der Literatur nahezu statistische Produktverteilungen publiziert.^[152]

Trotzdem wird in Übereinstimmung mit den klassischen Literaturprotokollen die Reaktion in Gegenwart des Oxidationsmittels Iod durchgeführt. Hierbei werden Ansätze unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Neben den üblichen Stellschrauben bieten sich hier zudem die Leistung des Quecksilbermitteldruckstrahlers an. Diese ist stufenlos einstellbar. Zudem kann der Strahler in einem Kühler aus Quarzglas oder aus Borosilikat in die Reaktionslösung eingeführt werden. Dies bietet die Möglichkeit das Reaktionsgemisch dem kompletten Emissionsspektrum oder lediglich dem Bereich einer Wellenlänge von über 300 nm auszusetzen.

Aus Tabelle 3.1 ist zu entnehmen, dass in insgesamt vier Ansätzen konsequent Parameter variiert werden. In # 1 an erkennt man, dass nach einer Bestrahlungszeit von insgesamt 46 h und nach Aufreinigung lediglich 25% des reinen Phenanthrens **173** erhalten werden. Dies liegt an der mehrmaligen Kristallisation, wobei nur geringe Mengen der reinen Verbindung **173** erhalten werden. Im Vergleich mit Tabelleneintrag # 3 wird deutlich, dass mit der Erhöhung der Äquivalente an Iod sowie Propylenoxid (PO) trotz höherer Reaktionszeit eine niedrigere Ausbeute erzielt wird.

Tabelle 3.1: Untersuchung zur photochemischen Umsetzung des Stilbens **171**.^{a)}



#	I ₂ / Äq.	PO / Äq.	P / W	Kühler	t / h	Y ₁₇₃ / %
1	1.55	70	700	Borosilkat	46	25
2	2.75	80	450	Quarz	64	17
3	3.00	100	700	Borosilkat	72	19
4	7.00	20	700	Quarz	150	24

a) alle Ansätze wurden mit Konzentrationen zwischen 18 mM und 23 mM durchgeführt; durch die Wärmeentwicklung der Lampe heizen sich die Reaktionsgemische auf ca. 30°C auf, b) Iod wird im Unterschuss vorgelegt (0.75 Äq.) und nach Entfärbung jeweils weitere 0.2 Äq. zugegeben. Nach 100 h Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch eingengt und der ausgefallene Festkörper durch Filtration entfernt. Es wird erneut verdünnt, mit PO versetzt und die Reaktion weitergeführt.

Durch den Wechsel auf den Quarzglaskühler wird das Bestrahlungsspektrum erweitert. (# 2, Tabelle 3.1) Beim Einsatz von ähnlichen Äquivalenten an Iod und PO ist bei etwas längerer Reaktionszeit eine im Vergleich zu # 1 geringere Ausbeute erreichbar. Dies ist auf die deutlich vermehrt auftretenden Verunreinigungen zurückzuführen, welche durch mehrmaliges Kristallisieren entfernt werden müssen. Eine Isolierung sowie Charakterisierung der auftretenden Nebenprodukte ist nicht möglich. Jedoch kann die Bildung der Regioisomere **174** und **175** durch spätere Untersuchungen (Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3)

ausgeschlossen werden. In einem letzten Versuch (# 4, Tabelle 3.1) wird bei der Bestrahlung durch Quarzglas die Leistung erhöht und zusätzlich mit deutlich weniger Äquivalenten PO gearbeitet. Iod wird im Unterschuss eingesetzt und nach Entfärbung des Reaktionsgemischs erneut zugegeben. Zusätzlich wird nach 100 h Reaktionszeit das Reaktionsgemisch bis zur Fällung des Produkts **173** eingengt, nach Filtration wieder zur ursprünglichen Konzentration verdünnt und die Reaktion nach Zugabe von Iod und PO weitergeführt. Hierbei wird das Phenanthren **173** als Reinsubstanz erhalten. Das Prozedere wird zur Aufarbeitung nach 150 h der Reaktion wiederholt um 24% Ausbeute zu erreichen. Der Vergleich der bis dahin durchgeführten Versuchen (# 1 bis 3, Tabelle 3.1) zeigt, dass auch durch Arbeiten mit dem Quarzglaskühler eine Ausbeute von 24% erreicht werden kann, jedoch hierzu eine deutlich längere Reaktionszeit und eine höhere Leistung von Nöten ist.

Neben dem Vergleich in Tabelle 3.1 kann der gesamte Verlauf der Reaktion in Molenbrüchen (unter Vernachlässigung aller unbekanntem Verunreinigungen) aufgetragen werden. Hierbei wird deutlich, dass zu Beginn der Reaktion bei dem Einsatz des Gemischs **Z-171** zu **E-171** von 98:11 Umsatz zu dem Phenanthren **173** sowie die Isomerisierung zum Stilben **E-171** stattfindet. Ist das eingesetzte Stilben **Z-171** abreagiert, stellt sich eine Stationärkonzentration mit einem Molenbruch von ca. 0.05 unabhängig von den Reaktionsbedingungen ein. Ab diesem Zeitpunkt sinkt ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit.

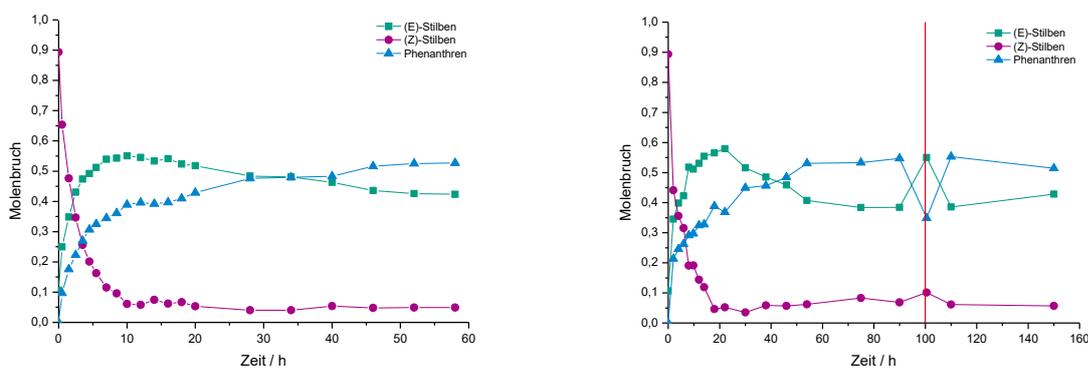


Abbildung 3.1: Zeitlicher Verlauf der Molenbrüche der photochemischen Cyclisierungen des Stilbens **171**; links: # 3, Tabelle 3.1; rechts: # 4, Tabelle 3.1, bei 100 h Reaktionszeit ist die Fällung des Produkts **173** markiert.

Einen weiteren Aufschluss zu dem Reaktionsgeschehen gibt der Verlauf der Molenbrüche rechts in Abbildung 3.1. Hierbei ist ebenfalls der Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Einstellen der Stationärkonzentration des **Z-171** zu erkennen. Allerdings steigt nach dem Ausfällen des Produkts **173** bei 100 h (durch rote Linie gekennzeichnet) dessen Molenbruch bei der Wiederaufnahme der Bestrahlung deutlich. Nun wird trotz einer

vergleichbar niedrigen Konzentration von **Z-171** ($x_{Z-171} = 0.1$) eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt. Somit ist die Inhibierung der Reaktion nicht auf die geringe Stationärkonzentration von **Z-171** zurückzuführen. Interessant ist ebenfalls, dass in beiden Versuchen in Abbildung 3.1 die erreichten stationärkonzentrationen vergleichbar sind. Auch nach dem Ausfällen des Produkts (rechts) wird nach dem erwähnten Anstieg der Produktkonzentration wieder der selbe Grenzwert erreicht.

Bereits zur Diplomarbeit^[183] wurde durch Vergleich der Absorptionsspektren des Stilbenisomerengemischs **171** mit dem des Phenanthrens **173** herausgefunden, dass das Phenanthren **173** in jedem Bereich des Spektrums einen höheren Extinktionskoeffizienten hat als das Stilben **171**. Somit ist dies eine Bestätigung der These, dass die Reaktion durch Bildung des Produkts **173** inhibiert wird.

Neben den Untersuchungen zur photochemischen Cyclisierung wird eine Alternative zur eingeschlagenen Route zur Synthese des Monomers **168** gesucht. Hierbei bietet sich die Scholl-Reaktion an. Diese ermöglicht ebenfalls eine Umsetzung des Stilbens **171** zum Phenanthren **173**. Eine Umsetzung erfolgt in der Literatur mit FeCl_3 , MoCl_5 , DDQ oder anderen Oxidationsmitteln.^[153-154, 184-187] Unter Literaturbedingungen^[154] wird in einer solchen Umsetzung die Bildung des Produkts **173** untersucht. In Tabelle 3.2 sind die Molenbrüche der beteiligten Reaktanden sowie Produkte des Reaktionsgemisches bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen dargestellt.

Tabelle 3.2: Reaktionsscreening der Umsetzung des Stilbens **171** in einer Scholl-Reaktion.^{a)}

#	LM	c_{171}^b / mol/L	Äq. FeCl_3	T / °C	t / min	x_{171}	x_{173}	x_{174}
1	DCM	0.01	5	0	240	0.03	0.66	0.31
2	DCM/ MeNO_2	0.016	5	0	240	0.3	0.4	0.3
3	DCM	0.01	5	-12	240	0.01	0.73	0.26
4	DCM	0.01	5	-40	240	0.93	0.03	0.03
5	DCM	0.01	5	RT	50	0.02	0.68	0.3
6	DCM	0.02	5	RT	50	0.17	0.51	0.32
7	DCM	0.018	5	-7	240	0.18	0.82	n.b.

a) alle Reaktionen unter Argonatmosphäre; Molenbrüche unter Vernachlässigung aller unbekannter Verunreinigungen, b) $Z/E = 99.5:0.5$.

Auf der Suche nach den optimalen Reaktionsbedingungen werden Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration und Reaktionszeit variiert. Bei der Betrachtung der tabellarisch

aufgelisteten Ergebnisse (Tabelle 3.2) werden schnell die fundamentalen Unterschiede zur photochemischen Cyclisierung deutlich. Zum einen sind wesentlich geringere Reaktionszeiten zum vollständigen Umsatz des Stilbens **171** nötig. Des Weiteren wird die Bildung des Regioisomers **174** beobachtet. Dieses kann jedoch weder durch Kristallisation noch durch Säulenchromatographie isoliert werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale (Abbildung 3.2) neben denen des isolierbaren und somit strukturell aufgeklärten Phenanthrens **173** deuten auf die Struktur **174**.

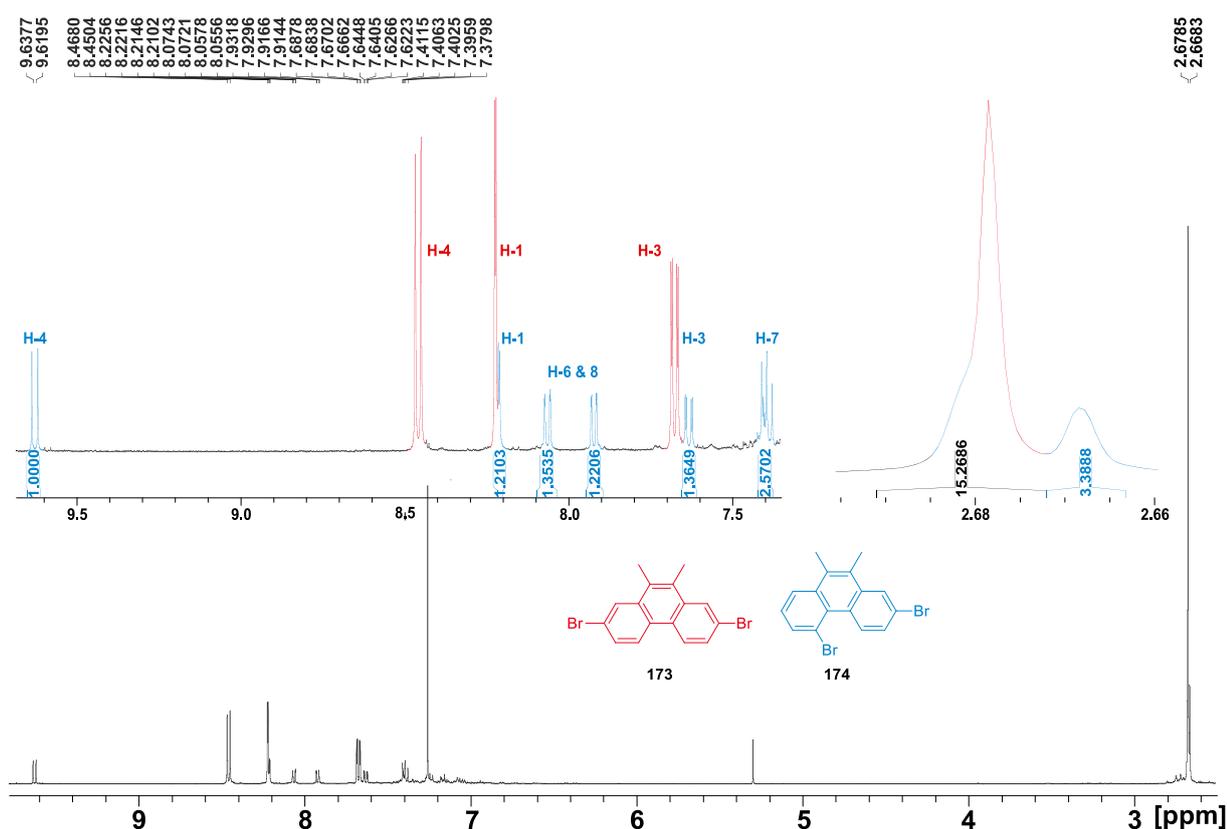


Abbildung 3.2: $^1\text{H-NMR}$ des Isomerengemisches **173** und **174**.

In Abbildung 3.2 in blau eingezeichnet sind die dem Regioisomer **174** zugeordneten Signale. Besonders fällt hierbei das Dublett des Protons H-4 auf. Dieses wird aufgrund des Bromsubstituenten in der Phenanthren-Einbuchtung im Vergleich zu **173** nochmals entschirmt und liegt bei 9.62 ppm. Im Vergleich hierzu liegen die Signale des Protonen H-4 und H-5 des Phenanthrens **173** als Dublett bei 8.46 ppm. H-3 koppelt mit H-4 sowie H-1 und liegt vergleichbar zu dem Signal von **173** bei 7.63 ppm. H-1 von **174** ist als Dublett mit kleiner Kopplungskonstante direkt neben H-1 von **173** mit einer chemischen Verschiebung 8.21 ppm zu beobachten. Die „linke Seite“ des Regioisomers **174** ist als zwei Dubletts (7.92 und 8.06 ppm) sowie einem pseudo-Triplett (7.41 ppm) zu erkennen. Die Methylgruppen des

Regioisomere **174** sind nicht mehr chemisch äquivalent und somit nicht mehr isochron. Das Signal einer der Methylgruppen überlagert mit dem Methylgruppensignal von **173**.

Ein endgültiger Nachweis des Vorliegens des Regioisomers kann in Kombination mit einem GC-APCI Experiment erfolgen (Abbildung 3.3). Hierfür kann nach Trennung der Isomere **173** und **174** jeweils dasselbe Molekulargewicht $m/z = 364$ mit dem typischen Isotopenmuster eines Dibromids nachgewiesen werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit wird auch ein nahezu identisches Zerfallsmuster beobachtet.

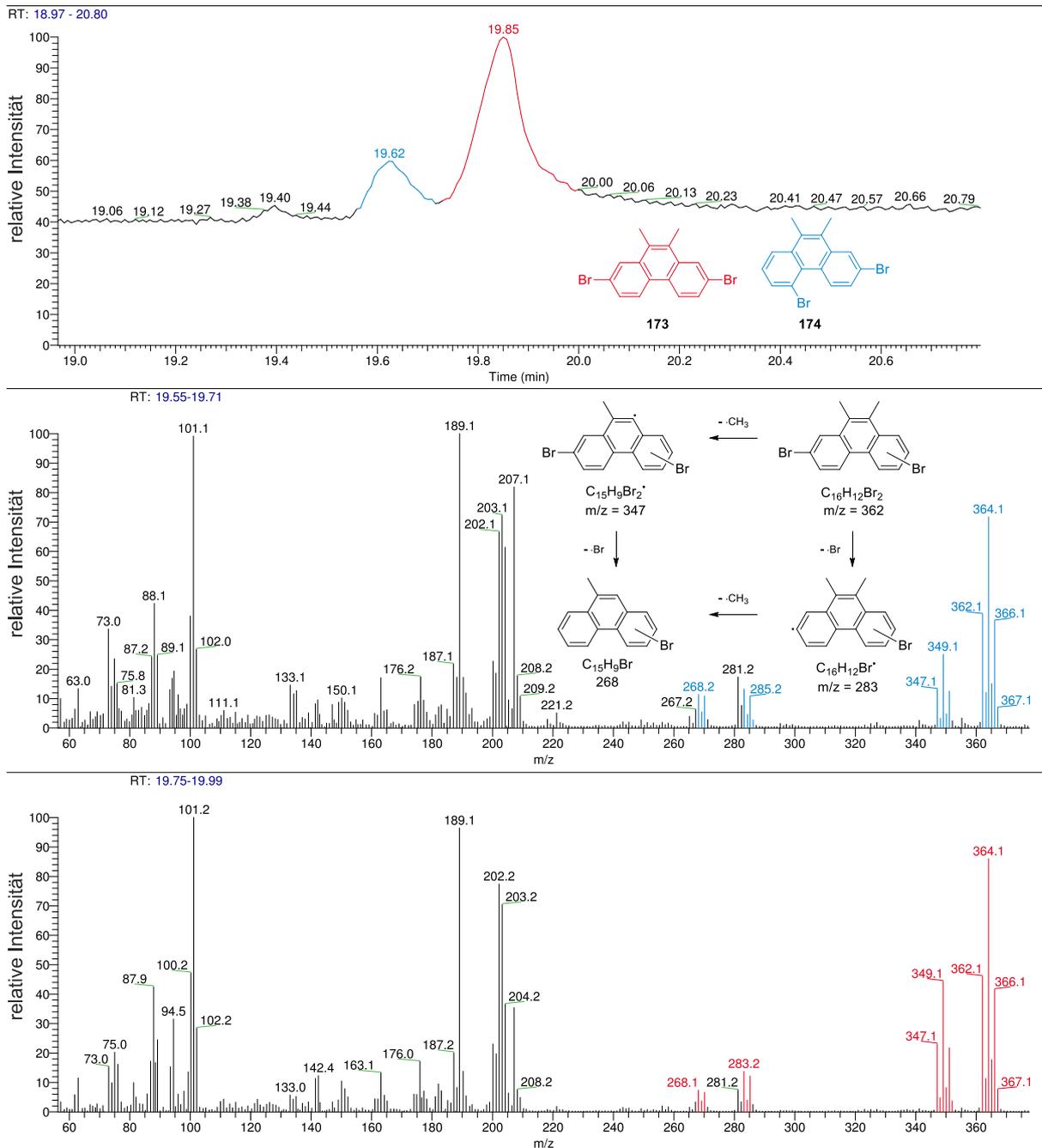
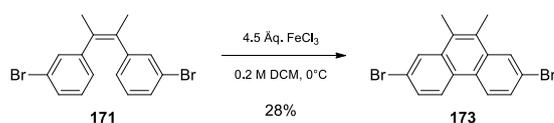


Abbildung 3.3: Gaschromatogramm (oben) des Isomerengemischs von **173** und **174** sowie die APCI-Massenspektren: **174** (mitte) **173** (unten).

Im Vergleich von Eintrag # 1 mit # 2 in Tabelle 3.1, zeigt sich, dass bei der Umsetzung des Stilbens **171** das Lösungsmittel einen starken Einfluss hat. So wird in bei dem Versetzen der Lösung von **171** in DCM mit einer MeNO₂-Lösung von FeCl₃ ein deutlich geringerer Umsatz erreicht. Neben diesem Sachverhalt ist erstaunlich, dass die Reaktion deutlich weniger selektiv wird. Es wird ein Verhältnis von **173/174** von 1.33:1 statt 2.12:1 bestimmt. Die Reduktion der Reaktionstemperatur hat einen positiven Effekt auf die Selektivität der Reaktion. Bei dem Vergleich der Einträge # 1, # 3, # 4 und # 5 fällt auf, dass bei sinkender Temperatur von RT über 0°C bis auf -12°C bei gleichbleibendem Umsatz die Selektivität zunimmt. Werden jedoch zu tiefe Temperaturen (-40°C, # 4) erreicht, geht der Umsatz deutlich zurück. Die Konzentration hat ebenfalls einen fundamentalen Einfluss auf die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs. In # 6 ist zu erkennen, dass hierdurch im Vergleich mit # 5 der Umsatz sowie die Selektivität leidet. Zuletzt wird die Reaktion bei niedriger Temperatur (-7°C) durchgeführt (# 7 in Tabelle 3.2). Hierbei wird ein guter Umsatz bei guter Selektivität erreicht.

Nach etablierten Reaktionsbedingungen zur Oxidation des Stilbens **171** in der Scholl-Reaktion kann die Umsetzung in größerem Maßstab nachvollzogen werden (Schema 3.5).

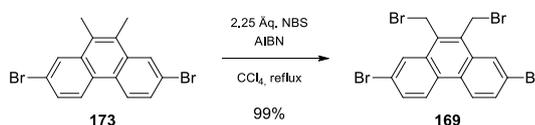


Schema 3.5: Scholl-Reaktion des Stilbens **171** unter optimierten Bedingungen.

Trotz des quantitativen Umsatzes der Reaktion werden lediglich 28% des reinen Materials isoliert. Grund hierfür ist zum einen die Bildung des Regioisomers **174**. (**173/174** = 3.7:1) Zum anderen gibt die Analyse des ¹H-NMR-Spektrums Hinweise auf die Bildung von oligo- bzw. polymeren Phenanthrenen. So ist unter dem Signal bei 2.65 ppm der benzylichen Protonen von **173** ein breites Signal zu beobachten. Auch in der Literatur wird die Bildung von Oligo- und Polymeren durch intermolekulare oxidative Kupplungen beschrieben.^[153] Des Weiteren spielt die intensive Aufreinigung über Twisselmann-Extraktion, Auskochen mit AcOH und Umkristallisation aus Dichlorbenzol eine Rolle. Speziell die letzte Aufreinigungsoperation liefert nur geringe Mengen. Das Phenanthren **173** wird stets in den Mutterlaugen zurückgewonnen, jedoch wird eine saubere Kristallisation mit zunehmenden Prozedere unmöglich.

3.1.3 Benzyliche Di-Funktionalisierung des Phenanthrens **173**

Der Cyclisierung nachfolgend wird benzylich bromiert. Unter klassischen Bedingungen wird hier quantitativer Umsatz zum Tetrabromid **169** erreicht (Schema 3.6).



Schema 3.6: Umsetzung des Phenanthrens **173** mit NBS.

Hierbei ist es essentiell, dass ein geringer Überschuss des Reagenzes NBS verwendet wird. Als generell problematisch hat sich die Reaktionsverfolgung der Bromierung herausgestellt. So sind aufgrund der schlechten Löslichkeit des Edukts **173**, aber insbesondere die des Produkts **169** nur sehr verdünnte Lösungen zur Analyse mittels HPLC oder DC herstellbar. Das Auftragen von mehr Substanz führt jedoch zum Schmieren auf den Dünnschichtplatten. Bei einem nicht vollständigen Umsatz bei der Verwendung von lediglich 2.15 Äquivalenten NBS wird neben dem Tetrabromid **169** ebenfalls das Tribromid **176** beobachtet. Dieses wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie im Rohprodukt nachgewiesen (Abbildung 3.4).

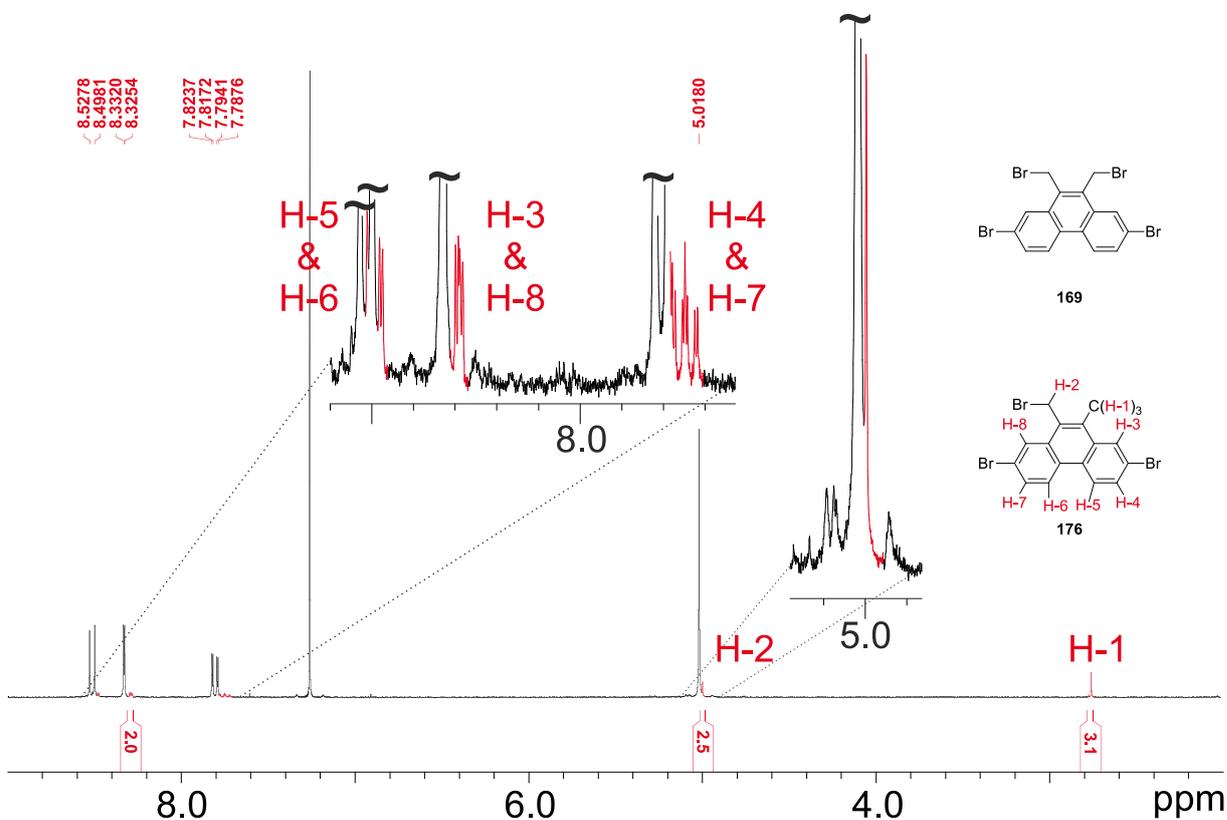


Abbildung 3.4: ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts der Bromierung von **173** mit lediglich 2.1 Äquivalenten NBS.

Hier ist zu erkennen, dass die aromatischen Signale neben denen des Tetrabromids **169** leicht verschoben und als doppelter Signalsatz auftreten. Darüber hinaus liegt, wie neben dem Signal der unsubstituierten benzyllischen Methylgruppe bei 2.76 ppm ein Signal bei 4.99 ppm. Dieses kann der bromierten benzyllischen Methylengruppe zugeordnet werden. Die vorhandenen Signale in typischer chemischer Verschiebung sowie das Integralverhältnis der benzyllischen Protonen belegt, das Vorliegen des Tribromids **176**. Aus einem solchen Gemisch ist eine Isolierung des reinen Tetrabromids **169** nicht möglich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dichlorbenzol wird ein Verhältnis des Tetrabromids **169** zu **176** von 8.3:1 erzielt.

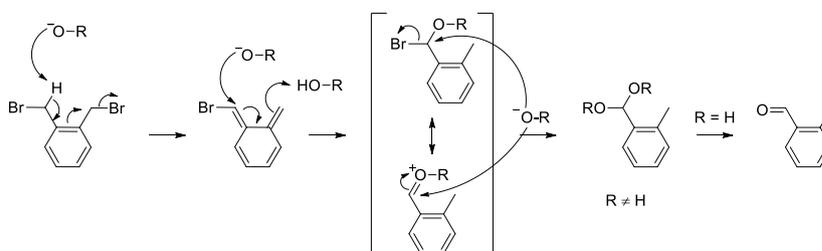
In einer S_N2-Substitution der benzyllischen Positionen des Tetrabromids **169** ist die hauptsächliche Herausforderung die geringe Löslichkeit des Edukts **169**. In typischen Reaktionsbedingungen, wie der Einsatz von NaH in DMF, wird **169** zunächst in warmen DMF in Lösung gebracht. Hier wird kein Produkt **168a** erhalten. Stattdessen wird dünn-schichtchromatographisch die Bildung mindestens sechs neuer Substanzen beobachtet. Sogar beim Verwenden des Lösungsmittels DMI (Tabelle 3.3, # 1), welches sich gegenüber DMF durch eine höhere thermische Stabilität auszeichnet, wird eine komplexe Zusammensetzung des Reaktionsgemisches beobachtet.

Tabelle 3.3: Ergebnisse zur Etablierung eines Substitutionsprotokolls des Oxetans **170** an dem Phenanthren **169**.

#	Base / Äq.	Kat. / mol%	170a / Äq.	LM	T	t / h	Y _{168a} / %	Y ₁₇₇ / %	Y ₁₇₈ / %	Y ₁₇₉ / %
1	NaH / 8	20	8	DMI	RT	200	/	/	/	/
2 ^{a)}	NaH / 5	10	5	THF	RT	10	19	11	0	0
3	KOH / 8	10	8	PhCl/H ₂ O	70	200	4	0	0	0
4 ^{b)}	KH / 5	50	5	THF	RT	16	0	0	30	0
5	KH / 10	/	10	THF	66	6	0	0	0	40
6	NaH / 5	10	5	Diox.	80	40	20	0	0	0
7	NaH / 8	22	9	Diox.	100	40	53	4	0	0
8	NaH / 8	20	8	PhMe	RT	12	60	0	0	0
9	NaH / 4.2	24	4.5	PhMe	50	18	64	0	0	0

a) Kein vollständiger Umsatz, b) 18-C-6 als Kat.

Bei dem Versuch den Umsatz in einer Phasentransferkatalyse durchzuführen, wird trotz einer ausgedehnten Reaktionszeit von 8 Tagen kein vollständiger Umsatz erreicht (# 3 in Tabelle 3.3). Durch den Einsatz von THF, Dioxan oder Toluol (# 4 bis 9) ist es nicht möglich das Phenanthren **169** als Lösung einzusetzen und es wird somit in Suspension gearbeitet. Beim Verwenden von THF, dem durch NaH erzeugten Natriumalkoholat des Oxetans **170a** und TBAI als Katalysator (Tabelle 3.3 # 3) wird das Substitutionsprodukt **168a** erstmals mit 19% Ausbeute erhalten. Neben diesem werden 11% des defunktionalisierten Phenanthrens **177** erhalten. Dieses wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand der Signale der benzylichen Protonen bestimmt. Wird die Nukleophilie des Alkoholats erhöht, indem KH in Kombination mit 18-C-6 statt NaH/TBAI verwendet wird (# 4 in Tabelle 3.3), so wird weder eine Substitution noch eine Defunktionalisierung beobachtet. Stattdessen wird ein phenanthroider Aldehyd **178** isoliert. Dieser wird durch 2D-NMR-spektroskopische sowie massenspektrometrische Analyse charakterisiert. Die Bildung der entsprechenden Spezies im Reaktionsverlauf ist lediglich durch eine Umlagerung zu erklären (Schema 3.7). Kommt es analog zur Initiierung der Gilch-Polymerisation^[188] zu einer konjugierten Eliminierung, wird hierdurch ein *ortho*-Chino-dimethan erzeugt, welches in einer intermolekularen konjugierten Addition schließlich zu dem beschriebenen Aldehyd führt. Die Untersuchung der Reaktion und deren Nützlichkeit wird in Kapitel 3.2 beschrieben.



Schema 3.7: Möglicher Mechanismus der Umlagerung von 1,2-bisbrommethylierten Aromaten zu 2-methylierten Benzaldehyden oder deren Acetale.

In der Tat bildet sich in einer Reaktion mit KH in THF ohne den Zusatz von 18-C-6 das postulierte Acetal **179** (Tabelle 3.1 # 5). Hierbei ist der fundamentale Unterschied in dem Ausgang der Reaktion vermutlich der Anteil des Wassers, welches durch die Verwendung des hygroskopischen Kronenethers im Reaktionssystem vorhanden ist. Dieses führt gemäß des mechanistischen Vorschlags in Schema 3.7 zur Hydrolyse zum Aldehyd **178**.

Im erneuten Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abbildung 3.5 fällt der charakteristische Unterschied der chemischen Verschiebung sowie der relativen Intensität der benzylichen Protonen auf. Für das Acetal **179** ist ein Verhältnis der benzylichen Protonen von 1:3 zu erkennen (rot). Nennenswert ist die große Entschirmung des Protons am Acetal, welches bei

über 6 ppm zu liegen kommt. Im Falle des Aldehyds **178** ist das Verhältnis der benzylichen Protonen ebenfalls 1:3 (blau). Diesmal jedoch erfährt das verbliebene benzyliche Proton, nun in aldehydischer Umgebung, eine starke Entschirmung und liegt bei einer Verschiebung von 12 ppm. Bei dem defunktionalisierten Phenanthren **177** ist ein Verhältnis von 2:3 für die benzylichen Protonen im Abbildung 3.5 zu beobachten. Die Struktur wird vom Spektrum weiterhin durch die typischen chemische Verschiebung der benzylichen Protonen gestützt. In allen drei Fällen ist im tieffeldigen Bereich des Spektrums der doppelte Signalsatz eines 1,2,4-trisubstituierten Aromaten zu beobachten, wie er für die unsymmetrischen Phenanthrene **177**, **178** und **179** zu erwarten ist.

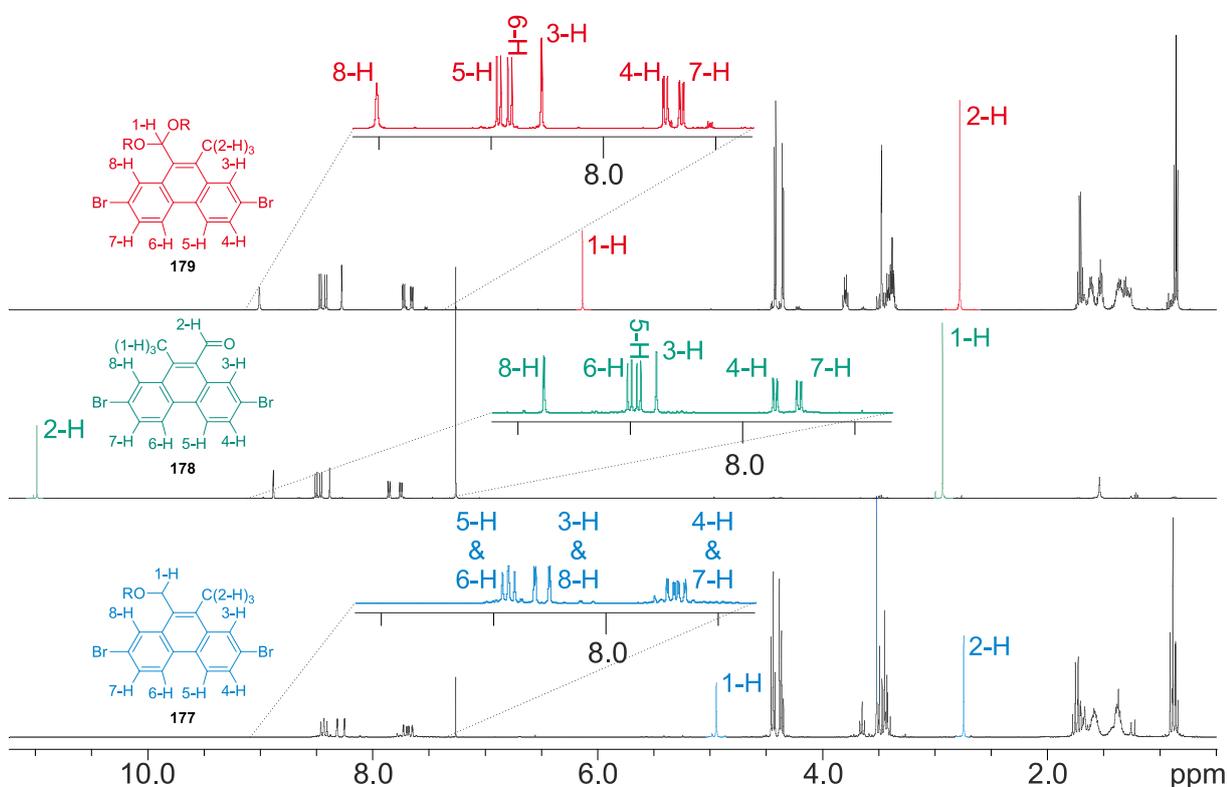
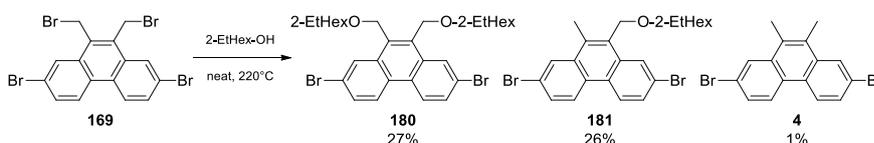


Abbildung 3.5: Spektren der Produkte der Substitution des Oxetans **170a** mit dem Phenanthren **169**.

In der Reaktion mit dem Einsatz des das produktbildenden System NaH/TBAI in Dioxan ein (Tabelle 3.3# 6) um höhere Temperaturen zu erreichen, wird bei gleichen Äquivalenten zu # 2 eine Vergleichbare Ausbeute von 20% erreicht. Interessanterweise wird kein defunktionalisiertes Phenanthren **177** isoliert. Wird die Anzahl der Äquivalente sowie die Reaktionstemperatur erhöht, so wird das Produkt **169** in einer vernünftigen Ausbeute von 50% erreicht, wie in # 7 zu erkennen ist. Bei einem erneuten Lösungsmittelwechsel auf Toluol kann bei RT bereits eine vergleichsweise gute Ausbeute von **168a** erreicht werden (Tabelle 3.3 # 8). Die Erhöhung der Reaktionstemperatur verbessert den Ausgang der

Reaktion wie in # 9 abzulesen ist. Die Ausbeute von lediglich 64% des Phenanthrens **168a** und dem nicht Vorhandensein der zuvor beschriebenen Nebenprodukte **177**, **178** und **179** spricht für das Durchlaufen weiterer Reaktionspfade, die in dieser Untersuchung nicht zum Vorschein gekommen sind.

Zusammenfassend wird das funktionalisierte Monomer **168a** in 15% Ausbeute über vier Stufen ausgehend von 3-Bromacetophenon **172** synthetisiert. Zur weiteren Verwendung in einer Polymerisationsreaktion ist jedoch die Synthese eines Comonomers zum Verdünnen der Quervernetzbaaren Einheit im Polymer nötig. Hierzu wird das Tetrabromid **169** mit einem unfunktionalisierten Alkohol umgesetzt. Hierzu wird im Gegensatz zur Substitution mit dem Oxetan **170a** eine Umsetzung in Masse gewählt. Hierbei ist es entscheidend die Reaktionstemperatur richtig einzustellen. Bei geringen Temperaturen findet kein Umsatz statt und das Phenanthren **169** ist nicht gelöst. Sind die Temperaturen zu hoch, findet eine Defunktionalisierung des Materials statt, wie in Schema 3.8 zu erkennen ist. So wird neben größeren Mengen des einseitig defunktionalisierten Phenanthrens **181** ebenfalls das gänzlich unfunktionalisierte Phenanthren **171** erzeugt.



Schema 3.8: Substitution des Tetrabromids mit 2-Ethylhexanol bei 220°C.

Eine Reduktion der Reaktionstemperatur hat hier einen drastischen Effekt. Wird die Umsetzung bei 120°C und im Vakuum von 50 mbar durchgeführt, um entstehendes HBr abzuführen, wird eine Ausbeute von 81% erreicht (Schema 3.9).

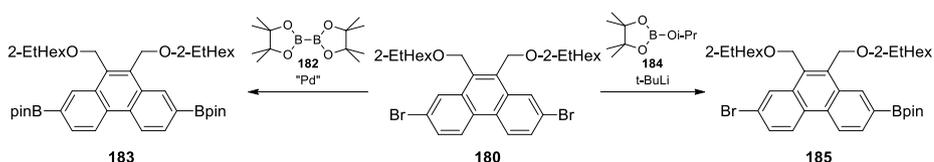


Schema 3.9: Umsetzung von **169** bei 120°C im Vakuum.

Jedoch lässt sich in diesem Fall die Bildung des Nebenprodukts **181** nicht gänzlich vermeiden. Herausforderung der Synthese ist hierbei die Isolierung des Phenanthrens **180**. So sind **180** und **181** sehr unpolar und der Unterschied im R_f -Wert sehr gering.

3.1.4 Borylierungsexperimente an bromierten Phenanthrenen

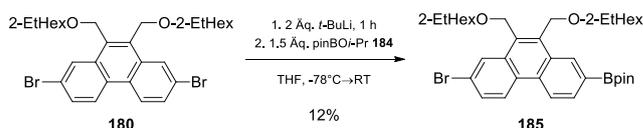
Zur Polymerisation über eine Poly-Suzuki-Kondensationsreaktion bestehen zwei Möglichkeiten. In Schema 3.10 ist zum Einen die beidseitige Borylierung des Phenanthrens **180** für die Verwendung zweier Monomere in einer AA/BB-Polymerisation dargestellt. Dem gegenüber steht die einseitige Borylierung zu einem AB-Monomer.



Schema 3.10: Mögliche Umsetzungen des Monomers **180** zum AA/BB-Monomer **183** oder zum AB-Monomer **185**.

Neben den oben besprochenen Vor- und Nachteilen der Polymerisationen an sich, tritt hier ein weiterer Diskussionspunkt aufgrund der Reaktivität des Systems auf. So ist aus den oben beschriebenen Reaktionen zur Substitution unter basischen Bedingungen klar geworden, dass die benzylicischen Protonen sowie die Substituenten der hier dargestellten Phenanthrene eine konjugierte Eliminierung mit Folgereaktionen zulassen. Dies kann im Fall der Umsetzung mit starken Basen wie *t*-BuLi als Nebenreaktion zum Halogen-Metall-Austausch führen.

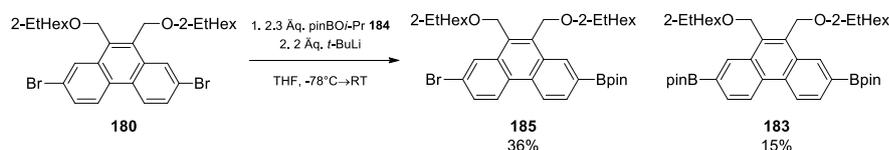
Trotz dieses schwerwiegenden Punkts wird die Reaktion an dem System untersucht. Wie erwartet, bedarf dies einiger Optimierungsarbeit. So wird in der dünnschichtchromatographischen Verfolgung der Reaktion deutlich, dass bis zu sechs neue Verbindungen entstehen.



Schema 3.11: Umsetzung des Phenanthrens **180** in einer Borylierungsreaktion mit *t*-BuLi.

Wird **180** in THF bei -78°C mit *t*-BuLi zur Reaktion gebracht und anschließend mit dem Borylierungsreagenz **184** versetzt, wird das Monomer **185** lediglich in 12% Ausbeute erhalten. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung des Gemischs können keine weiteren Substanzen isoliert und charakterisiert werden. Zudem wird **185** trotz Säulenchromatographie als Gemisch erhalten. Wird die Zeit zwischen Zugabe von *t*-BuLi und der des Borats **184** von einer Stunde auf 6 Minuten verkürzt kann die Ausbeute auf 40% gesteigert werden. Neben diesem werden 6% nicht umgesetztes Edukt **180** zurückerhalten. Dies spricht dafür, dass die stark basischen Bedingungen in der Tat zur Abreaktion des Phenanthrens **180** unter anderen

Reaktionspfaden als der Borylierung sorgen. Konsequenterweise wird im Anschluss das Borat **184** vor der Zugabe der Lithiumbase vorgelegt (Schema 3.12).

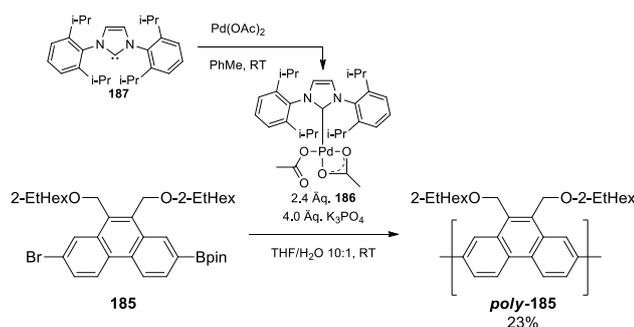


Schema 3.12: Umsetzung des Phenanthrens **180** mit *t*-BuLi unter Vorlage des Borats **184**.

Hierbei wird interessanterweise das zweifach borylierte Phenanthren **183** in 15%iger Ausbeute erhalten. Neben diesem wird das angestrebte AB-Monomer **185** in 36%iger Ausbeute isoliert. Die massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchung belegt die Struktur **185** sowie **183**.

3.1.5 Polymerisationsversuche funktionalisierter Phenanthrene

Mit dem AB-Monomer **185** in der Hand kann nun unter Suzuki-Bedingungen polymerisiert werden. Hierzu wird das Protokoll von Sui et al. bemüht.^[170] Diese setzen den Katalysator IPr-Pd(OAc)₂^[189-190] **186** ein (siehe Kapitel 2.4.3). Hier wird dieser aus dem freien NHC IPr **187** und Palladiumacetat hergestellt und direkt ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Unter Literaturbedingungen wird hier eine Polymerausbeute von 23% erreicht. Hierbei wird jedoch das nicht umgesetzte Edukt **185** in der MeOH-Fraktion zurückerhalten.



Schema 3.13: Polymerisation des AB-Monomers **185** mit dem Katalysator **186**.

Nicht nur die Ausbeute des hier beschriebenen Polymers **poly-185** ist im Vergleich zur Literatur^[170] (70.4 kDa, 76% *poly*-Didecylfluoren) deutlich geringer, sondern ebenfalls die Kettenlänge vergleichsweise kurz (Abbildung 3.6) und die Molmassenverteilung sehr dispers ist. Auffallend ist, dass während der Polymerisationsreaktion bereits nach einer Stunde das Ausfallen eines farblosen Festkörpers aus dem zunächst homogenen Gemisch zu beobachten ist. Dies kann möglicherweise auf eine zunehmende Unlöslichkeit mit wachsender Polymerkettenlänge zusammenhängen. In der Tat wird ab diesem Zeitpunkt

dünnschichtchromatographisch kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet. Diese Vermutung steht in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen kurzen Kettenlängen in der isolierten Polymerprobe (Abbildung 3.6).

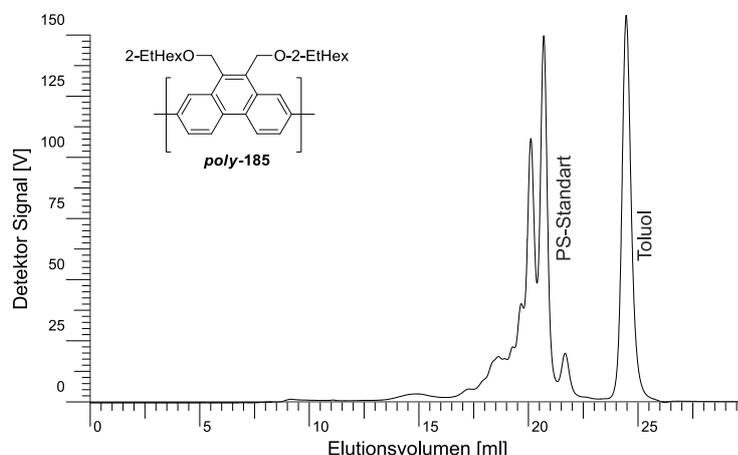
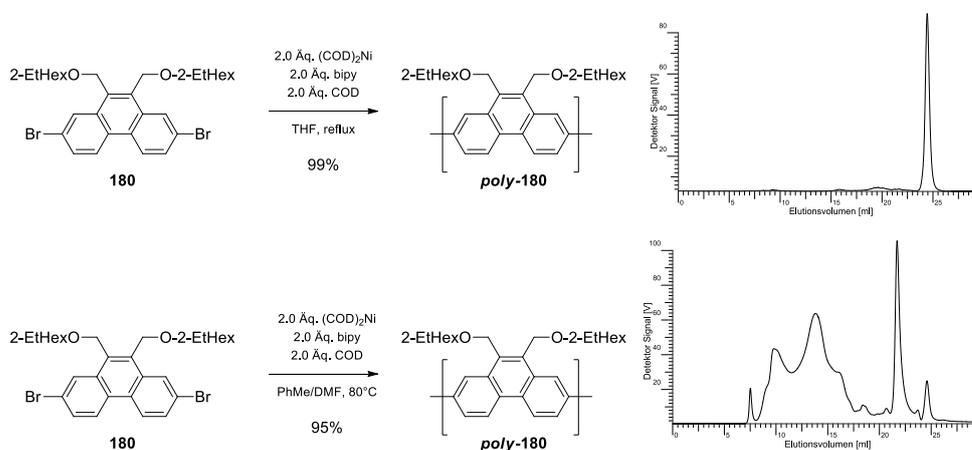


Abbildung 3.6: Chromatogramm von **poly-185**.

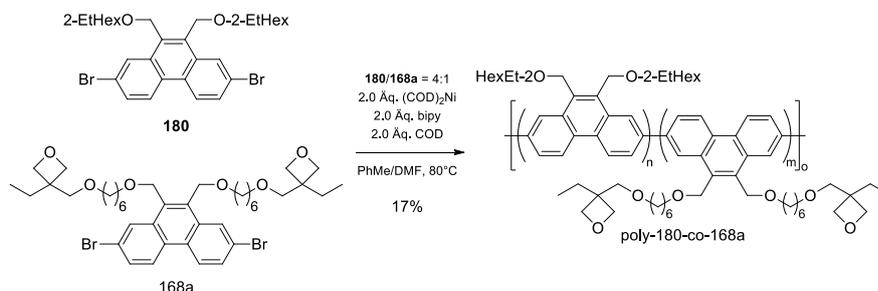
Neben der Poly-Suzuki-Kondensation besteht die Möglichkeit die dibromierten Phenanthrene **180** und **168a** über eine Yamamoto-Polymerisation^[136-139] umzusetzen. Hierzu wird zum einen in THF oder dem Lösungsmittelgemisch Toluol und DMF gearbeitet (Schema 3.14).



Schema 3.14: Umsetzung des Monomers **180** unter Yamamoto-Bedingungen und GPC-Daten der erhaltenen Materialien.

In den dargestellten Ergebnissen ist zu erkennen, dass gute Polymerausbeuten beiden Ansätzen erhalten werden. Im Falle der Reaktion in THF wird nach dem Fällen in MeOH/konz. HCl ein in gängigen organischen Lösungsmitteln gänzlich unlöslicher Festkörper erhalten. Der Versuch aus dem Material mit THF den löslichen Anteil zu extrahieren liefert lediglich 3% Ausbeute. Das hier gezeigte GPC (Schema 3.14 oben rechts) zeigt, dass der lösliche Anteil zwar höhermolekularer Struktur ist, jedoch keine signifikanten

Signalintensitäten aufgrund einer sehr breiten Verteilung erhalten werden. In einer Umsetzung in Toluol/DMF (Schema 3.14 unten) wird ebenfalls eine hohe Polymerausbeute erreicht. Hierbei ist jedoch erneut eine geringe Löslichkeit des Materials zu beobachten. Es wird keine klare Lösung in Benzol, Toluol, Dioxan oder CHCl_3 erhalten. Das GPC-Experiment einer in THF gelösten Probe zeigt eine disperse Verteilung (Schema 3.14 unten rechts).



Schema 3.15: Umsetzung der Monomer **180** und **168a** unter etablierten Bedingungen.

Neben den Homopolymerisationen wurde eine Copolymerisation der Monomer **180** mit **168a** unternommen. Im Gegensatz zu dieser wird hier eine deutlich geringere Ausbeute erzielt. Ein Unterschied des Prozedere ist aber lediglich in der Aufarbeitung zu finden. Typischerweise wird die Yamamoto-Reaktion durch Fällung in MeOH/konz. HCl unterbrochen und so das polymere Material von niedermolekularen Spezies separiert. In diesem Fall verbietet das Oxetan **168a** den Einsatz von Säuren. Um jedoch die Nickelsalze aus dem Gemisch zu entfernen wird mit Na_2EDTA wässrig aufgearbeitet. Das GPC-Experiment der erhaltenen Polymeren Probe zeigt im Vergleich zur Homopolymerisation eine deutlich dispersere Verteilung (Abbildung 3.7).

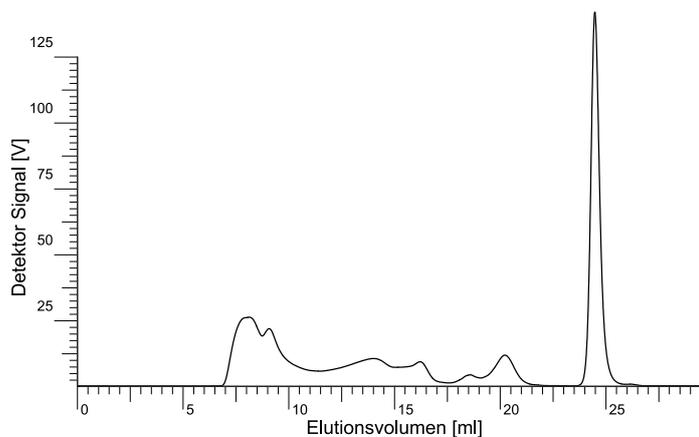


Abbildung 3.7: GP-Chromatogramm der Copolymerisation der Monomere **180** und **168a**.

Zusammenfassend werden auf dem Gebiet der Phenanthrene drei neuartige Monomere **168a**, **180** und **185** synthetisiert. Hiermit wird der Grundstein zu Polymerisationsexperimenten

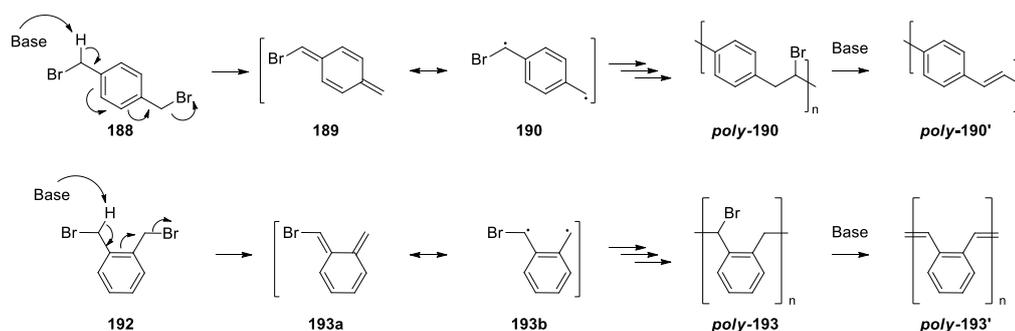
gelegt. Diese verlaufen im Vergleich zur Literatur^[136-139, 170] unbefriedigend. Dies kann jedoch auf das System des Phenanthren-Grundkörpers zurückgeführt werden. So wird unabhängig von den gewählten Bedingungen eine schlechte Ausbeute oder schlecht lösliches Material mit einer multimodalen Massenverteilung erreicht.

3.2 Untersuchungen der Reaktivität von *ortho*-Bisbrommethylaromaten

Aufgrund der Erkenntnisse aus Kapitel Schema 3.1 in den Substitutionsreaktionen an 1,2-bisbrommethylierten Aromaten ergibt sich eine neue Aufgabenstellung. Diese besteht aus der Untersuchung von *ortho*-bisbrommethylierten Aromaten unter Gilch-Bedingungen.^[188]

3.2.1 Hintergründe

Die Gilch-Polymerisation bezieht sich auf die Umsetzung von doppelt Halogen-benzylierter *para*-Xylole **188** unter basischen Bedingungen (siehe Schema 3.16). Zunächst wird in einer konjugierten Eliminierung eine *para*-Chinodimethan **189** erzeugt. Dieses lässt sich durch die mesomere Form eines Diradikals **190** beschreiben. Die Polymerisation des Diradikals **190** führt zum dem Polymer *poly*-**190**. Da die zum Auftakt der Reaktionsabfolge nötige Base üblicherweise im Überschuss eingesetzt wird, kommt es zu einer polymeranalogen zweiten Eliminierung und das vollständig konjugierte Polymer **22** PPV entsteht. Wird dem gegenüber ein bisbenzylich bromiertes *ortho*-Xylol **192** den Reaktionsbedingungen unterworfen, wie in Schema 3.16 unten zu dargestellt, kann zunächst von einem ähnlichen Reaktionverlauf ausgegangen werden. Einleitend werden in diesem Kapitel zunächst einige mechanistische Hintergründe zu solchen Reaktionen erläutert.

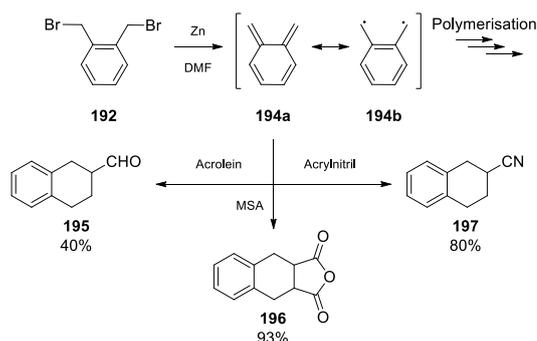


Schema 3.16: Oben: Gilch-Polymerisation, unten: Vergleich einer *ortho*-analogen Variante.

Es wurde gezeigt, dass die Gilch-Polymerisation eine radikalische Polymerisationsreaktion ist, wobei längere Zeit auch eine anionische Polymerisation des Chinodimethans **189** diskutiert wurde.^[191-192] Ein anionischer Mechanismus tritt beim Verwenden von Sulfonylmonomeren auf. Diese sind in der Lage anionisch so wie auch radikalisch polymerisiert zu werden.^[192] Die Darstellung funktionaler Polymere mit Hilfe der Gilch-Polymerisation ist das Standard-Verfahren zum Erhalt von homopolymeren PPVs. Das oben in Kapitel 2.2.3 in Abbildung 2.9 gezeigte MEH-PPV wird auf diese Weise erhalten.

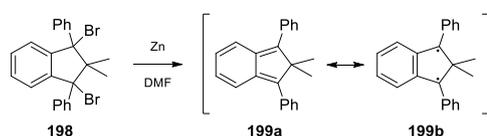
Umsetzung von *ortho*-Bisbrommethylaromaten oder die Synthese von Poly-*ortho*phenylen-Vinylenen wie **poly-193'** sind in der Literatur deutlich weniger beschrieben.

Eine der frühen Arbeiten im Jahre 1960 von Alder et al. zeigte, dass sich *ortho*-bisbrommethylierte Aromaten **192** polymerisieren lassen.^[193] Eine Charakterisierung der Polymere ist zu dieser Zeit nicht erfolgt. Jedoch gelang es ihnen das chinoide System **194** durch Reaktionen mit Dienophilen abzufangen (Schema 3.17).



Schema 3.17: Umsetzung von α,α' -Dibrom-*ortho*-Xylol **192** unter reduktiven Bedingungen.^[193]

Um einen genauen Einblick in die Stabilität, Reaktivität und Natur des Intermediats **194** zu erlangen, wurde ein diphenyliertes Indanderivat **198** hergestellt. Dieses zeigt zum einen durch die Phenylsubstituenten an beiden benzylicischen Positionen eine außerordentliche Stabilisierung, zum anderen wird durch die Dimethylierung des Indans **198** eine sterische Abschirmung gegenüber Folgereaktionen nach der Zink-Reduktion erzeugt. Nach der Umsetzung von **198** mit Zink und Untersuchung mittels UV-Spektroskopie wird von Alder et al. die Struktur von **199** als „radikalett“ (moderner: radikaloid) beschrieben, da weder das Spektrum eines vollständig konjugierten Polyens wie **199a** noch das isolierter Phenylringe wie im Diradikal **199b** beobachtet wurde.

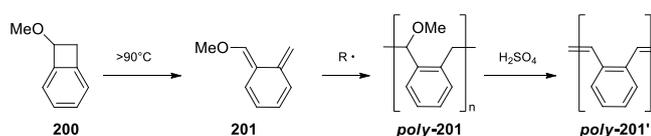


Schema 3.18: Erzeugen eines unreaktiveren stabilisierten diradikaloiden *ortho*-Chinodimethans **199**.

Spätere spektroskopische sowie theoretische Untersuchungen^[194-197] deuten jedoch darauf hin, dass *ortho*-Chinodimethane wie **193a**, **194a** oder **199a** gegenüber den Diradikalen **193b**, **194b** und **199b** die korrektere Formulierung der reaktiven Spezies ist.

Polymere der Struktur **poly-193'** (vgl. Schema 3.20) sind in der Literatur^[198] bereits beschrieben. In der Gruppe um Endo et al. wurde 1996 die Umsetzung von

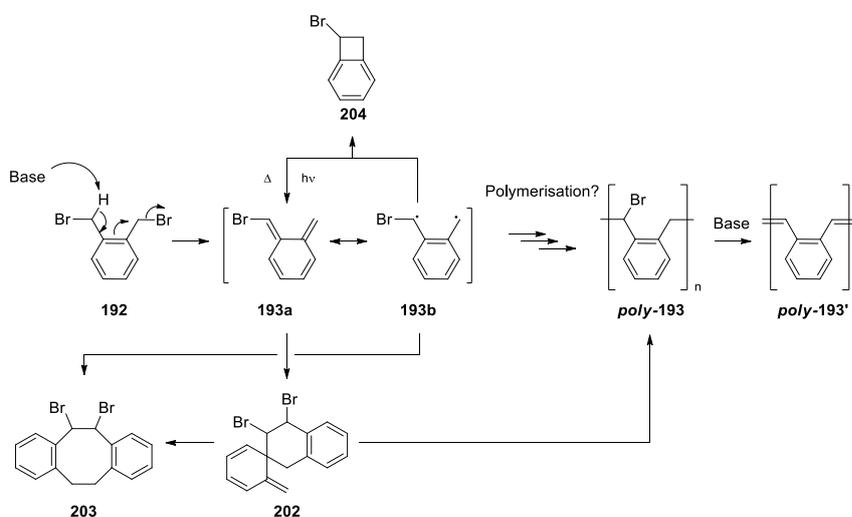
Benzocyclobutanen zu Polymeren berichtet und anschließend in einer Reihe an Veröffentlichungen weitestgehend untersucht.^[198-203] So ist die übliche Vorgehensweise der Gruppe die Umsetzung von 1-substituierten Benzocyclobutanen wie **200** unter thermischen Bedingungen mit einem Radikalstarter wie DTBP. In einem lösungsmittelfreien Gemisch von **200** und DTBP erhalten Endo et al. bei 120°C für 24 Stunden eine Polymerausbeute von *poly-201* von 41% mit einer mittleren Molmasse $M_n = 7400$ und einem PDI von 2.09. Eine Charakterisierung des konjugierten Polymers *poly-201'* nach Behandlung mit *p*-TsOH erfolgte lediglich durch eine Beschreibung des Absorptionsmaximums relativ zu *poly-201*. Hier wird eine bathochrome Verschiebung beobachtet.



Schema 3.19: Umsetzung von 1-Methoxybenzocyclobutan **200** unter thermischen Bedingungen.^[198]

3.2.2 Aufgabenstellung

Abgeleitet von den oben vorgestellten Literaturbeispielen lässt sich eine Aufgabenstellung formulieren. In dieser Arbeit soll die Reaktivität von *ortho*-bisbrommethylierten Aromaten wie **192** unter Gilch-Bedingungen untersucht werden (siehe Schema 3.20). Neben den oben angesprochenen erwarteten Polymerisation zu *poly-193'* müssen bei einem *ortho*-Chinodimethan **193a** bzw. dessen diradikaler Formulierung **193b** Nebenreaktionen in Betracht gezogen werden.



Schema 3.20: Konjugierte Eliminierung aus *ortho*-bisbrommethylierten Aromaten und nachfolgende radikalische Polymerisation.

Als Nebenreaktion wird in der Literatur^[198, 204] eine Dimerisierung via Diels-Alder Reaktion zum Spirocyclus **202** diskutiert. Dieses kann in einer sigmatropen Verschiebung zum Dibenzocyclooctan **203** umlagern. Der Zugang zu **203** ist ebenfalls aus der radikalischen Dimerisierung von **193b** denkbar. Eine radikalische Polymerisation, aus dem bei tiefen Temperaturen isolierbaren Spirocyclus **202**, wird ebenfalls als möglich erachtet.^[198, 204-205] Somit ergibt sich als weitere Aufgabe in dieser Arbeit die Untersuchung erhaltener niedermolekularer Verbindungen. Eine Charakterisierung solcher Verbindungen lässt möglicherweise zu, den in Schema 3.20 mechanistischen Zusammenhang zu validieren. Hierzu wird eine Synthese zur Herstellung neuartiger *ortho*-analoger Gilch-Monomere **205** und **206** entworfen (Abbildung 3.8). Diese zeichnen sich durch einen *ortho*-bis-Brommethylsubstituierten Aromaten aus. Zur verbesserten Löslichkeit möglicherweise erhaltener Polymere wird an diese Stelle die Verwendung verschiedener Substituenten als Löslichkeitsvermittler geplant.

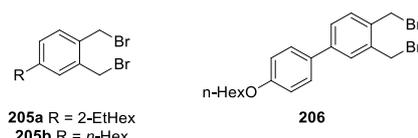
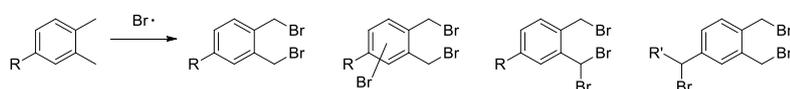


Abbildung 3.8: Zielstrukturen zu Versuchen zur *ortho*-analogen Gilch-Polymerisation.

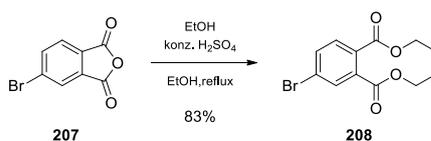
Der klassische Zugang zu Bisbenzylbromiden über eine radikalische Bromierung wird in diesem Fall nicht gegangen. Je nach elektronischer Situation am Aromaten besteht die Möglichkeit einer Kernbromierung. Zudem sind unter Umständen Mehrfachbromierungen an den benzylicischen Positionen zu erwarten. Des Weiteren scheidet die radikalische Bromierung aufgrund eines weiteren Alkylsubstituenten R zur Löslichkeitsvermittlung aus Selektivitätsgründen aus. (Schema 3.21).



Schema 3.21: Mögliche Nebenprodukte einer doppelten radikalischen Bromierung von *ortho*-Xylenen.

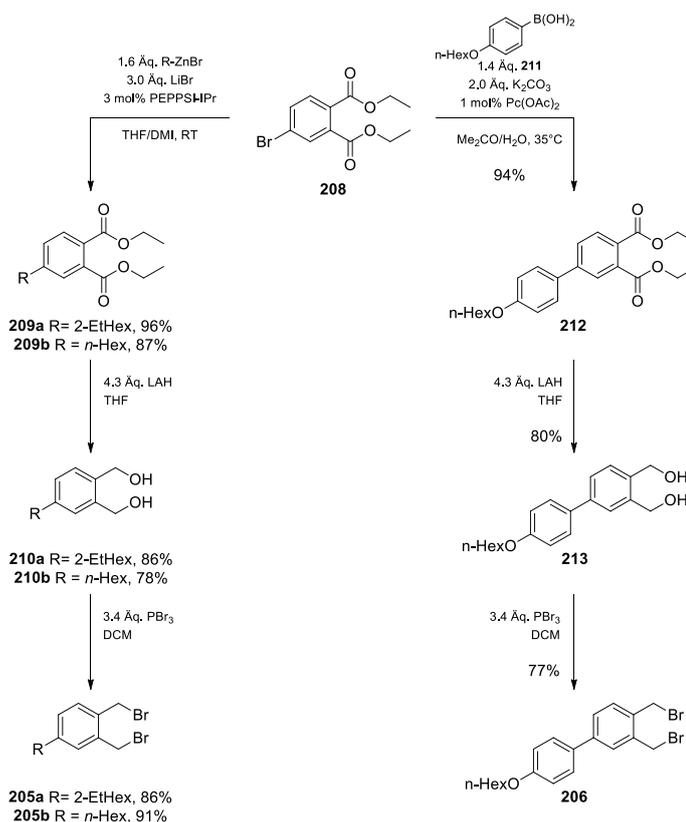
Aus diesem Grund wird eine gänzlich andere Synthesestrategie gewählt. Es wird auf Phthalat-Derivate zurückgegriffen, welche durch Reduktion und Substitution in die *ortho*-Bisbrommethylverbindungen **205** und **206** überführbar sein sollten.

3.2.3 Monomersynthesen zur *ortho*-analogen Gilch-Polymerisation



Schema 3.22: Veresterung des Anhydrids **207** zum Diester **208**.

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4-Bromphthalsäureanhydrid **207** wird in einer Veresterung mit konzentrierter Schwefelsäure der Ester **208** in guter Ausbeute isoliert werden (Schema 3.22). Ausgehend von dem Ester **208** werden in geeigneten Kreuzkupplungsreaktionen diverse Substituenten am Aromaten angebracht (Schema 3.23). Hierdurch soll eine Reihe von Monomeren aus dem gemeinsamen Vorläufer **208** erzeugt werden.



Schema 3.23: Synthesesequenz zu den Monomeren **205** und **206**.

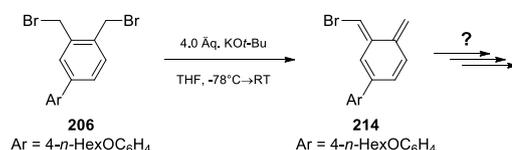
In einer Negishi-Kupplung mit den Zinkorganylen aus 2-Ethylhexylbromid bzw. *n*-Hexylbromid lassen sich mit dem Katalysatorsystem PEPPSI-IPrTM[206] und LiBr die alkylich substituierten Ester **209** herstellen. **209** wird anschließend durch Reduktion mit LAH zu den Dibenzylalkoholen **210** umgesetzt. Die abschließende Umsetzung mit PBr₃ zu den *ortho*-Bisbenzylbromiden **205** erfolgt erneut in hervorragender Ausbeute. Der große

Polaritätsunterschied der Verbindungen **210** zu **205** macht eine Aufreinigung der Verbindungen **205** über Kieselgel besonders leicht. Erneut erfolgt NMR und EI-MS Charakterisierung.

Die Synthese des Biphenyl-Monomers **206** erfolgt in analoger Weise. Hierbei wird in einer ligandenfreien Suzuki-Kupplung des Esters **208** mit der literaturbekannten^[207-208] Boronsäure **211** das Biphenyl **212** in hervorragender Ausbeute erhalten. Durch Reduktion zum Diol **213** gefolgt von Substitution mit PBr_3 wird das Monomer **206** erhalten. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung belegt die Struktur aller erhaltenen Produkte.

3.2.4 Polymerisationsversuche

Mit den *ortho*-Bisbenzylbromiden **205** und **206** in der Hand werden erste Versuche zur Polymerisation solcher Strukturen unternommen (Schema 3.24). Hierzu dienen die Reaktionsparameter einer Gilch-Polymerisation^[191] als Anhaltspunkt für die Untersuchungen. Üblicherweise wird hier $\text{KO}t\text{-Bu}$ als Base eingesetzt. Wie bereits die Ergebnisse aus Tabelle 3.3 gezeigt haben, kommt es bei Verwendung sterisch weniger anspruchsvollen Basen zur Substitutionsreaktionen sowie Additionen an das *ortho*-Chinodimethan (siehe Schema 3.7).



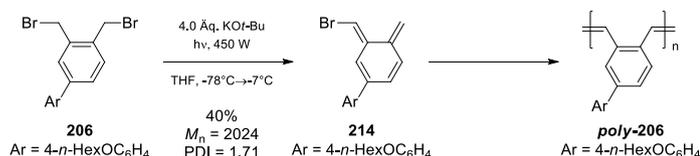
Schema 3.24: Versuch der Polymerisation von **206** unter basischen Bedingungen.

Wird das Bisbenzylbromid **206** bei tiefen -78°C mit einer Lösung der Base $\text{KO}t\text{-Bu}$ in abs. THF versetzt wird eine zitronengelbe Verfärbung der Lösung beobachtet. Dies kann ein Indiz der stattfindenden Eliminierung und dem daraus entstehenden *ortho*-Chinodimethan **201** sein. Wird die Lösung unter Argonatmosphäre auf RT erwärmt, so ist bei dem Tropfen der Reaktionslösung in MeOH kein Ausfallen eines Festkörpers zu beobachten. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse der löslichen organischen Verbindungen zeigt ein komplexes Reaktionsgemisch. Der Versuch über Dünnschichtchromatographie eine Separation der äußerst unpolaren Verbindungen zu erzielen gelingt nicht.

Neben diesem Experiment wird ein Versuch der photochemischen Polymerisation unternommen. Motivation hierfür ist die Anregung des bei tiefen Temperaturen vorliegenden *ortho*-Chinodimethans **201** und somit dessen Abreaktion in einer radikalischen Polymerisation. Dieses Vorgehen ist für *para*-Chinodimethane bereits beschrieben.^[209] Hinzu kommt, dass, falls es zu dessen Bildung kommt, ein Benzocyclobutan **204** (Schema 3.20)

durch photochemische elektrocyclische Ringöffnung der radikalischen Polymerisation wieder zur Verfügung steht.

In diesem Versuch wird bereits bei Zugabe der Basenlösung das Reaktionsgemisch mit einer Quecksilberdampf-Mitteldruck-Lampe bestrahlt. Auch hier wird der Versuch unter kryogenen Bedingungen begonnen.



Schema 3.25: Polymerisationsversuch von **206** unter photochemischen Bedingungen.

Nach Aufwärmen und Tropfen des Reaktionsgemischs in MeOH wird ein Festkörper erhalten. Die GPC des erhaltenen Materials zeigt eindeutig eine höhermolekulare Substanz, wenn auch die ermittelte Kettenlänge von $M_n = 2024$ gegen Polystyrol von sehr kurzen Ketten zeugt (Abbildung 3.9 links).

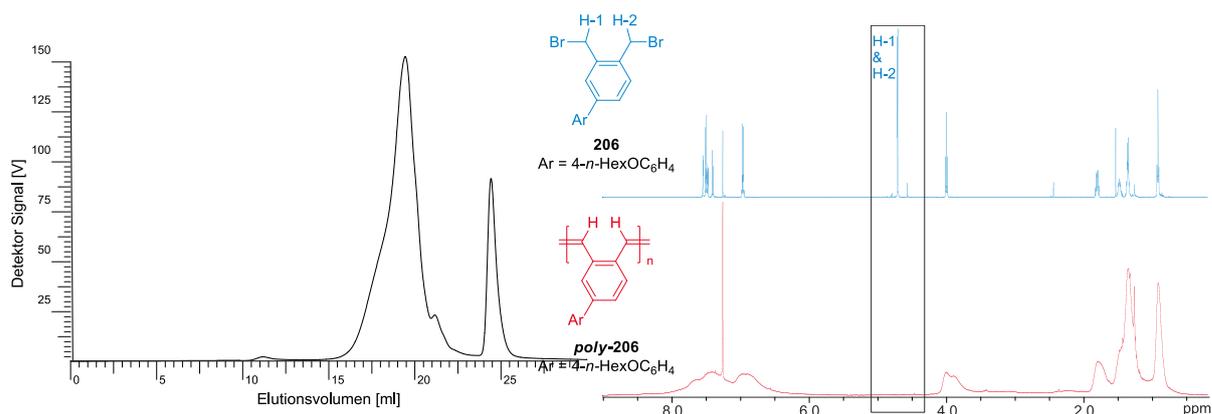
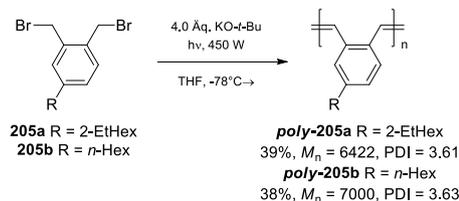


Abbildung 3.9: GPC der polymeren Probe **poly-206** sowie das Vergleichende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwischen **206** und **poly-206**.

Im Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Monomers **206** (rechts in Abbildung 3.9) sind breite Signale für das Polymer **poly-206** zu beobachten. Bei einer chemischen Verschiebung von über 4.5 ppm, welche typisch für Protonen von Benzylbromiden wie **206** ist, ist im Spektrum des Polymers (rechts unten in Abbildung 3.9) kein Signal zu beobachten. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen nicht nur zur konjugierten Eliminierung zum *ortho*-Chinodimethan **201** sondern ebenfalls zur Polymerisation und der Eliminierung des verbleibenden benzyllischen Bromids im Polymer kommt.

Neben dem Polymerisationsversuch von **206** werden ebenfalls die alkylich substituierten Monomere **205** einem Polymerisationsversuch unterworfen. Im Fall der Umsetzung ohne Bestrahlung ist für **205b** ebenfalls kein Polymer zu erhalten. Eine photochemische Umsetzung von **205a** und **205b** ist jedoch erfolgreich und führt zu den polymeren Substanzen *poly-205* (Schema 3.26).



Schema 3.26: Umsetzung der Monomere **205** unter photochemischen Gilch-Bedingungen.

Vergleichend mit den Ergebnissen der Polymerisation von **206** werden hier zwar höhere mittlere Molmassen M_n erreicht, jedoch ist die Dispersität höher. Im Fall des 2-Ethylhexyl-substituierten Monomers **205a** wird eine ausgeprägte bimodale Verteilung erreicht. Die Auswertung der Massenverteilung erfolgt jeweils über den niedermolekularen Teil (rote Grenzen in Abbildung 3.10).

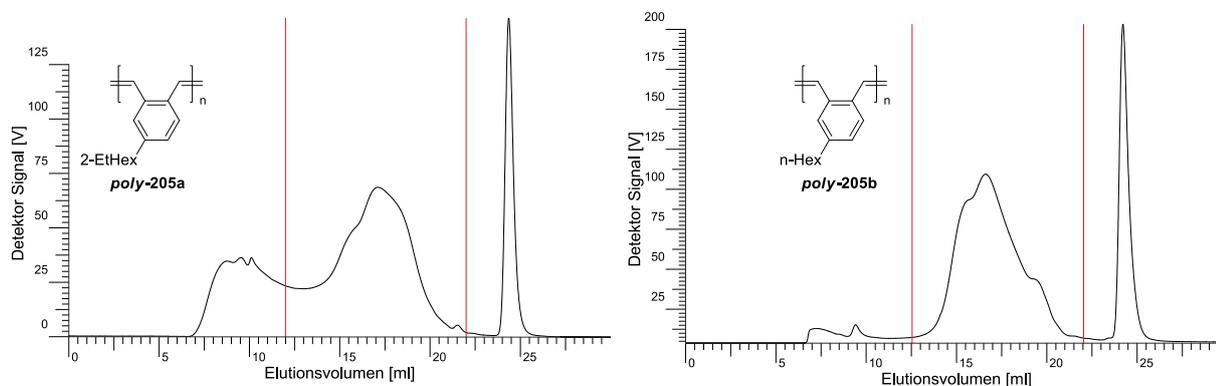


Abbildung 3.10: GPC-Analytik der Polymerisationen von **205**.

Interessant ist der gravierende Ausschlag des Substituenten der Monomere **205** und **206** auf die Molmassenverteilung der Polymerisationsreaktion. Für beide alkylich substituierten Monomere **205** ist eine höhermolekulare Fraktion im Gel-Permeations-Chromatogramm zu erkennen. Diese ist besonders ausgeprägt für **205a**.

Im Falle des *n*-Hexyl-substituierten Monomers **205b** werden weiterhin Polymerisationen unter verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Im Gegensatz zu den eingehend besprochenen Versuchen wird hier die Temperatur konstant bei -78°C , -50°C , -25°C bzw. bei RT gehalten (Tabelle 3.4). Hierbei ist zu erkennen, dass die Ausbeuten der erhaltenen

polymeren Proben mit steigender Temperatur sinken. Dies kann dadurch erklärt werden, dass mit steigender Reaktionstemperatur andere Reaktionspfade eröffnet werden, die zu niedermolekularen Spezies führen, wie beispielsweise den Dimeren **200** (vgl. Schema 3.20). Hierauf wird am Ende des Kapitels eingegangen.

Tabelle 3.4: Ergebnisse der Polymerisationen von **205b** bei verschiedenen Temperaturen.

#	T / °C	Y / %	M_n	PDI
1	-78	57	4590	2.7
2	-50	37	7038	34
3	-25	15	7614	39
4	RT	0	/	/

Neben den Ausbeuten der Makromoleküle variiert auch ebenso die Massenverteilung, wie die GPC-Analytik zeigt (Tabelle 3.4 und Abbildung 3.11). Hierbei werden die erreichten Zahlenmittel an Molmassen M_n mit zunehmender Reaktionszeit zwar größer, doch steigt auch die Dispersität. So wird bereits bei -50°C Reaktionstemperatur eine Polydispersität von 34 erreicht. Hier (Abbildung 3.11 blau) ist erneut die bereits angespochene höhermolekulare Schulter zu erkennen. Wird die Temperatur der Reaktion weiter auf -25°C erhöht, wird eine Erhöhung des höhermolekularen Anteils beobachtet. Die niedermolekulare Fraktion wird lediglich als leichte Schulter im Chromatogramm wahrgenommen (Abbildung 3.11, rote Kurve).

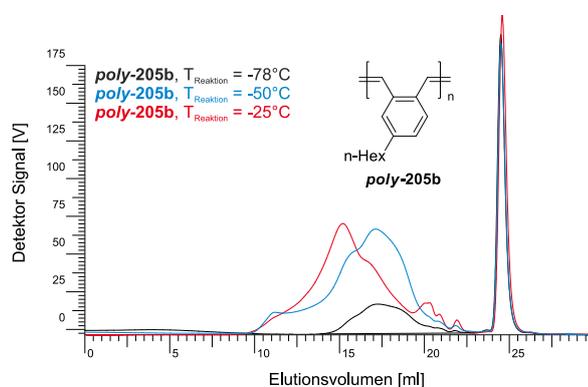


Abbildung 3.11: Gel-Permeations-Chromatogramme der Polymerisationen von **205b** bei verschiedenen Temperaturen.

Wie bereits einleitend erwähnt, wird im Fall der Gilch-Polymerisation diskutiert, ob ein radikalischer oder anionischer Mechanismus durchlaufen wird.^[191-192] Bei dem Verwenden von Sulfinylmonomeren in polar aprotischen Lösungsmitteln eine bimodale Molmassenverteilung festgestellt.^[192] Die beiden unterschiedlichen Fraktionen werden dem parallelen Durchlaufen beider Mechanismen zugeschrieben. Auch im Fall der *ortho*-analogen Polymerisation ist es möglich, dass zwei oder mehrere Mechanismen parallel ablaufen. Das Reaktionsgeschehen ist, wie bereits in Schema 3.20 (Seite 63) gezeigt bedeutend komplexer. So ist, wie in zu erkennen, neben einer radikalischen Polymerisation aus dem Diradikal **193b** oder einer anionischen Polymerisation aus dem chinoiden System **193a** eine ringöffnende radikalische Polymerisation aus dem Spirocyclus **202** möglich. So können hier mehr als zwei Prozesse parallel durchlaufen werden. Eine Untersuchung dieses Sachverhalts durch Zugabe von Radikalfängern oder durch einen Wechsel in ein protisches Lösungsmittel wird hier nicht verfolgt.

Neben den Polymerisationen bei verschiedenen Temperaturen wird ebenfalls die Einstrahlleistung variiert (Abbildung 3.12). Hierbei wird eine selektivere Reaktion bei niedrigerer Leistung erwartet. Systematisch bedingt ist lediglich eine minimale Leistung von 200 W möglich.

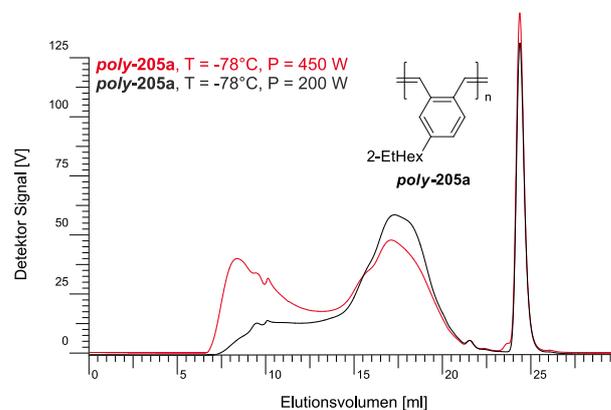


Abbildung 3.12: GPC der Polymerisationen von **205a** bei verschiedenen Einstrahlleistungen.

Vergleichend der Molmassenanteile wird im Fall der mit 200 W bestrahlten Reaktion im GP-Chromatogramm eine weniger ausgeprägte höhermolekulare Schulter beobachtet. Werden isotherm 450 W verwendet, wird eine nahezu identische Verteilung wie im Fall der Umsetzung unter Erhöhung der Temperatur erhalten (vgl. Abbildung 3.10). Die Reaktion scheint somit mit abnehmender Leistung selektiver. Die höhere Selektivität lässt sich dadurch erklären, dass mit höherer Leistung und Strahlungsdichte weitere Reaktionspfade eröffnet werden. Dem zuwider spricht jedoch, dass mit steigender Selektivität ebenfalls die Polymerausbeute steigen sollte. Im Vergleich der Ausbeuten wird jedoch deutlich, dass mit

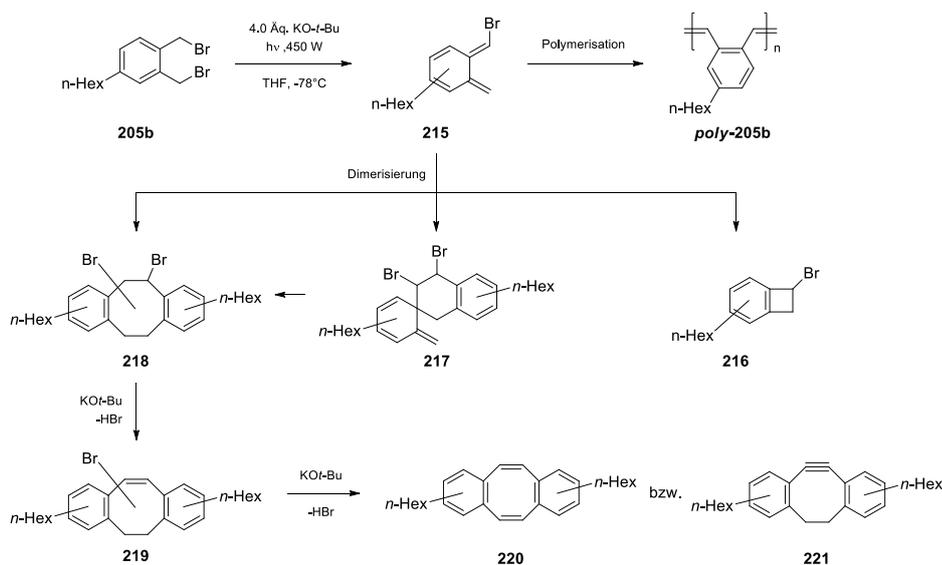
niedrigerer Leistung auch deutlich weniger Polymer erhalten wird (Tabelle 3.5). Ein möglicher Grund hierfür ist, dass mit der geringeren Einstrahlleistung weniger Kettenstarter-Radikale und somit weniger Polymerstränge gebildet werden. Die damit verbundenen längeren Ketten werden jedoch, wie bereits erwähnt, nicht beobachtet. Erneut kann nur gemutmaßt werden, dass die in Schema 3.20 gezeigte Benzocyclobutan-Chemie eine Rolle im Reaktionsnetzwerk spielt. Und aufgrund der geringeren Einstrahlleistung ein größerer Teil des eingesetzten Materials als Benzocyclobutan nicht mehr zur Verfügung steht.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Polymerisationen von **205a** bei verschiedenen Einstrahlleistungen.

#	P / W	Y / %	M_n	PDI
1	450	44	9702	1567
2	200	6	6311	416

Diese Beobachtungen belegen erneut, dass die *ortho*-analoge Gilch-Polymerisation ein komplexes Reaktionsnetzwerk ist.

3.2.5 Zusammensetzung der niedermolekularen Fraktionen



Schema 3.27: Möglicher Reaktionsverlauf zu niedermolekularen Verbindungen.

Zur Erlangung eines genaueren Einblicks in den Reaktionsverlauf wird ebenfalls die lösliche Fraktion nach Fällung der polymeren Proben analysiert. Hierbei wird versucht eine in MeOH lösliche Fraktion durch Eluieren mit purem PE über Kieselgel aufzutrennen. Jedoch ist

aufgrund des komplexen Stoffgemischs und der ähnlichen Polarität der Verbindungen keine Isolierung von Reinverbindungen möglich.

In Schema 3.27 ist das Reaktionsnetzwerk dazu dargestellt. Im speziellen bei Verwendung des Monomers **205b** entsteht zunächst unter Dimerisierung die Verbindung **218** sowie **217**. Aufgrund der bereits erwähnten Instabilität von Spirocyclen^[198, 204-205] wie **217** wird eine Isolierung nicht erwartet. Nach Eliminierung werden die Isomere des Dibenzocyclooctens **219** erhalten. Eine weitere Eliminierung führt je nach Lage des verbleibenden Bromids zum Dibenzocyclooctadien **220** bzw. zum Dibenzocyclooctin **221**. Schema 3.27 zeigt eindrücklich, dass bereits bei Betrachtung von (vgl. Schema 3.20) bekannten bzw. erwarteten Reaktionspfaden ein komplexes Gemisch an niedermolekularen Verbindungen zu erwarten ist. So ist allein bei Verbindung **218** je nach Regio- und Stereochemie der *n*-Hexyl und Brom-Substituenten die Bildung von 16 Isomeren möglich.

Die Analyse der EI-Massenspektren liefert einen Einblick in die Zusammensetzung der Gemische (Abbildung 3.13). In der massenspektrometrischen Untersuchung wird die dibromierte Spezies **218** ($m/z = 532/534$) sowie das entstehende Fragmention **219**⁺ ($m/z = 453/455$) nicht beobachtet. Es wird jedoch eine monobromierte Spezies mit einer Masse von $m/z = 452/454$ (blau) nachgewiesen. Diese kann dem bromierten Cycloocten **219**⁺ zugeordnet werden. Ausgehend von diesem, sind die Fragmentionen **224**⁺ ($m/z = 381/383$, violett) und **223**⁺ ($m/z = 367/369$, braun) zu beobachten. Das Isotopenmuster entspricht in beiden Fällen einer monobromierten Verbindung. Eine Abspaltung des Bromradikals zum Kation **222**⁺ kann nicht eindeutig gesichert werden, denn das Signal überschneidet sich mit dem Isotopensignal des Radikalkations **220**^{•+} ($m/z = 372$, grün). **220**^{•+} ist im höhermolekularen Bereich des Spektrums das intensivste Signal. Dieses kann mit der Stabilisierung des Radikals mit zwei Aromaten über die rechte Grenzstruktur erklärt werden. Eine Fragmentierung mittels Abspaltung eines Pentylnradikals führt zu dem Kation **225** ($m/z = 301/303$, rot), dessen Stabilität erneut durch ein Tropyliumion beschrieben werden kann.

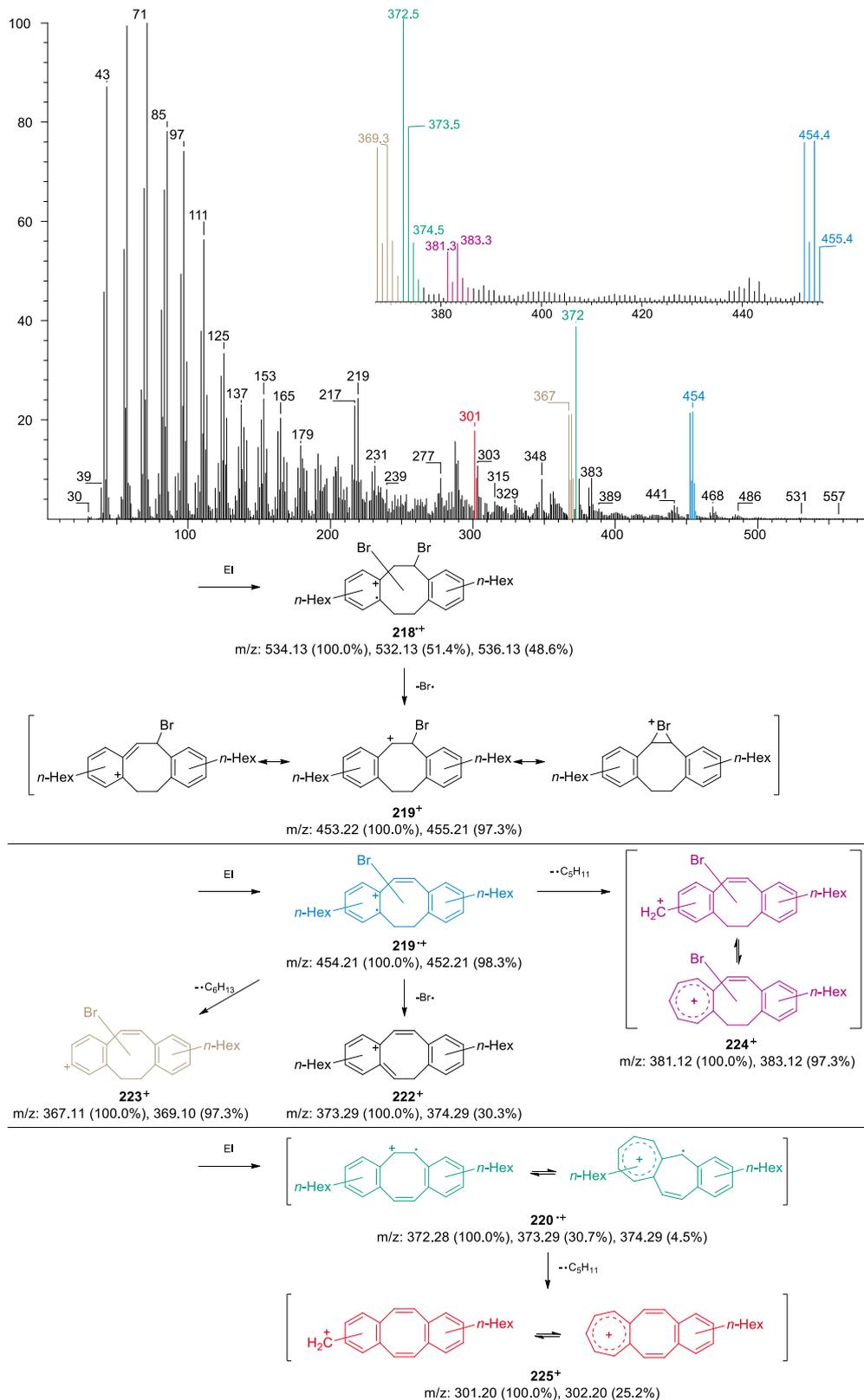


Abbildung 3.13: EI-MS der niedermolekularen in MeOH löslichen Fraktion der Polymerisation von **205b** sowie farbliche Zuordnung zu den Spezies mit den möglichen Fragmentierungswegen; farbliche Kodierung = beobachtet, schwarz = nicht beobachtet.

Anhand des diskutierten Massenspektrums in Abbildung 3.13 liegen nachweisbar das monobromierte Dibenzocycloocten **219** sowie das Dibenzocyclooctadien **220** bzw. das

isomere Dibenzocyclooctin **221** vor. Im Vergleich der Analyse der Massenspektren mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich aufgrund der Überlagerung der Signale nur bedingt Aussagen machen.

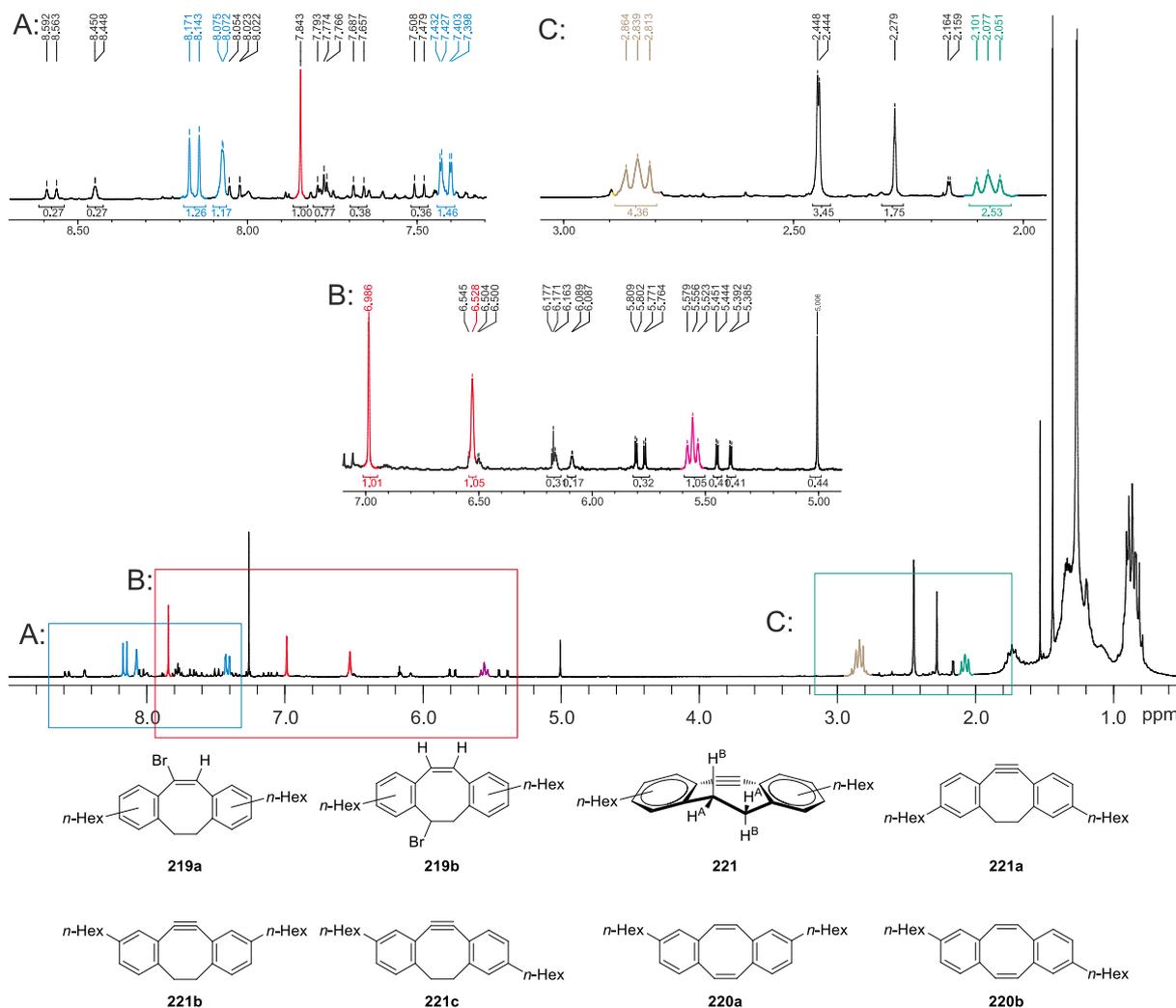


Abbildung 3.14: $^1\text{H-NMR}$ der niedermolekularen Fraktion eines Polymerisationsversuchs von **205b**.

Bei den vorgeschlagenen Strukturen **219**, **220** und **221** lassen sich für den ersten Fall (**219**) acht Konstitutionsisomere formulieren. Für **219a** ist das Proton in Nachbarschaft zum Brom-Substituenten charakteristisch. Dieses sollte durch die Lage am Olefin sowie durch die Nachbarschaft zum Bromid im $^1\text{H-NMR}$ stark entschirmt und als Singulett zu beobachten sein. Zudem sind in beiden Fällen der relativen Lage der *n*-Hexyl-Substituenten bei **219a** zwei Signalsätze der 1,2,4-substituierten Aromaten zu erwarten. In den aufgenommenen Spektren der Substanzgemische werden tatsächlich Singulettts mit einer chemischen Verschiebung von 6.53, 6.99 oder 7.8 ppm beobachtet (rot in Abbildung 3.14). Jedoch ist kein Signalsatz eines 1,2,4-substituierten Aromaten mit entsprechender Intensität zu beobachten. Im Falle der Substitution des Bromids an der gesättigten Seite des Cyclooctens in **219b** sind für die

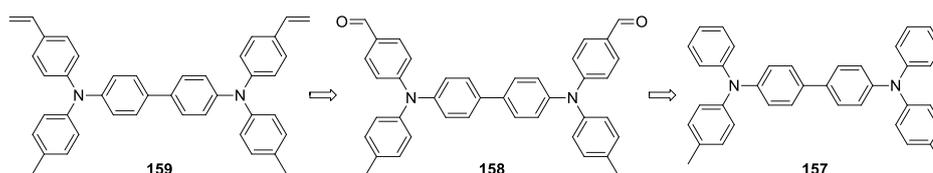
olefinischen Protonen zwei Dubletts zu erwarten. Die benzylichen Protonen der ungesättigten Seite des Cyclooctens **219b** sollten je Proton ein Dublett eines Dubletts bei typischer chemischer Verschiebung ergeben. Zwar wird ein pseudo-Triplett (sprich einem sich überlagernden Dublett vom Dublett) bei 5.55 ppm (violett in Abbildung 3.14) beobachtet, welches in chemischer Verschiebung und Spinmuster dem Proton des Benzylbromids **219b** entsprechen könnte, jedoch keine weiteren Signale mit entsprechender chemischer Verschiebung und Intensität, die den Strukturvorschlag **219b** unterstützen. Im Fall des Dibenzocyclooctadiens **220** und dem Cyclooctin **221** ergeben sich einfachere erwartete Spektren. So liegt **221** mit drei Isomeren vor. Aufgrund der starren Sesselkonformation von Dibenzocyclooctinen^[210] ist für **221a** sowie **221b** für die Ringprotonen H^A und H^B je ein Dublett zu erwarten. Fallen beide Signale zusammen, kann das in grün hervorgehoben pseudo-Triplett in Abbildung 3.14 erklärt werden. Hierzu sind in passender relativer Intensität ein Signalsatz (blau) eines 1,2,4-trisubstituierten Aromaten zu beobachten. Zudem könnte das in braun hervorgehobene Triplett durch die benzylichen Protonen der *n*-Hexylsubstituenten von **221a** und **221b** stammen. **221c** ergibt ein weitaus komplexeres Spektrum, welches durch das in Abbildung 3.14 gezeigte Spektrum nicht eindeutig zu erklären ist. Für **220a** und **220b** wird je ein Signalsatz des 1,2,4-trisubstituierten Aromaten erwarten. Die olefinischen Protonen ergeben im Fall **220a** zwei Singulett, für **220b** werden zwei Dubletts erwartet. Bei Berücksichtigung der in Abbildung 3.14 rot hervorgehobenen Singulett sowie den in blau markierten Signalsatz sind die beiden Isomeren von **220** zu erklären.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich *ortho*-Bisbenzylbromide wie **205** und **206** erfolgreich unter Gilch-Bedingungen polymerisieren lassen. Neben den erfolgreichen Monomersynthesen mit hervorragenden Ausbeuten (59% für **205a**, 51% für **205b** und 48% für **206**) über die vierstufige Synthese, wurden Versuche zu den Polymerisationen mit diversen Reaktionsparametern durchgeführt. Diese Untersuchungen deuten auf das Vorliegen von mehr als einem Mechanismus zu den entsprechenden Polymeren hin. Hinzu kommt die Analyse der komplexen Mischung der niedermolekularen Verbindungen nach der Fällung in MeOH. In diesen konnte via Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie drei mögliche Verbindungen **219**, **221** sowie **220** als Hauptkomponenten ausgemacht werden.

Unabhängig von den hier erarbeiteten Ergebnissen wurde im Arbeitskreis um Prof. Rehahn im Zeitraum, der, zu der vorliegenden Arbeit getätigten Experimente, Ergebnisse erzielt, welche ebenfalls die Gilch-Polymerisation zu *ortho*-PPVs beschrieben.^[211]

3.3 Synthese thermisch quervernetzbarer Fluorenlochleiter

Ziel der hier vorgestellten Arbeiten ist die Etablierung einer alternativen Syntheseroute zu thermisch quervernetzbaaren organischen Lochleitern. In einer solchen Arbeit kommt es auf die Verbesserung der Gesamtausbeute der erzielten Strukturen an. Zudem ist es Ziel im Vergleich zu bestehenden Syntheserouten eine möglichst hohe funktionelle-Gruppen Toleranz, Selektivität sowie Flexibilität der gewählten Syntheseoperationen zu erreichen um eine Synthesesequenz zu erarbeiten, mit der es möglich ist, ohne Anpassung von Reaktionsbedingungen elektronisch und sterisch diverse Lochleitermaterialien herzustellen. In der Literatur sind viele thermisch quervernetzbaare Lochleitermaterialien zu finden.^[128, 212] Wie bereits in Kapitel 2.4.4 erwähnt, werden beispielsweise Styrolderivate wie **159** durch eine Sequenz aus Vilsmeier-Formylierung gefolgt von einer Wittig-Reaktion aus unfunktionalisierten Materialien erhalten (Schema 3.28).



Schema 3.28: Typische Retrosynthese quervernetzbarer Materialien.

Dieses Vorgehen bietet jedoch lediglich die Möglichkeit in *para*-Position zu funktionalisieren, wie in der Umsetzung von **157** zum Dialdehyden **158** zu sehen ist. Zudem lässt sich hier als negativer Punkt anführen, dass zur Vermeidung einer Überfunktionalisierung blockierende Gruppen (hier Methyl) verwendet werden müssen. Eine solche Vorgehensweise erfordert eine aufwendige Herstellung des Ausgangsmaterials und schränkt die synthetische Breite stark ein.^[52, 178] Die Möglichkeit losgelöst von solchen Einschränkungen neue Materialien herzustellen, kann fundamental bei der Suche nach optimalen Glasübergangstemperaturen und bei dem *tuning* der Lagen von Molekülorbitalenergien sein.

3.3.1 Aufgabenstellung

Vor diesem Hintergrund werden als Strukturmotiv der Untersuchung arylierte 2,7-Diaminofluorene der Struktur **226** gewählt (Abbildung 3.15). Hierbei ist es möglich durch die Wahl von R^1 Alkylsubstituenten verschiedener Länge zu wählen um die Glasübergangstemperatur zu beeinflussen. Des Weiteren lässt sich eine funktionelle Gruppe zum Quervernetzen installieren. Durch die entsprechende Wahl der Substituenten R^2 sowie R^3

lassen sich funktionelle Gruppen zum Einfluss auf die Grenzorbitale oder zur Quervernetzbarkeit einführen. Letzteres steht im Fokus der Arbeit. Als synthetischer Zugang zu solchen Systemen **226** wird hier der Einsatz multihalogenerter Aromaten in selektiven Kupplungsreaktionen verfolgt. Bei der Etablierung einer neuen Methode liegt der Fokus auf der Reproduzierbarkeit der Selektivitäten unabhängig vom Substitutionsmuster der Ausgangsmaterialien. Dies soll den Aufbau einer Substanzbibliothek dienlich sein, die die oben angesprochenen Optimierungsarbeiten ermöglicht.

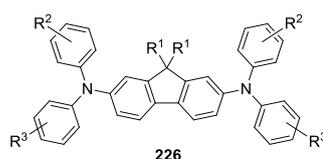
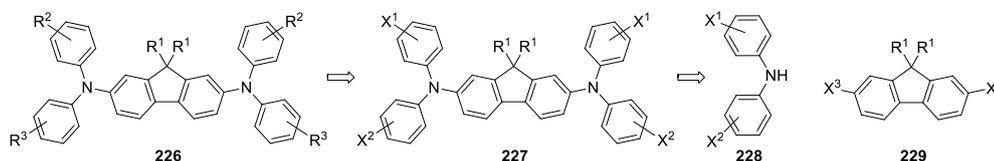


Abbildung 3.15: Leitstruktur quervernetzbarer Lochleiter.

Bei einer retrosynthetischen Analyse sollen die Substituenten R^2 und R^3 in einer Kreuzkupplungsreaktion eingeführt werden (Schema 3.29). Thermisch quervernetzbare Styrole sind z.B. durch Suzuki-Kupplung eines halogenierten Anilins **227** und einer metallorganischen Vinylspezies zugänglich.



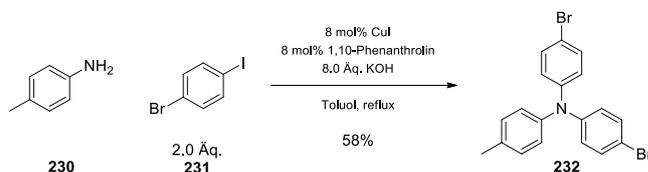
Schema 3.29: Retrosynthetische Analyse quervernetzbarer Fluorene **226**.

Die multihalogenierte Spezies **227** kann durch selektive *N*-Arylierung ausgehend von **229** sowie dem halogenierten Diphenylamin **228** synthetisiert werden. Eine Selektivität kann hier durch die unterschiedliche Reaktivität von Halogeniden erfolgen. So kann durch Wahl von X^1/X^2 als Chlorid bzw. Bromid und X^3 als Iodid ein Unterschied in der Kupplungsreaktionsgeschwindigkeit erzeugt werden.

3.3.2 Etablierung eines Testsystems

Die Einführung von Vinylsubstituenten durch Kreuzkupplungsreaktionen ist durch Verwendung von Vinylmagnesiumbromid sowie mit Vorarbeiten von Molander et al.^[213] ausgehend von Veröffentlichungen von Genêt^[214-215] durch die Verwendungen von Kalium-Vinyltrifluorborat **233** möglich. Jedoch wurde von beiden Gruppen keine Kupplung an elektronenreichen halogenierten Anilinen wie **227** beschrieben. Des Weiteren waren bei der

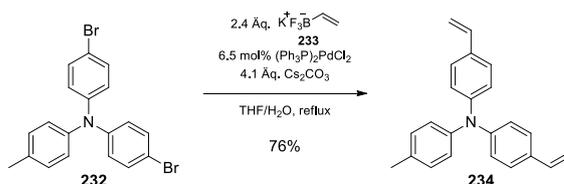
Aufnahme der Arbeit keine vergleichbaren Kupplungen publiziert. Zur Überprüfung der Arbeitsthese wird somit ein schnell zugängliches Testsystem (siehe Schema 3.30) hergestellt.



Schema 3.30: Synthese des Testsystems **232** zur Validierung der Reaktionsparameter einer Vinylierung an elektronenreichen Anilinen.

Die Umsetzung von *p*-Toluidin **230** mit 4-Bromiodbenzol **231** gibt in 58%iger Ausbeute das dibromierte Triphenylamin **232**, dessen spektroskopische Daten mit denen der Literatur^[216] übereinstimmen.

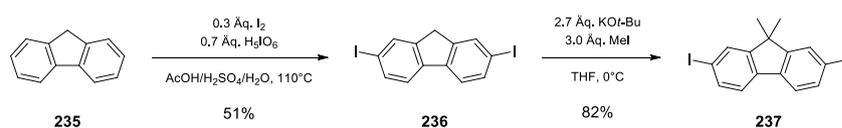
Mit dem Dibromid **232** konnte schließlich unter angepassten Bedingungen von Molander^[213] mit größerer Verdünnung in guter Ausbeute das quervernetzbar Triphenylamin **234** erhalten werden. Die gute Ausbeute von 76% für eine doppelte Kupplung mit dem Reagenz **233** ist ein guter Ausgangspunkt für die geplante Synthesestrategie. Somit ergibt sich für X^1 (vgl. Schema 3.29) klar die Präferenz für Bromid-Substituenten. Dies soll zum Einen die nötige Selektivität gegenüber der Umsetzung eines halogenierten Diphenylamins **228** mit dem iodierten Aromaten sorgen, zum Anderen ebenfalls die Reproduzierbarkeit der beim Testsubstrat gewonnen Erkenntnisse gewährleisten.



Schema 3.31: Vinylierung von **232** unter Bedingungen von Molander et al.^[213]

3.3.3 Synthese des zentralen Grundkörpers **229**

Zunächst wird das literaturbekannte^[217-218] Diiodfluoren **236** ausgehend von Fluoren **235** hergestellt (Schema 3.32). Hierbei wird lediglich eine geringe Ausbeute von 51% erzielt. Diese bezieht sich jedoch auf die hochreinen Fraktionen der wiederholten Kristallisation. Teile der verbliebenen Mutterlaugen enthalten noch das erwünschte Produkt **236**. Im Anschluss wird nach Literatur^[218] methyliert. Dies geschieht in guter Ausbeute. Die spektroskopischen Daten der beiden Stufen geben im Abgleich mit der Literatur den Beweis für die erfolgreiche Synthese.

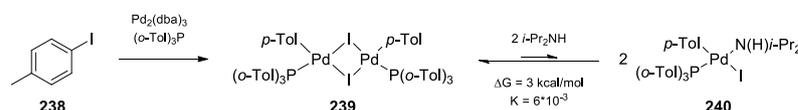


Schema 3.32: Herstellung des Literaturbekannten Diioddimethylfluorens **237**.

Das hier hergestellte bismethylierte Fluoren **237** soll als einziger Grundkörper in der Synthesestudie dienen. Eine Verwendung längerer, verzweigter oder funktionalisierter Substituenten R^1 (vgl. Schema 3.29) bietet weitere Einflussmöglichkeiten, die das *tuning* der Lochleiter in Glasübergangstemperaturen und Filmbildungseigenschaften zulassen. Da die Studie jedoch auf die Etablierung eines universellen Zugangs zu solchen Systemen zielt, wird hiervon abgesehen.

3.3.4 Selektiver Aufbau bromierter Diphenylamine **228**

Die zweite Verbindung, die für die in Kapitel 3.3.1 erarbeitete Strategie nötig ist, ist ein bromiertes Diphenylamin **228**. Der selektive Aufbau von Diphenylaminen ist über die Buchwald-Hartwig-*N*-Arylierung möglich. Hierbei werden bei bestimmten Liganden nach oxidativer Addition überbrückende Dimere der Struktur **239** gebildet,^[219] welche im Fall von Iodiden thermodynamisch stabil sind.

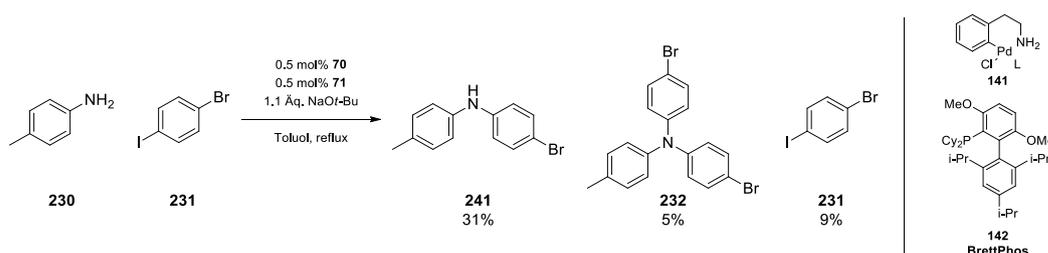


Schema 3.33: Dimerisierung nach oxidativer Addition von Pd-I-Spezies und Reaktion mit Aminen.^[219]

Generell werden in der Literatur zu diesem Problem zwei Lösungswege beschriften. Es können zum Einen bidentate Liganden verwendet werden.^[220-223] Diese verhindern durch ihren sterischen Anspruch sowie der Blockierung einer weiteren Koordinationsstelle die Bildung der entsprechenden Dimere. Ein zweiter Lösungsweg, hauptsächlich von der Gruppe um Buchwald beschriften, sieht die Verwendung sterisch überfrachteter, stark elektronenreicher, monodentater Phosphanliganden vor.^[176, 224-225] Diese unterbinden ebenfalls erfolgreich die beschriebene Dimerenbildung.^[224]

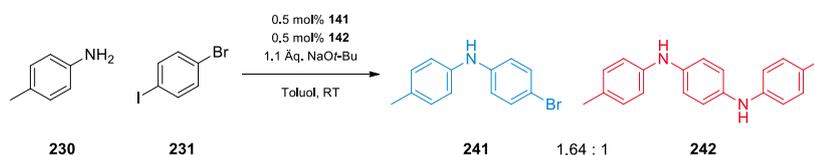
Diesem modernen Ansatz folgend wird eine erste Kupplung von *p*-Toluidin **230** mit 4-Bromiodbenzol **231** unternommen (Schema 3.34). Die Verwendung dieser Testsubstrate vereinfacht die Auswertung von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gegenüber Anilin, 3-Bromiodbenzol bzw. 2-Bromiodbenzol. In Anlehnung an die Literatur^[224] wird unter Verwendung des Initiators **141** mit dem Liganden BrettPhos **142** ein mäßiges Ergebnis erzielt. Das erwünschte

Diphenylamin **241** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung in lediglich 31% Ausbeute erhalten. Im Gegensatz zur Literatur^[177] wird jedoch ebenfalls das doppelte gekuppelte Produkt **232** erhalten. Das gewählte Katalysatorsystem scheint daher nicht selektiv genug für das gewählte System zu sein. Zudem werden 9% des stöchiometrisch eingesetzten Bromiodbenzols **231** reisoliert. Somit zeichnet sich ebenso ein Mangel an Aktivität ab. Zudem wurde ein Gemisch an polareren Substanzen erhalten, welchen nicht weiter isoliert werden konnten.



Schema 3.34: Erste *N*-Arylierung von **230** unter Buchwaldbedingungen^[224] mit BrettPhos **142**.

Beim Senken der Reaktionstemperatur in einer Umsetzung mit **141** und **142** auf RT wird ein gänzlich anderes Ergebnis erzielt (Schema 3.35). So wird hier ein Gemisch des erwünschten Diphenylamins **241** und dem doppelt gekuppelten Produkt **242** erhalten.



Schema 3.35: Umsetzung des Testsubstrats **230** mit **141/142** bei RT.

Dieses Gemisch wird ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei kann durch Abgleich der spektroskopischen Daten mit dem isolierten Diphenylamin **241** eine Identifizierung der Signale stattfinden. So wird für den zentralen Aromaten von **242** ein Singulett (6.99 ppm) mit der relativen Intensität von vier erwartet. Das gemessene Integral beläuft sich hier auf einen höheren Wert aufgrund der Überlagerung mit einem Signal von **241**. Für die tolylische Komponente von **242** wird im entschirmten Bereich des Spektrums ein Paar an Dubletts (7.05 und 6.89 ppm) beobachtet. Hier wird ein Integral von vier beobachtet, was aufgrund der isolierten Lage der Signale zu der erwarteten relativen Intensität passt. Die beiden aminischen Protonen werden mit typischer chemischer Verschiebung von 5.4 ppm als breites Singulett beobachtet. Zudem wird massenspektrometrisch das Signal von *m/z* = 289.2 beobachtet. Dieses kann der protonierten Spezies **242** zugeordnet werden.

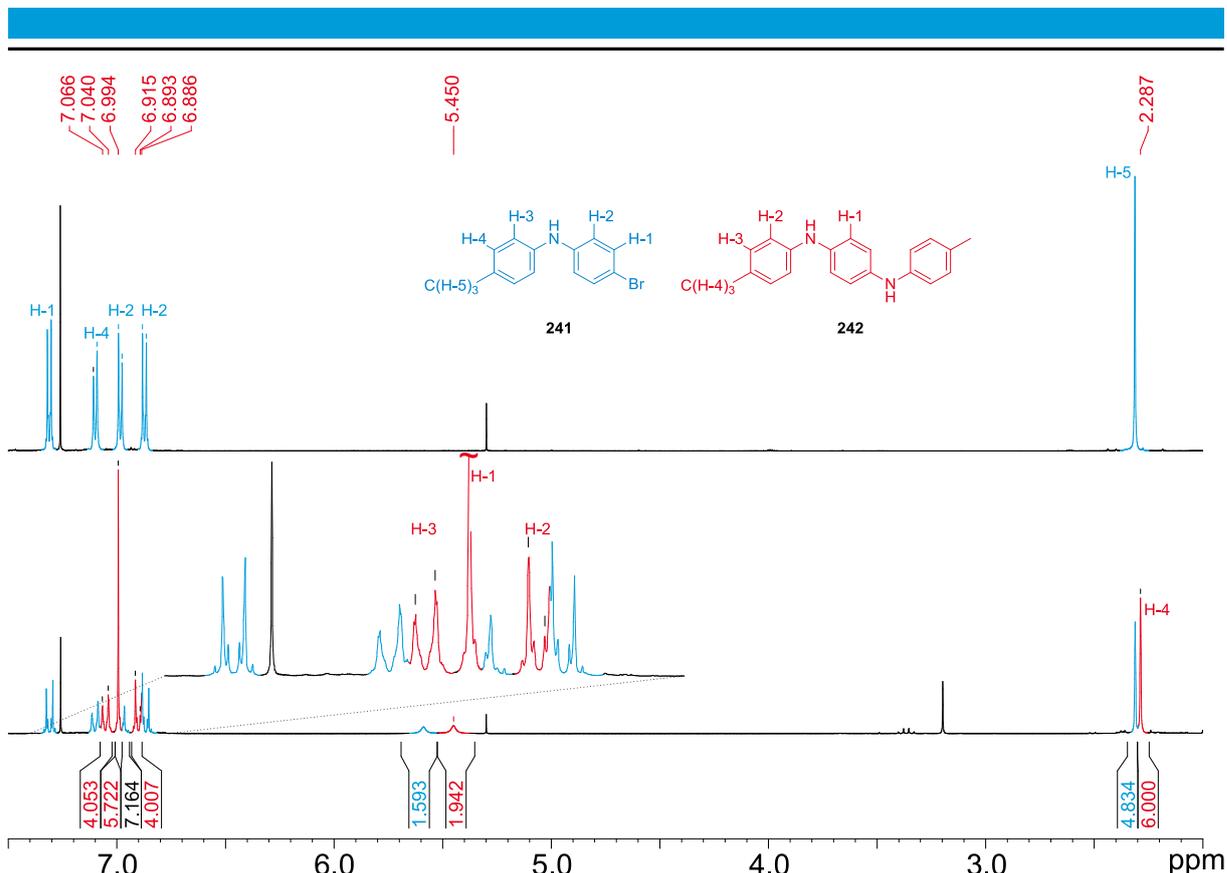
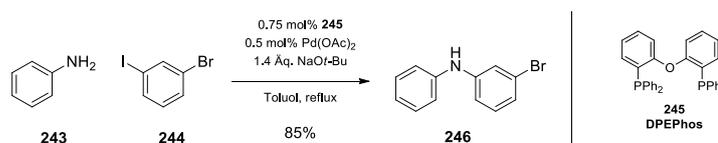


Abbildung 3.16: Vergleich der Spektren des Diphenylamins **241** (blau) mit dem erhaltenen Diamin **242** (rot).

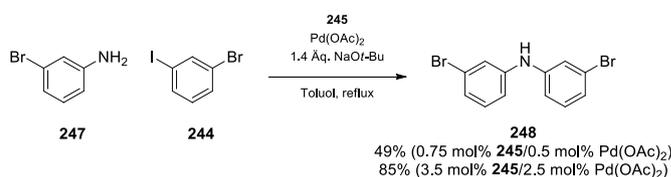
Wird statt dem von Buchwald et al. etablierten Katalysatorsystem der bidentate Ligand DPEPhos **245** verwendet, wird das bromierte Diphenylamin **246** in guten Ausbeuten erhalten (siehe Schema 3.36). Hierbei wurde im Vergleich zu den vorherigen Reaktionen Anilin **243** und 3-Bromiodbenzol **244** verwendet.



Schema 3.36: Umsetzung von Anilin **243** mit Pd(OAc)₂ und DPEPhos **245**.

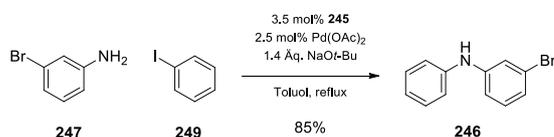
Hierbei wird das Diphenylamin **246** mit 85%iger Ausbeute erhalten. Die ¹H-NMR-Spektren weisen mit der charakteristischen chemischen Verschiebung des Stickstoff-gebundenen Protons auf eine erfolgreiche Kupplung hin. Neben dem präparativen Erfolg der Umsetzung ist die geringe Katalysatorbeladung von lediglich 0.5 mol% Pd(OAc)₂ hervorzuheben. Zudem ist das System weitaus einfacher zugänglich als die von Buchwald beschriebenen Umsetzungen. Die aufwendige Synthese des Initiators **141** ist nicht nötig und die Kosten für den verwendeten Liganden DPEPhos **245** sind ebenfalls deutlich geringer.

Diesem Beispiel folgend kann das System in zweierlei Hinsicht ausgebaut werden. Findet die Umsetzung von Anilin **243** mit 3-Bromiodbenzol **244** in größerem Maßstab statt (75 mmol), wird eine identische Ausbeute erhalten. Zudem kann das System auf funktionalisierte Aniline wie **247** übertragen werden (Schema 3.37).



Schema 3.37: Umsetzung des funktionalisierten Diphenylamins **247** mit dem Katalysatorsystem DPEPHos/Pd(OAc)₂.

Wird wie bei der Umsetzung von **247** lediglich 0.5 mol% Pd(OAc)₂ verwendet, so kann kein vollständiger Umsatz erzielt werden. Wird die Beladung auf 2.5 mol% mit entsprechender Ligandenmenge erhöht, so wird erneut eine gute Ausbeute erzielt. ¹H-NMR-Spektrum sowie Massenspektrometrie liefern zusätzlich den Hinweis auf die erfolgreiche Kupplung der Komponenten. Auch hier lässt sich in einem größeren Ansatz (90 mmol) mit einer Ausbeute von 70% zeigen, dass die Methode sehr breit einsetzbar ist.



Schema 3.38: Alternativer Syntheseweg zum Diphenylamin **246**.

Mit der Etablierung des Einsatzes bromierter Aniline lässt sich das Diphenylamin **246** ebenfalls ausgehend von 3-Bromanilin **247** herstellen. Hierbei wird eine sehr gute Ausbeute von 85% im größeren Maßstab (75 mmol) erzielt.

3.3.5 Selektive Ullmann-Kupplung von bromierten Diphenylaminen

Zur *N*-Arylierung via Ullmann-Kupplung werden in der Literatur mehrere Kupferspezies sowie Liganden verwendet.^[226-227] Hierbei hat sich vor allem CuI als breit einsetzbarer Precursor etabliert. An leicht verfügbaren Liganden kommen 1,10-Phenanthrolin, Aminosäuren und deren Derivate sowie Diamine in Frage. Somit werden mit dem Ziel einen günstigen Zugang ohne aufwendige Liganden- oder Precursorsynthese zu gewährleisten zunächst zwei *screening*-Ansätze gemacht.

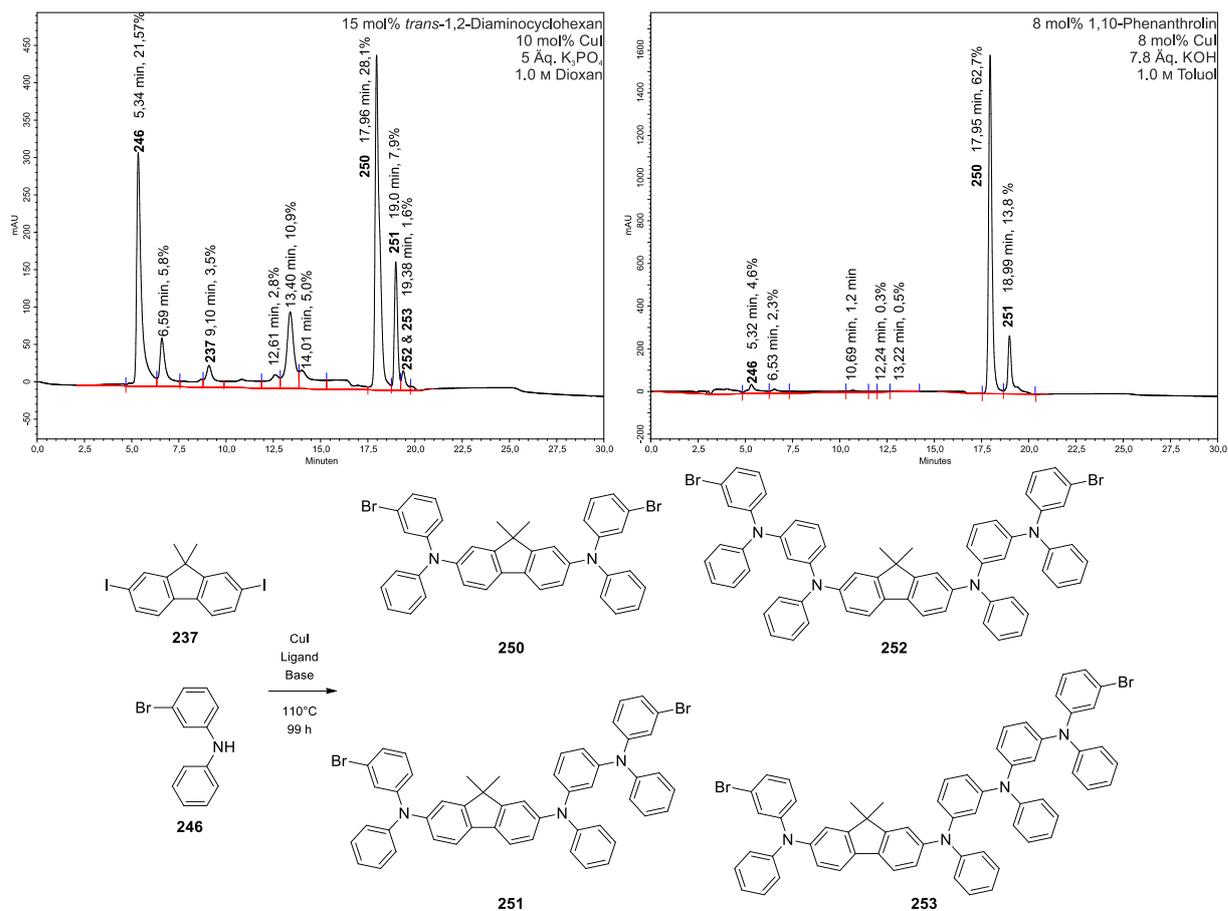
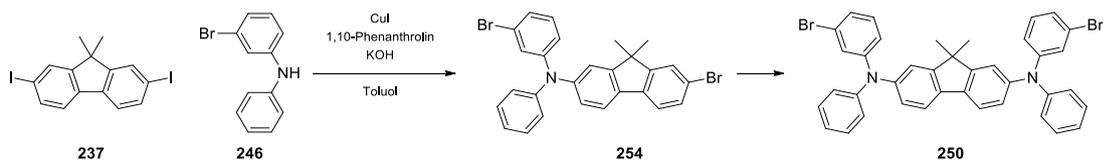


Abbildung 3.17: Vergleich des Reaktionsfortschritts der Ullmann-*N*-Arylierung unter verschiedenen Bedingungen nach 99 h Reaktionszeit.

In Abbildung 3.17 sind zwei Chromatogramme der HPLC-Reaktionsverfolgung nach 99 h Reaktionszeit der Umsetzung des Diphenylamins **246** mit dem diiodierten Fluoren **237** in Gegenwart von CuI zu erkennen. Zum Einen wird in Dioxan mit dem Liganden 1,2-Diaminocyclohexan sowie K₃PO₄ (links in Abbildung 3.17) gearbeitet. Dem gegenüber steht der Versuch der Kupplung in Gegenwart von Phenanthrolin und KOH (rechts in Abbildung 3.17). Die Zuordnung der Edukte **246** und **237** sowie des Produkts **250** erfolgt aus den Retentionszeiten der reinen Spezies. Neben diesen können die Mehrfachkupplungsprodukte **251**, **252** und **253** mittels HPLC-MS über ihre Massen und spezifische Isotopenmuster identifiziert werden. Eine Unterscheidung von **252** und **253** kann auf diese Weise nicht stattfinden. Neben den zugeordneten Signalen ist noch eine Spezies mit einer Retentionszeit von 13.4 min vorhanden. Die Entwicklung dessen Integrals im Reaktionsverlauf, welcher sich durch eine Zunahme gefolgt von einer Abnahme auszeichnet, sowie der Vergleich der vielen Chromatogramme deutet auf das zum Produkt **250** durchlaufenen Zwischenprodukt **254** hin (Schema 3.39). Eine eindeutige Zuordnung wurde jedoch nicht getroffen.



Schema 3.39: Reaktionsverlauf der Kupplung von **237** mit **246** über das vermeintliche Nebenprodukt **254**.

Nach einer fortgeschrittenen Reaktionszeit von 99 h ist ein erheblicher Unterschied in dem Reaktionsfortschritt festzustellen. So wird in Dioxan mit Diaminocyclohexan lediglich ein geringer Umsatz erzielt. Zudem ist der Anteil der Überkupplungsprodukte **251**, **252** und **253** bedeutend größer. Die Umsetzung mit dem Liganden Phenanthrolin in Toluol führt in 99 h jedoch zu beinahe vollständigem Umsatz. Zudem ist die Selektivität deutlich größer. Das Verhältnis der Integrale des erwünschten zweifach gekuppelten Produkts **250** gegenüber **251**, **252** und **253** beträgt 4.5. Um die Selektivität der Reaktion zu erhöhen, wird im Anschluss zu den beiden ersten Versuchen die Reaktionstemperatur variiert.

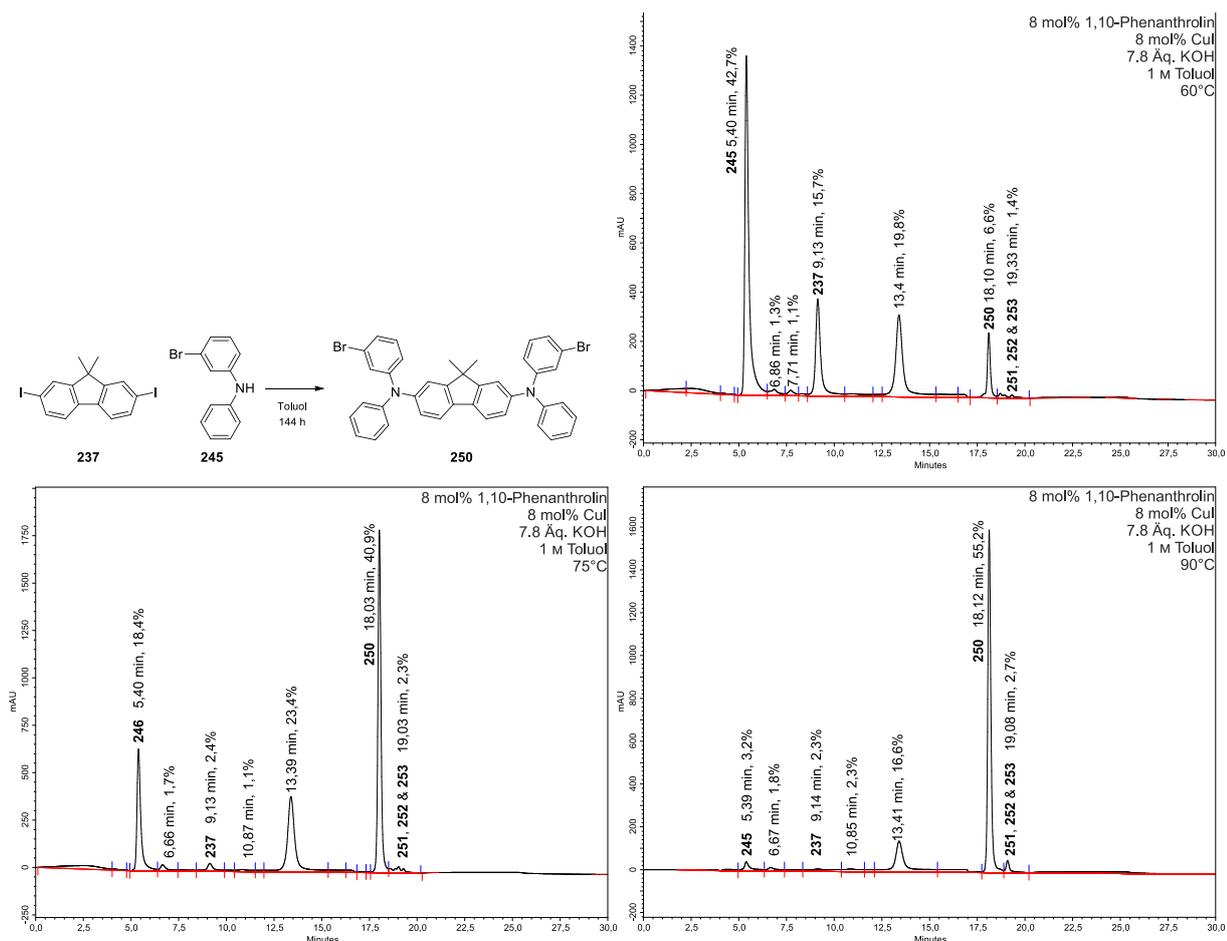
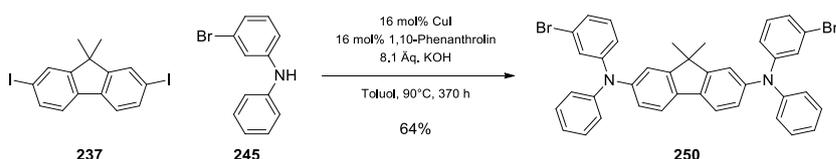


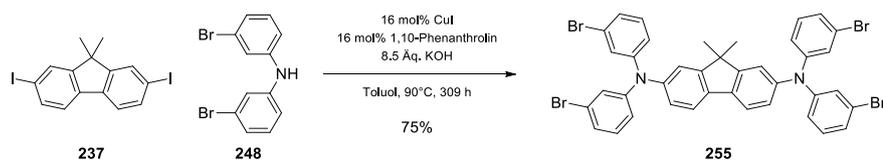
Abbildung 3.18: Umsetzung des Diphenylamins **246** mit **237** bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Beim Vergleich des Reaktionsfortschritts der Umsetzung von **246** mit **237** unter den etablierten Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen lässt sich nach einer Reaktionszeit von 144 h ein erheblicher Unterschied feststellen (Abbildung 3.18). Wird die Reaktion bei 60°C durchgeführt, so ist lediglich ein geringer Umsatz des Diphylamins **246** sowie des Fluorens **237** zu erkennen (Abbildung 3.18 oben rechts). Beide Verbindungen sind im Chromatogramm als Hauptkomponenten zu erkennen. Erneut ist die Spezies bei einer Retentionszeit von 13.4 min zu erkennen. In Abbildung 3.18 unten links ist das Reaktionschromatogramm einer Umsetzung bei 75°C nach 144 h dargestellt. Hier ist eine nahezu vollständige Umsetzung des Fluorens **237** zu erkennen. Jedoch ist nach wie vor Diphenylamin **246** sowie das vermeintliche Zwischenprodukt **254** bei einer Retentionszeit von 13.4 min zu erkennen. Wird die Reaktionstemperatur um weitere 15°C auf 90°C erhöht (Abbildung 3.18 unten rechts) wird nach 144 h ein akzeptabler Umsatz erzielt. Die Selektivität der Reaktion im Vergleich zu den initialen Versuchen mit Diaminocyclohexan und K₃PO₄ bzw. mit Phenanthrolin und KOH unter Rückfluss (Abbildung 3.17) ist deutlich gesteigert worden. Das Integralverhältnis von **250** zu **251**, **252** und **253** liegt nun bei 20:1. Mit den so ermittelten Reaktionsbedingungen wird eine präparative Umsetzung zum dibromierten Fluoren **250** unternommen. In einem 27 mmol Ansatz (bezogen auf **237**) wird bei eine Ausbeute 64% erzielt (Schema 3.40). Zum Erreichen eines zufriedenstellenden Umsatzes ist hier jedoch eine deutlich längere Reaktionszeit von Nöten.



Schema 3.40: Herstellung des Fluorens **250** unter etablierten Bedingungen.

Als problematisch bei dieser Umsetzung zeigte sich die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz. Hierbei war es nötig dem Gemisch nach 116 h nochmals Katalysator sowie Ligand zugegeben. Trotzdem liegt die Gesamtreaktionszeit bei mehr als 2 Wochen. Zur Isolierung des erwünschten Fluorens **250** wird zunächst säulenchromatographisch und anschließend via Kristallisation aufgereinigt. Somit gelingt die Isolierung von 64% des Materials mit einer Reinheit von 96% (über HPLC bestimmt). Auf die Isolierung der beschriebenen Mehrfachkupplungsprodukte **251**, **252** und **253** wird verzichtet.



Schema 3.41: Umsetzung des dibromierten Diphenylamins **248** analog zum vorherigen Vorgehen.

Diesem Beispiel folgend wird ebenfalls das dibromierte Diphenylamin **248** mit dem Fluoren **237** umgesetzt (Schema 3.41). Hierbei werden die Reaktionsbedingungen unverändert auf das neue Substitutionsmuster übertragen. Erneut wird in einem großen Ansatz (42 mmol) auf die Isolierung der höhermolekularen Verbindungen verzichtet. Im Chromatogramm zur Reaktionsverfolgung ist jedoch zu sehen, dass diese in erheblichem Maße gebildet werden (Abbildung 3.19). Im Chromatogramm ist ebenfalls zu erkennen, dass die Reaktion keinen vollständigen Umsatz erreicht hat. Es wird jedoch aufgrund des hohen Anteils der höhermolekularen Mehrfachkupplungsprodukte abgebrochen. Trotz dieses Sachverhalts wird nach Säulenchromatographie eine Ausbeute von 75% erzielt.

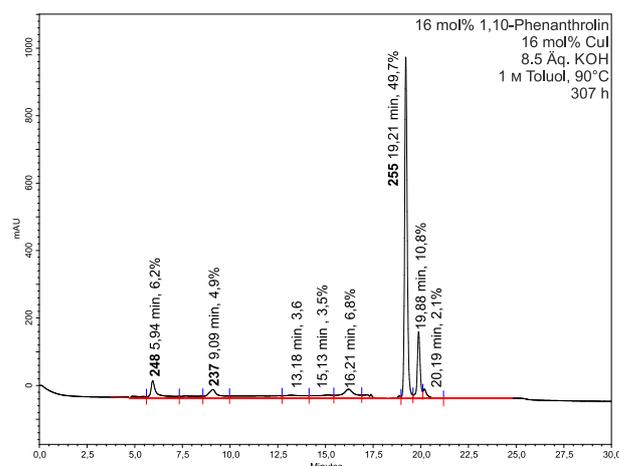


Abbildung 3.19: Chromatogramm des Reaktionsgemischs der Umsetzung von **248** mit **237**.

Die Isolierung des Materials erfolgt zunächst erneut über eine Säulenchromatographie. Jedoch zeigt sich für Verbindung **255** eine erheblich schlechtere Löslichkeit im Vergleich zum dibromierten Analogon **250**. Eine Kristallisation aus Cyclohexan/*n*-Hexan wie bei **250** ist hier aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. In Toluol wird nach Kristallisation nur eine geringe Fraktion des Materials rein erhalten. Schließlich zeigt sich, dass Verunreinigungen erfolgreich durch suspendieren in einem Gemisch aus heißem *n*-Hexan und Toluol entfernt werden können. Auch hier wird wieder eine Reinheit von 96% erreicht.

3.3.6 Vinylierung zu den quervernetzbaaren Lochleitern

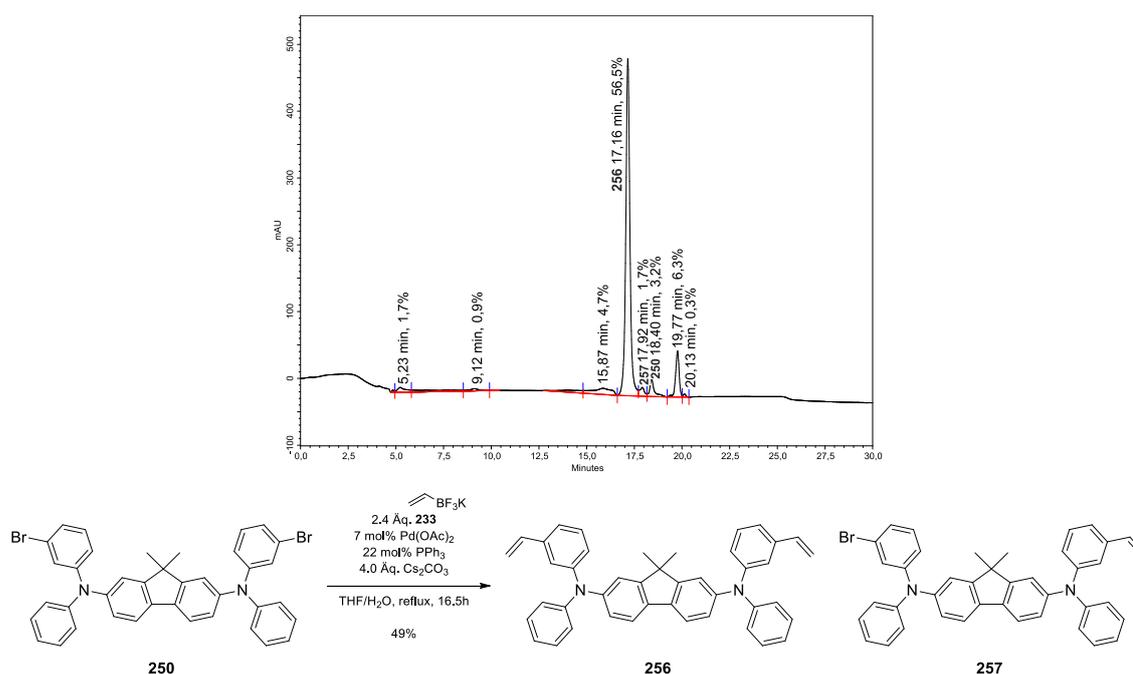


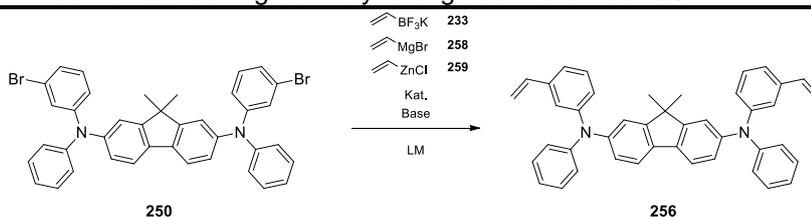
Abbildung 3.20: Chromatogramm des Reaktionsgemischs der Umsetzung von **250** mit **233** unter etablierten Bedingungen.

Zum Abschluss der Synthesesequenz werden die erhaltenen bromierten Fluorene **250** und **255** dem etablierten Testsystem **232/234** folgend mit Kalium-Vinyltrifluorborat **233** umgesetzt. Für das Dibromid **250** ergibt sich hier in eine Ausbeute von lediglich 49% (# 1 in Tabelle 3.6). Im Reaktions-HPLC-Chromatogramm zeigt sich die Bildung einer zweiten Spezies bei einer Retentionszeit von 19.8 min. Zudem ist zu erkennen, dass kein vollständiger Umsatz des Edukts **250** erreicht werden konnte. Die geringe Quantität der weiter gebildeten Nebenprodukte geht jedoch nicht konform mit der geringen Ausbeute von lediglich 49%.

Nachfolgende Optimierungsversuche sind in (Tabelle 3.6 beschrieben. Hierbei wird in Anlehnung an die Literatur^[228] mit Vinylmagnesiumbromid **258** in Gegenwart des Katalysators (dppf)PdCl₂ umgesetzt (# 2). Dies ist im Vergleich zu der Verwendung des Borats **233** deutlich kostengünstiger. Hierbei wird lediglich eine Ausbeute von 41% erreicht. Auffallend ist, dass bei der Aufarbeitung aber auch bereits bei der Entnahme von Proben zur HPLC-Verfolgung die geringe Löslichkeit des Materials, besonders in MeOH, beobachtet wird. Dies kann auf mögliche höhermolekulare oder polymere Produkte zurückgeführt werden. So sind unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine anionische Polymerisation sowie eine Heck-Reaktion zu höheren Addukten möglich. Ein Wechsel des Katalysators auf (dppe)NiCl₂, um letzteres zu beeinflussen, führt hierbei nicht zum Erfolg (# 3). Stattdessen wird bei vollständigem Umsatz des Edukts **250** via HPLC kein Produkt **256** beobachtet. Wird als Variation von # 2 die Reaktionstemperatur herabgesetzt und das Vinylmagnesiumbromid

258 schrittweise hinzugegeben, wird lediglich eine Ausbeute von 14% erreicht. Auch hier wird bei der Aufarbeitung der Reaktion unlösliches Material erhalten. Die Verwendung des stark nukleophilen Grignard-Reagenzes **258** scheint also nicht zielführend zu sein. In # 5 wird der Versuch der Umsetzung unter Bedingungen von Organ et al.^[206] mit PEPPSI-IPrTM beschrieben. Hierbei wird zunächst Vinylmagnesiumbromid **258** mittels Transmetallierung auf ZnCl₂ zum Zinkorganyl **259** umgesetzt. Die anschließende Umsetzung mit diesem liefert jedoch nach längerer Reaktionszeit und erhöhter Temperatur keinen Umsatz.

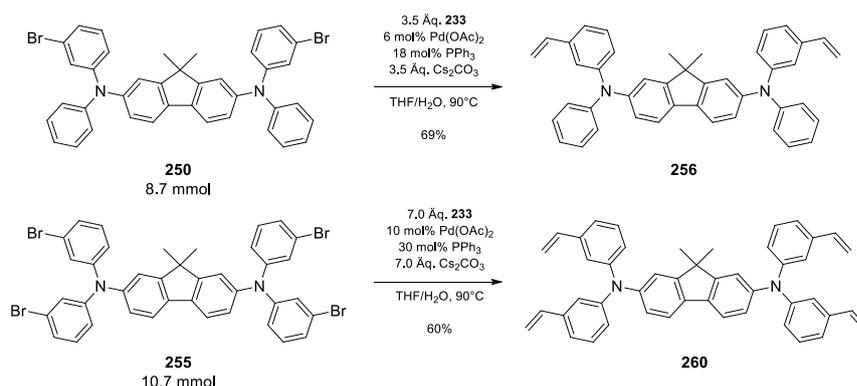
Tabelle 3.6: Reaktionsscreening der Vinylierung des Dibromids **250**.^{a)}



#	$\text{M} / \text{Äq.}$	Kat. / mol%	Base / Äq.	LM	T / °C	Y / %
1	233 / 2.4	$\text{Pd}(\text{OAc})_2 / 7$ & $\text{PPh}_3 / 22$	$\text{Cs}_2\text{CO}_3 / 4.0$	$\text{THF}/\text{H}_2\text{O}^{\text{b)}$	90°C	49
2	258 / 6.0	(dppf) PdCl_2	/	THF	-78→85	41
3 ^{c)}	258 / 4.0	(dppe) NiCl_2	/	THF	85	/
4 ^{d)}	258 / 6.0	(dppf) PdCl_2	/	THF	50	14
5 ^{e)}	259 / 4.0	PEPPSI-IPr TM	/	NMP/THF	RT→65	/
6	233 / 3.5	$\text{Pd}(\text{OAc})_2 / 6$ & $\text{PPh}_3 / 18$	$\text{Cs}_2\text{CO}_3 / 3.5$	$\text{THF}/\text{H}_2\text{O}^{\text{f)}$	90°C	68

a) alle Ansätze unter Schlenkbedingungen. b) 0.5 M. c) vollständiger Umsatz aber kein Produkt via HPLC detektierbar. d) Rohprodukt zum Großteil unlöslich. e) kein Umsatz. f) 0.25 M.

Den ursprünglichen Bedingungen folgend (# 6 in Tabelle 3.6) wird das Reaktionsgemisch zur Umsetzung mit dem Borat **233** nochmals im Vergleich zur Literatur^[213] verdünnt. In 0.25 molarer Konzentration wird nun mit einem äquimolaren Einsatz des Borats **233** mit der Base Cs_2CO_3 eine deutliche Steigerung der Ausbeute erzielt.



Schema 3.42: Ergebnisse der erfolgreichen Vinylierung der bromierten Fluorene **250** und **255** mit Kalium-Vinyltrifluorborat **233**.

Die nochmals variierten Reaktionsbedingungen lassen sich auf einen größeren Ansatz von **250** sowie der Umsetzung des Tetrabromids **255** übertragen (siehe Schema 3.42). Hierbei werden erneut akzeptable Ausbeuten für beide System erzielt. Beide Substanzen **256** sowie **260** werden via Säulenchromatographie aufgereinigt. Eine Kristallisation scheidet hier aufgrund der thermischen Labilität aus. Dennoch werden für beide Zielverbindungen HPLC-Reinheiten von 95% erzielt, welche der Untersuchung von HOMO-Lagen, Quervernetzungstemperatur und Glasübergangstemperaturen genügen sollen.

Werden die Verbindung **256** sowie **260** in DSC-Experimenten untersucht, so lassen sich Quervernetzungstemperatur und Glasübergangstemperatur bestimmen.

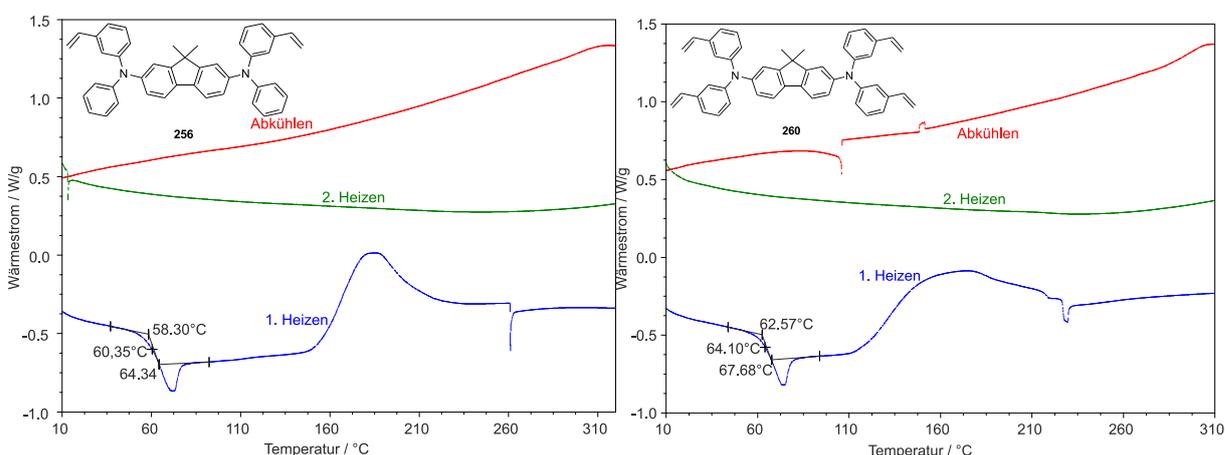


Abbildung 3.21: DSC der quervernetzbaeren Lochleiter **256** und **260** mit zwei Heizzyklen.

In beiden Fällen (siehe Abbildung 3.21, Tabelle 3.7) wird eine relativ geringe Glasübergangstemperatur erreicht. Diese ist vergleichbar mit dem prominenten Lochleiter TPD (siehe Kapitel 2.1.4 bzw. 2.4.4).^[34] Zudem ist ein exothermer Prozess der Probe bei dem ersten Heizvorgang zu beobachten. Dieser kann dem Vorgang des Quervernetzens zugeschrieben werden. Hierbei ist zu sagen, dass, besonders im Fall des

tetrafunktionalisierten Materials **260**, dieser Vorgang im Vergleich zu manchen literaturbeschriebenen^[52, 229-232] Verbindungen über einen sehr breiten Temperaturbereich von statten geht. Für das Maximum des Kurvenverlaufs betragen die Quervernetzungstemperaturen $T_{x,256} = 186^{\circ}\text{C}$ und $T_{x,260} = 175^{\circ}\text{C}$. Neben diesen Werten kann die Lage der HOMO-Energien via CV bestimmt werden (Tabelle 3.7). Der Wert von -5.0 eV liegt in Übereinstimmung mit den Literaturwerten der unfunktionalisierten Materialien. Zudem kann über die Gesamtausbeute Bilanz gezogen werden. Diese beläuft sich für beide Lochleiter auf 37%. Im Vergleich zu dem beschriebenen Lochleiter **159**^[52, 178] fällt das Ergebnis sehr positiv aus. Hier wird in vier Stufen eine Gesamtausbeute von lediglich 16% erreicht.

Tabelle 3.7: Ergebnisse und Eigenschaften der Lochleiter **256** und **260**.

HTM	Y ^{a)} / %	T _g / °C	T _x / °C	E _{HOMO} / eV
256	37 / 26 ^{b)}	60	186	-5.0
260	37 / 26 ^{b)}	64	175	-5.0

a) Gesamtausbeute ausgehend von Anilin **243** oder Bromanilin **247**. b) inklusive der Synthese von **237**.

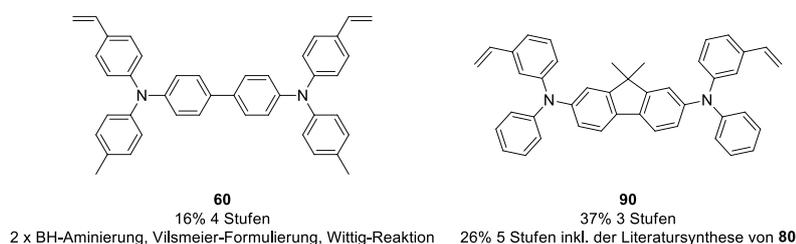


Abbildung 3.22: Vergleich der eigenen Synthese eines quervernetzbaeren Lochleiters mit der Literatur.^[52, 178]

In dieser Arbeit wurde ein neuartiger Zugangsweg zu den bekannten quervernetzbaeren Lochleitern **256** gefunden. Hierbei wurde die in der Literatur^[52, 178] beschriebene Synthese in Stufen unter- und in Ausbeute überboten. Daneben wurden Methoden entwickelt, die einen verlässlichen Einsatz halogenierter Aniline sowie multihalogener Aromaten in Buchwald-Hartig- sowie Ullmann-Kupplungen zulassen. Neben diesem wird die von Molander^[213] beschriebene Methode auf Aniline erweitert und bietet somit einen gänzlich neuen Zugang zu Funktionsmaterialien vom Typ **256** und **260**.

3.4 Synthese neuartiger Dibenzo[*a,h*]anthracene

3.4.1 Aufgabenstellung

Neben den Forschungen an Phenanthrenen sowie Fluorenen sind die synthetischen Untersuchungen an Dibenzoanthracenen ein zentraler Baustein dieser Arbeit. Polymere mit DBA-Monomeren sind bereits in der Literatur beschrieben und wurden bereits in Kapitel 2.4.2 erwähnt.^[155, 233]

Dibenzoanthracene kurz PDBA können als PPP-Materialien mit einer größeren Teilplanarisierung als Polyphenanthrene PPhens angesehen werden. Hieraus ergibt sich eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums. Aus der Analyse der Literatur in Kapitel 2.2.3 und 2.4.1 ist bereits hervorgegangen, dass das Emissionsmaximum der PPhens für die maximale Blau-Wahrnehmung des menschlichen Auges bei zu kurzen Wellenlänge liegt. Eine größere Teilplanarisierung des PPP-Rückgrats sollte diesem Nachteil entgegenwirken. Zudem erlauben solche Polymere würden die Etablierung mehrerer Seitengruppen R^1 bis R^3 zulassen und damit hochfunktionalisierte Materialien (Abbildung 3.23). Eine Literaturrecherche bei der Aufnahme der Arbeit zeigte, dass lineare Polymere, aber auch für diese nutzbare Monomere mit dem Strukturmotiv wie rechts in Abbildung 3.23 nicht beschrieben sind.

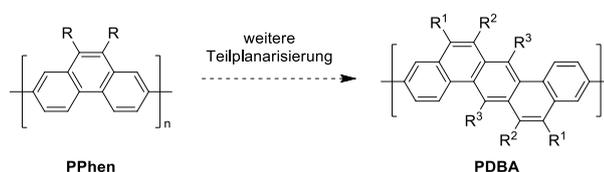
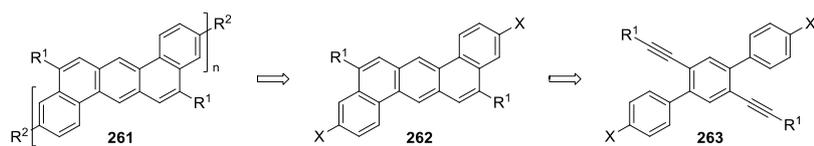


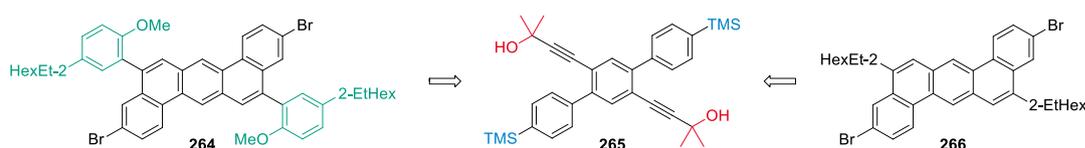
Abbildung 3.23: Evolution von PPhens zu PDBA.

In Schema 3.43 ist ein Beispiel für eine difunktionalisiertes DBA **261** und dessen retrosynthetische Zerlegung zum Terphenyl **263** dargestellt. Für $n \neq 1$ ergeben sich neuartige PPP-verwandte Polymere. Mit solchen Systemen könnte fußend auf den Ergebnissen von Swager et al.^[155], ein neuer polymerer Blau-Emitter erschlossen werden. Für $n = 1$ und mit Diphenylaminen als Rest R^2 ergeben sich ebenfalls interessante neue Materialien. So kann als konsequenter Schritt in der Entwicklung neuer Funktionsmaterialien eine quervernetzbar Einheit mit dem Diphenylamin oder als Rest R^1 eingeführt werden.



Schema 3.43: Retrosynthetische Zerlegung der Zielstruktur **261** zum Terphenyl **263**.

Beide Fälle **261** und **263** lassen sich auf das monomere Dihalogenuid **262** zurückführen (Schema 3.43). Eine Polymerisation ist durch einseitige Funktionalisierung zur Boronsäure gefolgt von einer Suzuki-Polykondensationsreaktion oder durch direkte Umsetzung des Dihalogenuids **262** nach Yamamoto^[136-137] möglich. Der Grundkörper **262** lässt sich durch eine *endo-dig*-Cycloisomerisierung^[159-161, 234-238] aus dem ethynylierten Terphenyl **263** herstellen. Hierbei soll der Rest R^1 zweierlei Funktionen erfüllen. Zunächst soll er als Löslichkeitsvermittler dienen. So erweisen sich polycyclische Aromaten häufig als schwerlösliche Verbindungen. Dies kann eine spätere Prozessierung aus Lösung zum Aufbau eines Bauteils unmöglich machen. Zudem beeinflusst ein Löslichkeitsvermittler die filmbildenden Eigenschaften positiv. Neben diesem können durch Einführung Elektronenziehender oder -schiebender Gruppen die Lagen der Molekülorbitale beeinflusst werden. Des Weiteren kann der Rest R^1 durch geeignete Wahl die Aggregation im Festkörper und somit eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums verhindern. Mit diesen Anforderungen ergeben sich die Strukturen **264** und **266** als monomere Verbindungen (Schema 3.44).

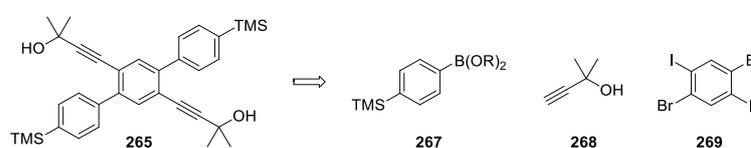


Schema 3.44: Synthesevorschlag zur Herstellung der Monomere **264** und **266**.

Bei **264** realisiert die aromatische Seitengruppe (grün in Schema 3.44) zwei der oben angesprochenen Eigenschaften. Die 2-Ethylhexyl-Gruppe dient als Löslichkeitsvermittler, der *ortho*-substituierte Aromat als sterisch anspruchsvolle Komponente, die mögliche Aggregation verhindern soll. Es wird sich an dieser Stelle bewusst gegen die Einführung von Dendrimern^[239] entschieden. Diese haben den Effekt der starken Verdünnung des eigentlichen fluoreszenten Materials in der eingesetzten Masse. Statt einer aromatischen Seitengruppe ist ebenfalls ein alkyliischer Löslichkeitsvermittler denkbar. Hieraus ergibt sich die Zielstruktur **266**. Das Monomer kann retrosynthetisch ebenfalls auf das Terphenyl **265** zurückgeführt werden. Schlüsselschritt der Synthese hierbei ist die angesprochene 6-*endo-dig*-Cyclisierung. **265** kann in dieser Synthesestudie als gemeinsamer Vorläufer für eine

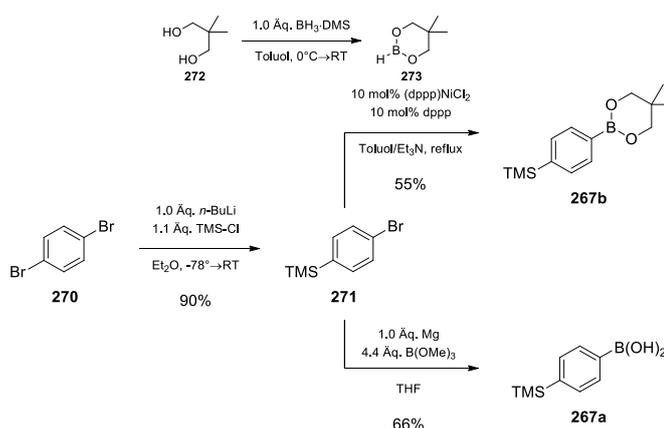
Reihe an Verbindungen dienen. So ist nach Freisetzen des Acetylens von **265** durch Entfernen der Schutzgruppe (rot in Schema 3.44) eine Kupplung mit Aromaten verschiedener elektronischer Variation oder der Substitution mit alkyliischen Gruppen denkbar. Die TMS-Gruppe (blau in Schema 3.44) kann in die entsprechenden Bromide überführt werden. Als Alternative kann hier ebenfalls eine Nitro-Gruppe eingeführt werden. Diese lässt sich durch Reduktion gefolgt von einer Sandmeyer-artigen Umsetzung ebenfalls in Halogenide überführen.

3.4.2 Synthese eines gemeinsamen Vorläufers zum Aufbau Dibenzo[*a,h*]anthracenartiger Halbleiter



Schema 3.45: Retrosynthetische Zerlegung des gemeinsamen Vorläufers **265**.

Der gemeinsame Vorläufer **265** lässt sich durch Sonogashira- und Suzuki-Kupplung aus der Boronsäure oder dessen Ester **267**, dem Acetylen **268** sowie dem multihalogenierten Aromaten **269** herstellen. Hierbei ist für die Gesamtausbeute der zwei stufigen Sequenz aus Sonogashira- und Suzuki-Kupplung an **269** interessant.

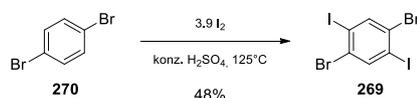


Schema 3.46: Synthese der Boronsäure **267a** sowie deren Ester **267b**.

Die Ausgangsverbindungen **267**^[240] sowie **269**^[241] können nach Literaturvorschrift hergestellt werden. 4-TMS-Phenylboronsäure **267a** oder deren Ester **267b** werden ausgehend von 1,4-Dibrombenzol **270** in zwei Schritten erhalten. Dieses wird zunächst nach Lithiierung mit *n*-BuLi mit TMS-Cl abgefangen, um das einseitig silylierte Brombenzol **271** in sehr guter Ausbeute und Reinheit zu erhalten. Der Abgleich mit den Literatur-bekanntem

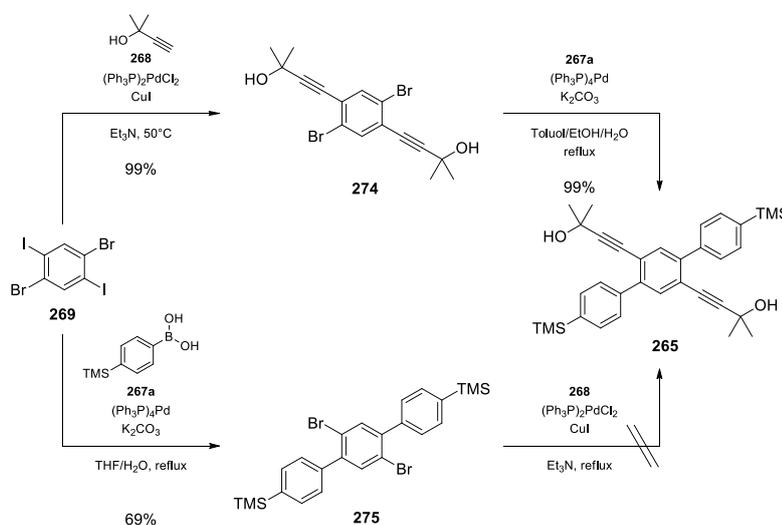
spektroskopischen Daten belegt die Struktur. Anschließend kann nach Literatur^[240] mit Magnesium die Grignard-Verbindung unter Rückfluss erzeugt und mittels B(OMe)₃ bei -78°C in die Boronsäure **267a** überführt werden (unten in Schema 3.46).

Als Alternative zur Umsetzung über eine Grignard-Reaktion besteht die Möglichkeit in Anlehnung an die Literatur^[242-243] Übergangsmetall-katalysiert direkt mit dem Dioxoborinan **273** zu kuppeln (oben in Schema 3.46). Dieses wird frisch vor der Kupplungsreaktion aus Neopentylglycol **272** sowie dem Boran-Dimethylsulfid-Komplex erhalten. Mit dem Reagenz **273** wird Nickel-vermittelt lediglich eine Ausbeute von 55% erzielt. Aufgrund der höheren Ausbeute sowie aus Kostengründen wird somit die Herstellung der Borverbbindung **267** über die Grignard-Reaktion favorisiert.



Schema 3.47: Synthese der Ausgangsverbindung **269**.

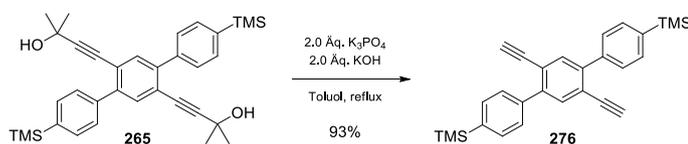
Neben den Borverbindungen **267a** und **267b** wird zu Beginn der Synthese der vierfach halogenierte Aromat **269** benötigt (Schema 3.47). Dieser kann ebenfalls nach Literaturvorschrift^[241] ausgehend von 1,4-Dibrombenzol **270** hergestellt werden. Hierbei spielte die Kristallisation die entscheidende Rolle. Durch die harschen Reaktionsbedingungen kann es ebenfalls zur mehrfachen Iodierung sowie zur Substitution der Bromide kommen. Solche Spezies konnten in einem EI-MS-Experiment anhand von Masse und spezifischem Isotopenmuster nachgewiesen werden. Lediglich nach mehrmaliger Kristallisation wird ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt.



Schema 3.48: Herstellung des Terphenyls **265** als gemeinsamen Vorläufer über zwei Syntheserouten.

Mit den Ausgangsverbindungen in der Hand kann nun zur Kupplung am Grundkörper **269** geschritten werden. Hierbei werden beide Kombinationen der erforderlichen Sonogashira- sowie Suzuki-Kupplung getestet (Schema 3.48). Wird zunächst mit dem Butinol **268** in einer Sonogashira-Kupplung das Diacetylen **274** aufgebaut, so wird dieses in hervorragender Ausbeute erhalten. Werden die Ansätze größer gewählt (40 mmol), so wird immer noch eine akzeptable Ausbeute von 85% erhalten. Das isolierte Material ist laut $^1\text{H-NMR}$ rein, es kann jedoch umkristallisiert werden, um farblose Kristalle und Elementaranalysen-reines Produkt **274** zu erhalten. Dieses kann anschließend in einer Suzuki-Kupplung mit der Boronsäure **267a** umgesetzt werden. Wird zunächst ein Lösungsmittelgemisch aus THF/ H_2O verwendet, wird eine Ausbeute von 70% realisiert (nicht im Schema gezeigt). Unter sonst identischen Bedingungen in Toluol/ $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ wird selbst im großen Ansatz von 26 mmol eine nahezu quantitative Ausbeute erhalten. Das so erhaltene Material ist laut $^1\text{H-NMR}$ rein. Jedoch wird hier erst nach Kristallisation farblos kristallines **265** erhalten. Wird das Tetrahalogenid **269** stattdessen zunächst mit der Boronsäure in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt, so wird unter Verwendung des oben angewandten Protokolls mit $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ in Toluol/ $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ lediglich eine Ausbeute von 26% erzielt (nicht im Schema gezeigt). Erneut wird eine Lösungsmittel-screening durchgeführt ($\text{DME}/\text{H}_2\text{O}$ (47%)) wobei in THF/ H_2O mit 69% eine akzeptable Ausbeute erzielt wird. Überraschenderweise kann jedoch in einer nachfolgenden Umsetzung mit dem Butinol **268** kein Umsatz erzielt werden. Somit bietet lediglich der Synthese des Vorläufers **265** über die in Schema 3.47 oben dargestellte Route einen Zugang zu dem Terphenyl **265**.

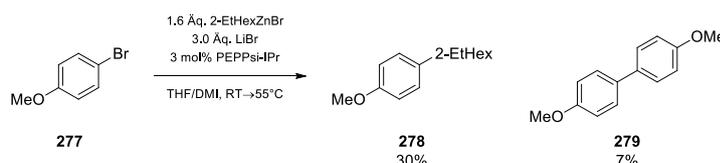
Dieser gemeinsame Vorläufer **265** kann nun zur Verwendung in Substitutions- und Kupplungsreaktionen entschützt werden (Schema 3.49). Hierbei wird in Anlehnung an die Literatur^[244] mit einem Gemisch aus K_3PO_4 und KOH gearbeitet. Das reine Produkt **276** wird in dieser Reaktion durch simple Filtration des Reaktionsgemischs über Kieselgel erhalten.



Schema 3.49: Entschützung des Diacetylens **265**.

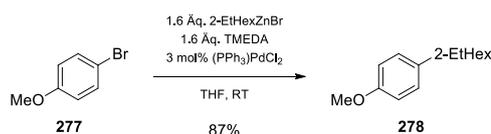
Neben dem Terphenyl **276** ist für die Verfolgung der oben (Schema 3.44) herausgearbeiteten Synthesestrategie ebenfalls die Synthese des benötigten Aromaten als Seitengruppe erforderlich (siehe Schema 3.50). Hierbei wird mit der Alkylierung von 4-Bromanisol **277** begonnen. Hier wird das etablierte Protokoll (siehe Kapitel 3.2.3, Schema 3.23) mit PEPSI-

IPrTM[206] verwendet. Üblicherweise läuft eine Negishi-Kupplung unter Verwendung von PEPPSI-IPrTM bei RT ab.^[206] Hier liefert jedoch auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 55°C und eine Reaktionszeit von 48 h nicht den erwünschten Umsatz. Somit muss zur Aufreinigung des Kupplungsprodukts **278** nach säulenchromatographischer Trennung das Edukt **277** abdestilliert werden. So ist lediglich eine Ausbeute von 30% zu erzielen. Hierbei wird ebenfalls das Homokupplungsprodukt **279** mit einer Ausbeute von 7% erhalten. Dies ist im Verhältnis zum gewünschten alkylierten Produkt **278** ein hoher Wert.



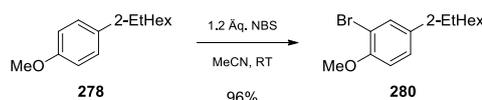
Schema 3.50: Umsetzung von 4-Bromanisol **277** mit einem Zinkorganyl und PEPPSI-IPrTM.

Wird jedoch das Katalysatorsystem (PPh₃)₂PdCl₂ mit TMEDA für die Umsetzung des 2-EtHex-Zinkorganyls mit Bromanisol **277** verwendet, wird das Kupplungsprodukt **278** mit 87%iger Ausbeute erhalten. In diesem Fall wird das Zinkorganyl nicht aus dem Alkylbromid und elementarem Zink sondern aus der Grignard-Verbindung und ZnCl₂ erhalten. Dieses wird mit TMEDA zu einer klaren Lösung umgesetzt und so dem Reaktionsgemisch zugefügt. Auch die Aufreinigung zeigt sich in Abwesenheit des Anisols **277** deutlich einfacher. Hier kann aufgrund der Ansatzgröße destilliert werden.



Schema 3.51: Umsetzung von 4-Bromanisol **277** mit (PPh₃)₂PdCl₂.

Nach Erhalt des Anisols **278** kann dieses in Anlehnung an die Literatur^[245] bromiert werden. Dies geschieht durch die hohe Elektronendichte des Substrats **278** bereits durch Verwendung von NBS mit hervorragender Ausbeute.



Schema 3.52: Bromierung des Anisols **278** mit NBS.

3.4.3 Umsetzung des gemeinsamen Vorläufers 265 in Kupplungs- und Substitutionsreaktionen

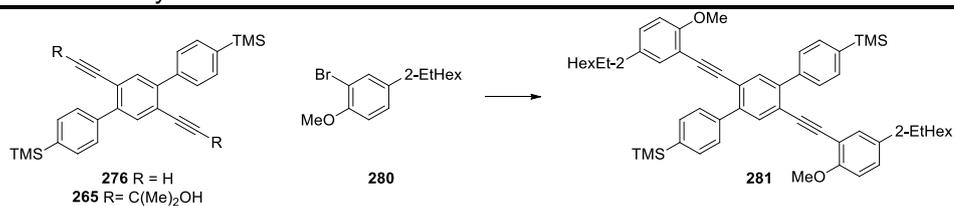
Sonogashira-Kupplung zur Etablierung einer arylischen Seitengruppe

Mit dem erhaltenen Vorläufer **265** sowie dem Bromanisol **280** als Seitengruppe in der Hand können Versuche zur Kupplung der beiden Partner durchgeführt werden (Tabelle 3.8). Zunächst wird unter Standard-Sonogashira-Bedingungen in Et_3N mit dem etablierten Katalysatorsystem $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ und CuI gearbeitet (# 1 in Tabelle 3.8). Hierbei ist die Reaktionsverfolgung via DC schlecht auszuwerten. Aufgrund des massiven *tailings* des eingesetzten Terphenyls **276** ist nicht genau zu sagen, ob vollständiger Umsatz stattfindet. Aus diesem Grund wird die Reaktion sechs Tage fortgeführt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts weist jedoch lediglich die Signale des eingesetzten Anisols **280** auf. Somit scheinen die hohe Reaktionstemperatur sowie auch die lange Reaktionszeit zur Zersetzung des Diacetylen **276** zu führen. Zudem ist das Lösungsmittel Et_3N nicht besonders geeignet für das System, da zur Aufarbeitung nach Abkühlen auf RT eine nicht rührbare Suspension erhalten wird. Somit wird zur nächsten Umsetzung THF ($\text{Et}_3\text{N}/\text{THF} = 1:4$) zugesetzt und in größerer Verdünnung gearbeitet (# 2 in Tabelle 3.8). Hierbei wird bereits nach zwei Tagen trotz geringerer Reaktionstemperatur vollständiger Umsatz des Terphenyls **276** erreicht und nach säulenchromatographischer Trennung 11% des hochsubstituierten Terphenyls **281** in nicht reiner Form erhalten. Hierbei ist der Unterschied der R_f -Werte zu den unbekanntenen Verbindungen so gering, dass keine vollständige Trennung erzielt wird. Auch hier spielt Zersetzung zu unlöslichen Produkten eine Rolle, da eine Massenbilanz nach Säulenchromatographie zeigt, dass nicht 100% der erwarteten Masse erhalten wird.

In # 3 (Tabelle 3.8) wird der Wechsel von Et_3N auf $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ beschrieben. Hierbei wird jedoch keine Verbesserung der Ausbeute erreicht und ebenfalls nach Säulenchromatographie nicht reines Material **281** sowie eine negative Massenbilanz erzielt. Als Alternative zu dem bisher eingeschlagenen Weg kann das geschützte Diacetylen **265** direkt in einer Sonogashira-Kupplung eingesetzt werden (# 4 und 5 in Tabelle 3.8). Hierbei muss jedoch eine stärkere Base statt den eingesetzten Aminen verwendet werden, um das Acetylen **265** von der Schutzgruppe zu befreien. Eine solche Vorgehensweise erlaubt die sukzessive Generierung eines deprotonierten Acetylen, welches in Gegenwart von Palladium direkt eine Kreuzkupplung eingehen kann. Die Vermeidung einer höheren Konzentration sollte dabei die Zersetzung unter Reaktionsbedingungen unterdrücken. Wird in einem ersten Versuch (# 4) wässrige NaOH mit dem Sonogashira-Katalysator-System $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2/\text{CuI}$ und zusätzlich TBAI als Phasentransferkatalysator verwendet, wird die bisherige Ausbeute verdoppelt.

Jedoch auch der Wert von 24% Ausbeute und die erneute Isolierung von nicht sauberem Material **281** bieten Raum zur Verbesserung. So wird in # 5 die Verwendung von KOH in trockenem Toluol mit dem Katalysatorsystem $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2/\text{CuI}$ beschrieben. Hierbei wird eine Ausbeute von 31% erzielt, wobei das nach Säulenchromatographie erhaltene Material ebenfalls nicht rein ist. Eine strukturelle Aufklärung der Verunreinigung gelang im Rahmen der NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen nicht. Somit kann keine exakter Gehalt angegeben werden.

Tabelle 3.8: Untersuchungen zur Kupplung des Diacetylens **276** oder des geschützten Acetylens **265** mit dem Bromanisol **280**.



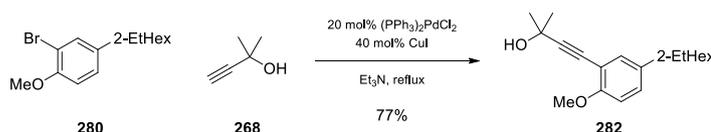
#	Edukt	Base / Äq.	Kat / mol%	LM	T / °C	Y / %
1	276	Et_3N	$(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2 /$ 5, $\text{CuI} / 10$	Et_3N	75	/
2	276	Et_3N	$(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2 /$ 10, $\text{CuI} / 10$	$\text{Et}_3\text{N/THF}$ 1:4	70	11
3	276	<i>i</i> - Pr_2NH	$(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2 /$ 10, $\text{CuI} / 10$	<i>i</i> - $\text{Pr}_2\text{NH/THF}$ 1:4	70	11
4	265	$\text{NaOH}^{\text{b}} / 3.4$	TBAI / 10, $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2 /$ 15, $\text{CuI} / 20$	Toluol/ H_2O 4:1	60	24
5	265	$\text{KOH} / 2.2$	$(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2 /$ 10, $\text{CuI} / 10$	Toluol/ Et_3N 1:1	110	31

a) Alle Ansätze wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. b) NaOH als 8 M-Lösung eingesetzt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kreuzkupplung an dem Substrat **276** an dessen mangelnder Stabilität leidet. Selbst durch sukzessive Freisetzung unter Reaktionsbedingungen lässt sich keine zufriedenstellende Ausbeute und Reinheit erzielen. Neben der vermeintlichen Labilität des Substrats **265** bietet das Anisol **280** einen denkbar schlechten Kupplungspartner. Durch den starken elektronen-Donorsubstituenten -OMe sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der oxidativen Addition sowie der reduktiven Eliminierung. In der Literatur^[246-251] sind jedoch einige Beispiele vergleichbarer Substrate beschrieben, die in guten Ausbeuten mit dem System $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2/\text{CuI}$ mit Phenylacetylenen gekuppelt werden.

Im Vergleich hierzu geht die Kupplung von **280** mit dem Butinol **268** mit einer akzeptablen Ausbeute von 77% von statten (siehe Schema 3.53). Jedoch sind hierfür recht harsche

Bedingungen notwendig. Unter Umständen ist auch der sterische Anspruch des *ortho*-Phenylsubstituierten Phenylacetylen **276** für die geringe Ausbeute verantwortlich. Tatsächlich werden in der Literatur^[252-255] nur wenige solcher System beschrieben. Zudem ist die Ausbeute von Kupplungen an solchen Systemen mit Ausbeuten zwischen 70% bis hin zu 28% für eine Sonogashira-Kupplung an elektronisch unauffälligen Substraten nicht sonderlich hoch.



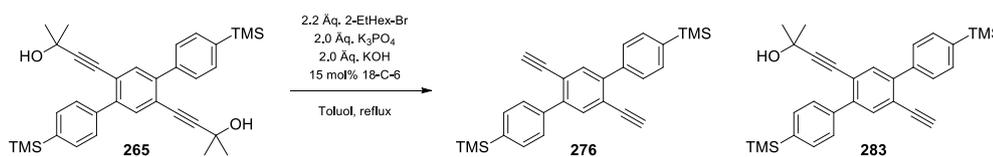
Schema 3.53: Kupplung des Bromanisols **280** mit dem Butinol **268**.

Somit führen drei Faktoren zur geringen Ausbeute der Kupplung an **265** bzw. **276**:

- Die Labilität des eingesetzten Diacetylen **276**.
- Die nötigen harschen Bedingungen zur erfolgreichen Kupplung des Anisols **280**.
- Die generell „niedrige“ Ausbeute bei Sonogashira-Kupplungen an 2-Phenylsubstituierten Phenylacetylenen aufgrund des sterischen Anspruchs^[252-255]

Versuche zur Etablierung alkylierter Seitenketten

Neben den Versuchen zur Sonogashira-Kupplung an dem Acetylen **276** bzw. **265** werden ebenfalls Substitutionsversuche unternommen. Hierbei kann auf die Erfahrungen der obigen Versuche zurückgegriffen werden und aufgrund der vermeintlichen Labilität das geschützte Acetylen **265** in dem ersten Versuch eingesetzt. Hierbei lassen sich die Reaktionsbedingungen der Entschützung hervorragend mit einem Literaturprotokoll^[256] zur nukleophilen Substitution an Acetylenen kombinieren. Diese verwenden zur Deprotonierung $\text{KOH}/18\text{-C-6}$ in Benzol. Wird das Lösungsmittel gegen Toluol getauscht und unter Rückfluss das Acetylen **265** umgesetzt wird kein Substitutionsprodukt erhalten (Schema 3.54).



Schema 3.54: Umsetzung des geschützten Acetylen **265** unter Entschützungbedingungen in Gegenwart des Elektrophils 2-EtHex-Br.

Stattdessen wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ein Gemisch aus entschütztem Acetylen **276** und einfach entschütztem Acetylen **283** beobachtet. Indiz hierfür ist das Auftreten zweier Signale mit einer chemischen Verschiebung von ca. 3.16 ppm. Diese können dem freien Acetylenen

276 und **283** zugeordnet werden. Zudem ist ein Restsignal der Methylgruppen der Schutzgruppe von **283** bei 1.54 ppm zu erkennen.

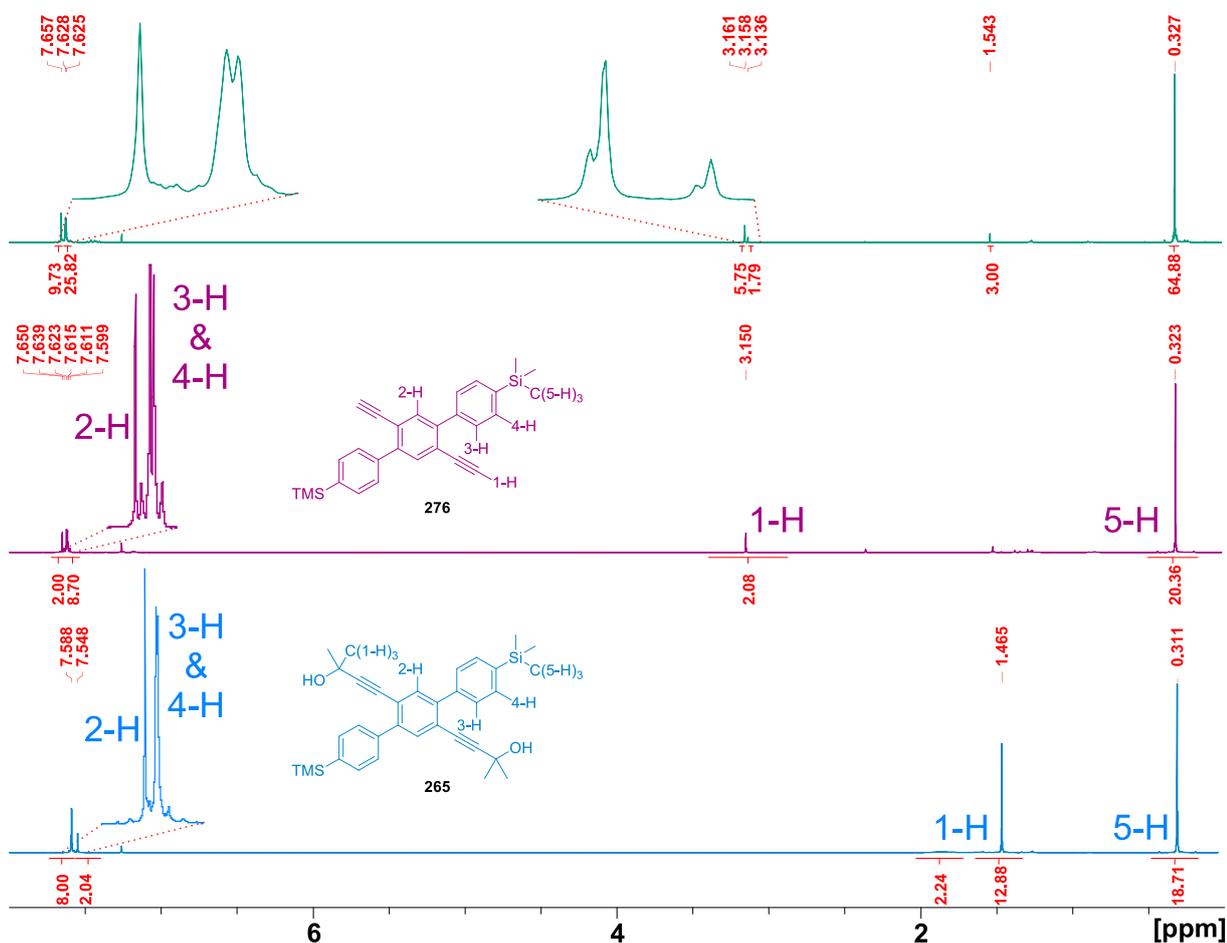
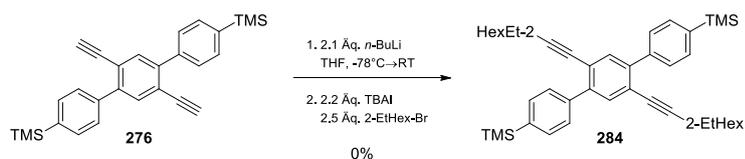


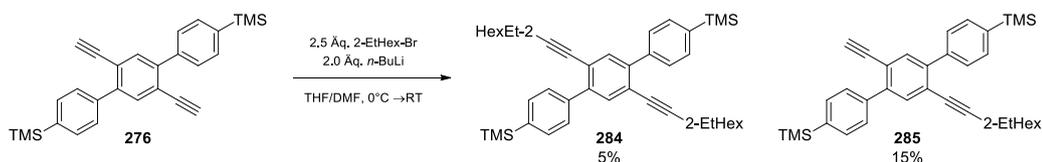
Abbildung 3.24: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des geschützten Acetylen **265** (blau, unten), des entschützten Acetylen **276** (violett, mitte) und dem Ansatz der Substitution mit 2-EtHex-Br (grün, oben).

Wird stattdessen das freie Acetylen eingesetzt, so wird in der Literatur^[257-258] üblicherweise *n*-BuLi zu dessen Deprotonierung dessen verwendet. Die Verwendung von Phasentransferkatalysatoren wie TBAI erlaubt die Durchführung der Reaktion in THF.^[257] In Anlehnung an dieses Protokoll wird jedoch bei der Umsetzung von **276** kein Umsatz erzielt und das Edukt nahezu vollständig reisoliert (Schema 3.55).



Schema 3.55: Gescheiterter Versuch der Substitution an dem deprotonierten Acetylen **276**.

Als Alternative wird anschließend nochmals in THF mit *n*-BuLi deprotoniert und das Elektrophil anschließend als Lösung in DMF zugegeben (Schema 3.56). Hierbei wird nach chromatographischer Trennung das erwünschte Produkt **284** in sehr geringer Ausbeute von lediglich 5% isoliert. Neben diesem werden 15% des einfach substituierten Produkts **285** isoliert. Die Strukturen werden über NMR- und MS-Analytik bestätigt.

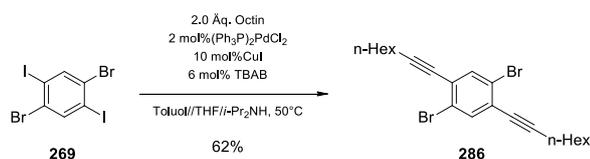


Schema 3.56: Substitution an **276** in THF/DMF mit 2-EtHex-Br.

Als ernüchterndes Ergebnis bleibt festzustellen, dass weder via Sonogashira-Kupplung noch über eine nukleophile Substitution das Einführen von Seitengruppen am Terphenyl **276** bzw. **265** möglich ist. Aus diesem Grund wird eine andere Synthesestrategie gewählt.

3.4.4 Alternative Syntheseroute zu Alkyl-substituierten Dibenzo[*a,h*]-anthracenen

Als möglicher Zugang zu DBA Strukturen wie **262** (Schema 3.43) ohne die Synthese über einen gemeinsamen Vorläufer **276** bzw. **265** lässt sich die Seitengruppe im ersten Schritt der Synthese einführen. Somit wird das späte Freisetzen eines labilen Diacetylens umgangen. Wird, wie in Schema 3.57 zu sehen, das käuflich erworbene 1-Octin in einer Sonogashira-Kupplung mit dem multihalogenierten Aromaten **269** umgesetzt so wird das Diacetylen **286** in einer der Literatur^[259] entsprechenden Ausbeute von 62% erzeugt.



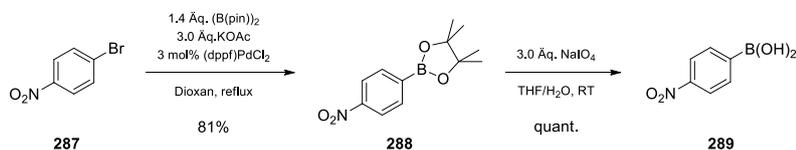
Schema 3.57: Umsetzung von **269** mit dem *n*-Octin.

Der Abgleich mit den spektroskopischen Daten der Literatur^[259] belegt den Erhalt der Verbindung **286** und der selektiven Kupplung an den beiden Iod-Substituenten.

Untersuchungen zur Herstellung eines Dinitroterphenyls und dessen Überführung in ein entsprechendes Dihalogenid

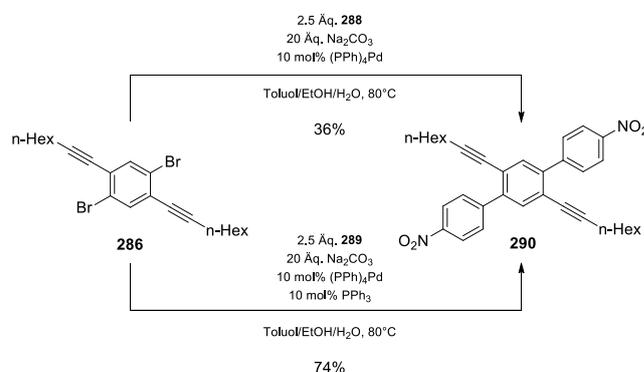
An dieser Stelle kann, wie bereits eingangs erwähnt (3.4.1), statt der bisher bemühten TMS-Substituenten ein Nitro-Substituent eingeführt werden. Hierzu ist die Synthese einer

entsprechenden Boronsäure **289** von Nöten. Diese wird in einem zweistufigen Verfahren über eine Palladium-vermittelte Borylierung, gefolgt von einer oxidativen Spaltung des Esters **288** hergestellt (Schema 3.58).



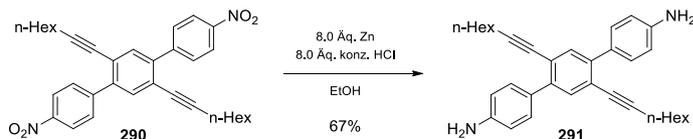
Schema 3.58: Synthese der Boronsäure **289** über das zweistufige Verfahren.

Mit der Nitrophenylboronsäure **289** in der Hand kann in einer Suzuki-Kupplung das terphenyle System **290** aufgebaut werden (Schema 3.59).



Schema 3.59: Synthese des Dinitro-substituierten Terphenyls **290** unter Verwendung zweier Bor-Spezies.

Wird, wie in Schema 3.59 oben gezeigt, der Boronsäureester **288** verwendet, so ist eine Ausbeute von lediglich 36% erreichbar. Der Einsatz der freien Boronsäure **289** ermöglicht eine Verdopplung der Ausbeute (unten in Schema 3.59). Zudem ist die Reaktionszeit, die zum Erreichen des vollständigen Umsatzes an **286** nötig ist von mehr als zwei Tagen auf 15 Stunden deutlich gesunken. Hierbei kann durchaus die zusätzlich Stufe der oxidativen Hydrolyse des Esters **288** in Kauf genommen werden.



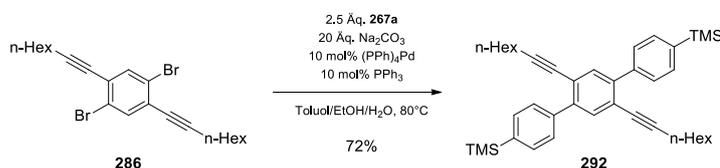
Schema 3.60: Reduktion des Nitroterphenyls **290**.

Das nitrierte Terphenyl **290** kann nun zum DBA cyclisiert oder zunächst reduziert werden (Schema 3.60). Letzteres kann durch Verwendung von Zink in konz. HCl und EtOH

geschehen. Hierbei wird eine Ausbeute von 67% erzielt, wobei das erhaltene Material trotz säulenchromatographischer Aufreinigung verunreinigt erhalten wird. Der Unterschied in der Polarität der Substanzen ist so gering, dass sogar eine Trennung über eine präparative HPLC nicht zum Erhalt der Reinsubstanz **291** führt. Die Struktur **291** kann trotzdem mittels $^1\text{H-NMR}$ sowie EI-MS bestätigt werden, eine Verwendung des Diamins **291** ist jedoch zur weiteren Verwendung auch aufgrund der gewählten kleinen Ansatzgröße nicht möglich. Auf die Cyclisierungsexperimente des hier beschriebenen Terphenyls **290** wird gesondert im Kapitel 3.4.5 eingegangen.

Synthese eines TMS-substituierten Terphenyl mit alkyliischer Seitengruppe

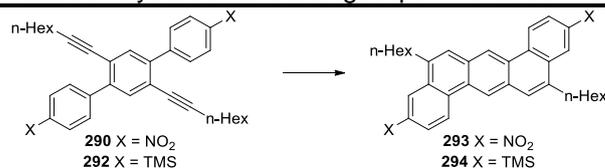
Das Diacetylen **286** kann mit der TMS-Phenylboronsäure **267a** zum Terphenyl **292** umgesetzt werden (Schema 3.61). Hierbei wird, wie in der Umsetzung mit der freien Nitrophenylboronsäure **289** (Schema 3.59), ein vergleichbar gutes Ergebnis erlangt. Mit 72% liegt die Ausbeute in einem zufriedenstellenden Bereich. Die Substanz kann nach Säulenchromatographie aufgrund ihrer nicht vorhandenen Polaritätsunterschiede zu dem eingesetzten Ausgangsmaterial **286** jedoch nicht rein erhalten werden. Eine anschließende Kristallisation führt jedoch zum Erhalt der reinen kristallinen Verbindung **292**.



Schema 3.61: Synthese des Bis-TMS-substituierten Terphenyls **292**.

3.4.5 Experimente zur Cycloisomerisierung der hergestellten terphenylen Strukturen

Mit den Terphenylen **290** und **292** können nun Cyclisierungsexperimente durchgeführt werden. Hierbei wird sich dem Protokoll von Fürster et al. bedient.^[159, 235] Diese haben den Einsatz von PtCl_2 zur Cycloisomerisierung solcher Systeme etabliert. Wird das Terphenyl **290** oder **292** mit PtCl_2 in Toluol bei 80°C oder DCE bei 100°C umgesetzt, so kann via DC oder HPLC kein Umsatz des Ausgangsmaterials festgestellt werden (# 1 bis 3 in Tabelle 3.9). Stattdessen kann das Edukt quantitativ reisoliert werden.

Tabelle 3.9: Ergebnisse der Cycloisomerisierungsexperimente der Terphenyl **290** und **292**.^{a)}

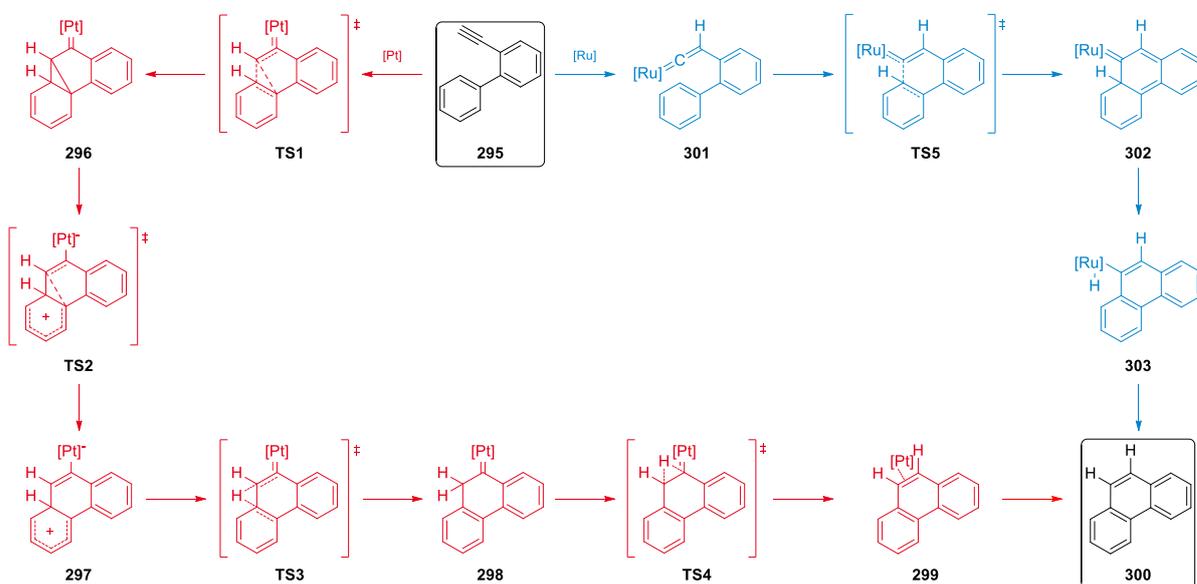
#	Edukt	Kat / mol%	Ligand / mol%	LM	T / °C	t / h	Y / %	Y _{reisoliert} / %
1	290	PtCl ₂ / 5	/	Toluol	80	24	0	quant.
2	292	PtCl ₂ / 5	/	Toluol	80	116	0	quant.
3 ^{b)}	292	PtCl ₂ / 10	/	DCE	100	24	0	/
4	292	PtCl ₂ / 5	PPh ₃ / 5	Toluol	80	115	0	99
5	292	PtCl ₂ / 5	P(<i>o</i> -Tol) ₃ / 5	Toluol	80	88	0	82
6	292	PtCl ₂ / 5	P(Cy) ₃ / 5	Toluol	80	43	0	100
7	292	PtCl ₂ / 5	dppp / 5	Toluol	80	43	0	89
8	292	PtCl ₂ / 5	<i>rac</i> -BINAP / 5	Toluol	80	43	0	99
9	292	PtCl ₂ / 5	dppf / 5	Toluol	80	43	0	100
10	292	PtCl ₂ / 5	P(C ₆ F ₅) ₃ / 5	Toluol	80	89	0	80
11 ^{b,c)}	292	PtCl ₂ / 5	CO	Toluol	80	24	0	/
12	292	AuCl ₃ / 5	/	Toluol	80	43	0	100
13 ^{a)}	292	(Ph ₃ P) ₃ RhCl / 5	/	Toluol	80	67	0	/

a) Alle Reaktionen unter Argon-Atmosphäre. b) Auf die Reisolierung des Ausgangsmaterials wird verzichtet. c) Reaktion in CO-Atmosphäre durch mehrfaches Evakuieren und Fluten mit CO.

Bei der Verwendung von Phosphanliganden wird ebenfalls das Edukt reisoliert. Hierbei werden zunächst elektronenreiche mono- sowie bidentate Liganden (# 4 bis 9) eingesetzt. Diese haben keinen Einfluss auf den Verlauf des Experiments. So wird nach wie vor nahezu quantitativ das eingesetzte Material reisoliert. Um die Elektrophilie des eingesetzten Übergangsmetalls zu erhöhen können π -Säuren oder elektronenarme Liganden eingesetzt werden.^[161, 234] Hier wird P(C₆F₅)₃ sowie CO eingesetzt (# 10 & 11, Tabelle 3.9). Bei letzterem wird vor dem Versetzen mit Lösungsmittel mehrere Male der Reaktionsraum evakuiert und mit CO geflutet. Auch hier wird kein Umsatz des eingesetzten Terphenyls **292** festgestellt. Neben dem alkinophilen Metall Platin lassen sich ebenfalls andere Übergangsmetallsalze oder -komplexe zur Katalyse einer Cycloisomerisierung einsetzen.^[160-161, 163, 237-238] Auch bei der Verwendung von AuCl₃ oder dem Wilkinson-Katalysator (Ph₃P)₃RhCl wird erneut kein Umsatz des Terphenyls **292** beobachtet.

Als möglicher Grund für den Fehlschlag der hier angestrebten Cycloisomerisierung kann das Substitutionsmuster des Acetyls herangezogen werden. Bei den in der Literatur beschriebenen Beispielen werden nahezu ausschließlich unsubstituierte Acetylene cyclisiert.^[159-163, 234, 236, 238] Neben diesen gibt es Beispiele für iodierter^[237], methylierter^[159, 161]

und arylierte^[159, 235] Acetylene. Zudem können die die postulierten Mechanismen einen Aufschluss über den Sachverhalt geben (Schema 3.62).^[159, 234, 260-261]

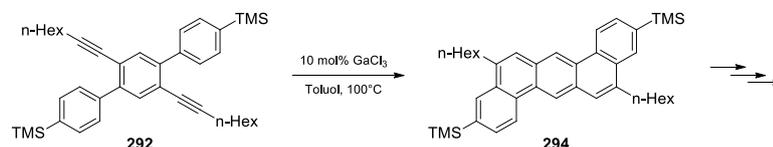


Schema 3.62: Mögliche Mechanismen der Cycloisomerisierung von **294**.

Mit Ruthenium-Katalysatoren wird durch die Umsetzung von Acetylenen wie **294** zunächst die Vinylidenspezies **301** gebildet (Schema 3.62 in blau). Ein Protonenshift vom terminalen Acetylen-Kohlenstoff macht diese Umsetzung möglich. Somit wird eine Umsetzung von internen Acetylenen in Gegenwart von Rutheniumsalzen oder -komplexen unmöglich. Das Vinyliden **301** agiert schließlich intramolekular als Elektrophil gegenüber einem Olefin oder Aromaten und es kommt zum Ringschluss. Acetylene in Gegenwart von Pt(II)- sowie Pt(IV)-Verbindungen (Schema 3.62 in rot) mit unterschiedlichsten oder ohne Liganden werden zunächst in einer Cyclopropanierung in das Platin-Alkyliden **296** überführt. Hierbei scheint die Substitution am Acetylen keine Rolle zu spielen. Im Verlauf des Mechanismus wandern nacheinander zwei Protonen über den ehemaligen terminalen Acetylenkohlenstoff, so dass das Cyclisierungsprodukt **300** entsteht.

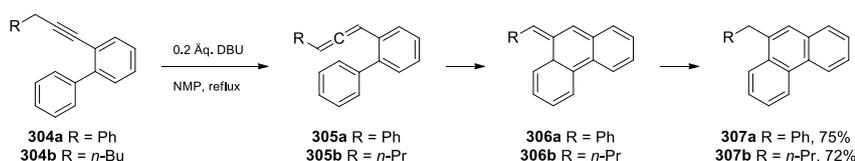
Somit bleibt festzuhalten, dass eine Umsetzung in Cycloisomerisierungsreaktionen mit Pt-Verbindungen auf terminale, methylierte, arylierte sowie halogenierte Acetylene beschränkt ist.^[159-161, 234-238] Auch wenn der Mechanismus unter Katalyse von Platin eine Alkyl-Substitution am Acetylen erlauben würde, scheint sie nach Tabelle 3.9 nicht möglich zu sein. Eine Cyclisierung alkyl-substituierter Acetylene wird schließlich unter Katalyse durch die Lewis-Säure GaCl₃ erzielt.^[159] Allerdings wird hierbei via HPLC die Bildung einer Vielzahl weiterer Verbindungen beobachtet, was zum Einen eine Aufreinigung erschwert sowie zur geringen Ausbeute an **294** führen würde. Eine geringere Reaktionstemperatur führt jedoch

nicht zur Erhöhung der Selektivität sondern lediglich zu vermindertem Umsatz. Grund für die geringe Selektivität der Reaktion kann die Inkompatibilität des sauren GaCl₃ mit dem TMS-substituierten Aromaten **292** sowie **294** sein.



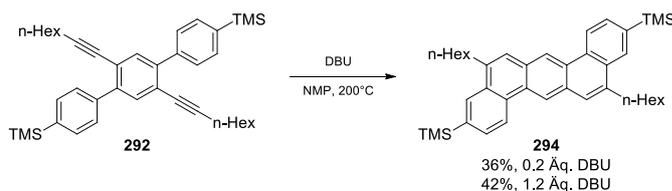
Schema 3.63: Umsetzung von **292** mit GaCl₃.

Neben der elektrophilen Aktivierung von Acetylenen mit Übergangsmetallen oder Lewis-Säuren gibt es noch einen gänzlich anderen Ansatz.^[262] So kann in siedendem NMP mit DBU in α -Position zum Acetylen deprotoniert werden. Anschließend ist unter den harschen Bedingungen eine thermische electrocyclische Reaktion zur *exo*-Methylenverbindung **306** möglich. Nach Aromatisierung werden die alkylierten Phenanthrene **307** in guten Ausbeuten erhalten.



Schema 3.64: Deprotonierung und electrocyclischer Ringschluss von alkylierten Acetylenen **304** mittels DBU in siedendem NMP.^[262]

Das Übertragen dieses Protokolls auf die oben genannte Verbindung **292**, liefert das erwünschte DBA **294** in mäßiger Ausbeute. Diese lässt sich durch Erhöhung der Äquivalente an DBU auf 1.2 Äq. auf 42% steigern. Für eine zweifache Umsetzung mit je 72% an (nach Literatur^[262]) ist lediglich eine maximale Ausbeute von 52% möglich, somit kann das Erreichen von 42% bei dieser Transformation unter den äußerst harschen Bedingungen als Erfolg gewertet werden.

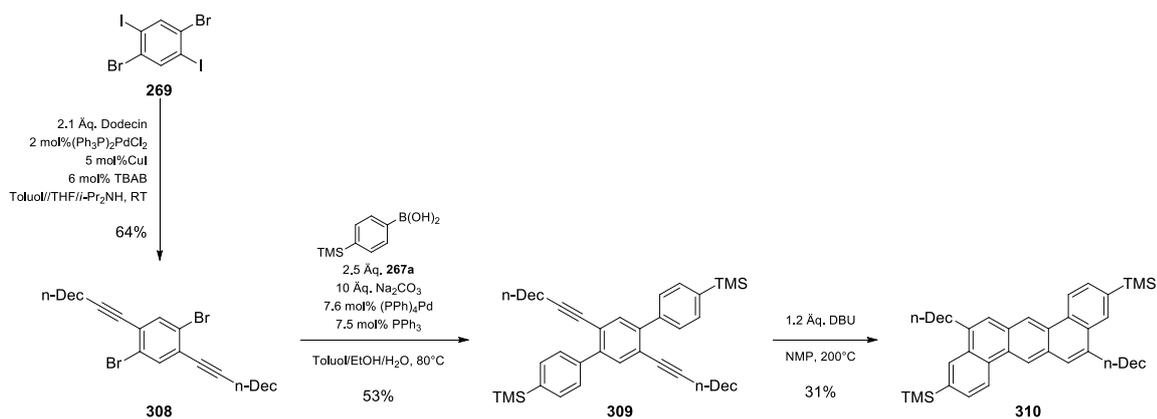


Schema 3.65: Erfolgreiche Cyclisierung des Terphenyls **292** mittels electrocyclischem Ringschluss.

Mit dem Erhalt des polycyclischen Systems **294** stellt sich jedoch dessen geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln heraus. Eine Umsetzung dieser Verbindung besonders zu Polymeren ist somit nicht zielführend. Aus diesem Grund werden vor der Vollendung der Syntheseroute längere alkylische Substituenten zur verbesserten Löslichkeit eingeführt.

3.4.6 Synthese des Bis-Decyl-substituierten Dibenzo[*a,h*]anthracens **310**

Analog zu der Synthese des DBA **294** (siehe Schema 3.66) die Synthesesequenz mit *n*-Decyl-Substituenten analog nachvollzogen. Im ersten Schritt wird das Tetrahalogenid **269** mit Dodecin in einer Sonogashira-Kupplung umgesetzt. Hierbei wird das Diacetylen **308** in vergleichbarer Ausbeute wie das Derivat **286** (vgl. Schema 3.57) erhalten. Im Vergleich zu der dort beschriebenen Synthese kann jedoch die Katalysatorbeladung verringert werden. Bei der Aufreinigung von **308** wird durch alleinige Säulenchromatographie kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt. Erst eine Kristallisation aus *n*-Hexan liefert **308** als Reinsubstanz. Die eindeutige Zuordnung der Struktur gelingt mittels NMR-spektroskopischen und EI-massenspektrometrischen Untersuchungen. Anschließend wird in einer Suzukikupplung mit der bereits hergestellten Boronsäure **267a** das neuartige Terphenyl **309** erhalten. Auch hier kann die Katalysatorbeladung verringert werden. Jedoch lässt sich lediglich eine Ausbeute von 53% erreichen. Dies kann auf den nicht vollständigen Umsatz der Reaktion zurückgeführt werden. Leider war es via Reaktionsverfolgung mittels DC nicht möglich eine eindeutige Aussage zu treffen. Die R_f -Werte des vermeintlichen Zwischenprodukts sowie des zweifach-Kupplungsprodukts **309** liegen nahe beieinander. Auch hier wird erst durch eine der Säulenchromatographie nachgeschaltete Kristallisation eine zufriedenstellende Reinheit erzielt. Die Kristallisation stellt sich aufgrund der deutlich verbesserten Löslichkeit jedoch als Herausforderung dar, so dass die eigentliche Ausbeute mit noch in der Mutterlauge verbleibendem Material **309** höher liegt.

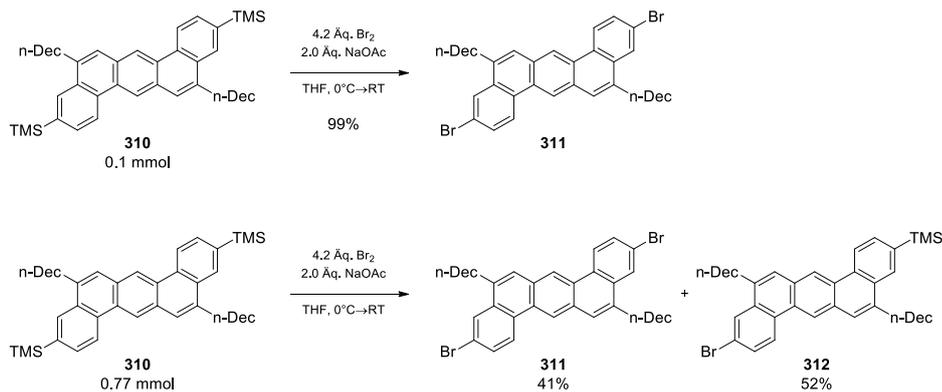


Schema 3.66: Synthese des Bis-Decyl-substituierten Dibenzoanthracens **310** über den für **294** etablierten Syntheseweg.

Wird das Terphenyl **309** den basischen Bedingungen (DBU in NMP) der Cyclisierung unterworfen, wird lediglich eine Ausbeute von 31% erhalten. Das Produkt wird hier durch Fällung in MeOH erhalten. Die in der Mutterlauge verbleibenden Verbindungen können aufgrund der Komplexität des NMR-Spektrums nicht strukturell aufgeklärt werden, was eine Analyse des schlechten Ergebnisses unmöglich machen. Erneut stellt sich die Löslichkeit des DBA **310** als äußerst gering heraus.

3.4.7 Entschützung und Umsetzung zu Funktionsmaterialien des Dibenzo[*a,h*]anthracens **310**

Mit dem cyclisierten Produkt **310** in der Hand können die TMS-Gruppen nun mit Brom entschützend substituiert werden. Hierbei wird in einem ersten Ansatz mit 0.1 mmol des disilylierten Edukts **310** mit Brom in Gegenwart von NaOAc 99% des erwünschten Dibromids **311** erhalten (Schema 3.67 oben). Dieses kann erfolgreich aus CHCl₃ umkristallisiert werden. Jedoch zeigt sich hier, dass die Löslichkeit nochmals gegenüber **310** verringert wurde. Die Korrektheit der erwarteten Struktur **311** wird mittels ¹H-NMR, EI-MS und HR-MS bestätigt. Es gibt keine Anzeichen für überbromierte Spezies.



Schema 3.67: Bromierung des Dibenzoanthracens **310**.

Wird das Protokoll auf einen größeren Ansatz übertragen, zeigen sich drastische Einbrüche im Umsatz des Ausgangsmaterials **310** (Schema 3.67 unten). Wie auch im ersten Fall wird noch einmal Brom nachdosiert, jedoch führt auch dies nicht zu einem vollständigen Umsatz. Erst durch Aufarbeitung des Reaktionsgemischs und neues Versetzen mit Lösungsmittel und 4.2 Äquivalente Brom wird letztendlich eine Ausbeute von 41% bezüglich des Dibromids **311** erreicht. Neben diesem werden 52% des monobromierten Zwischenprodukts **312** erhalten.

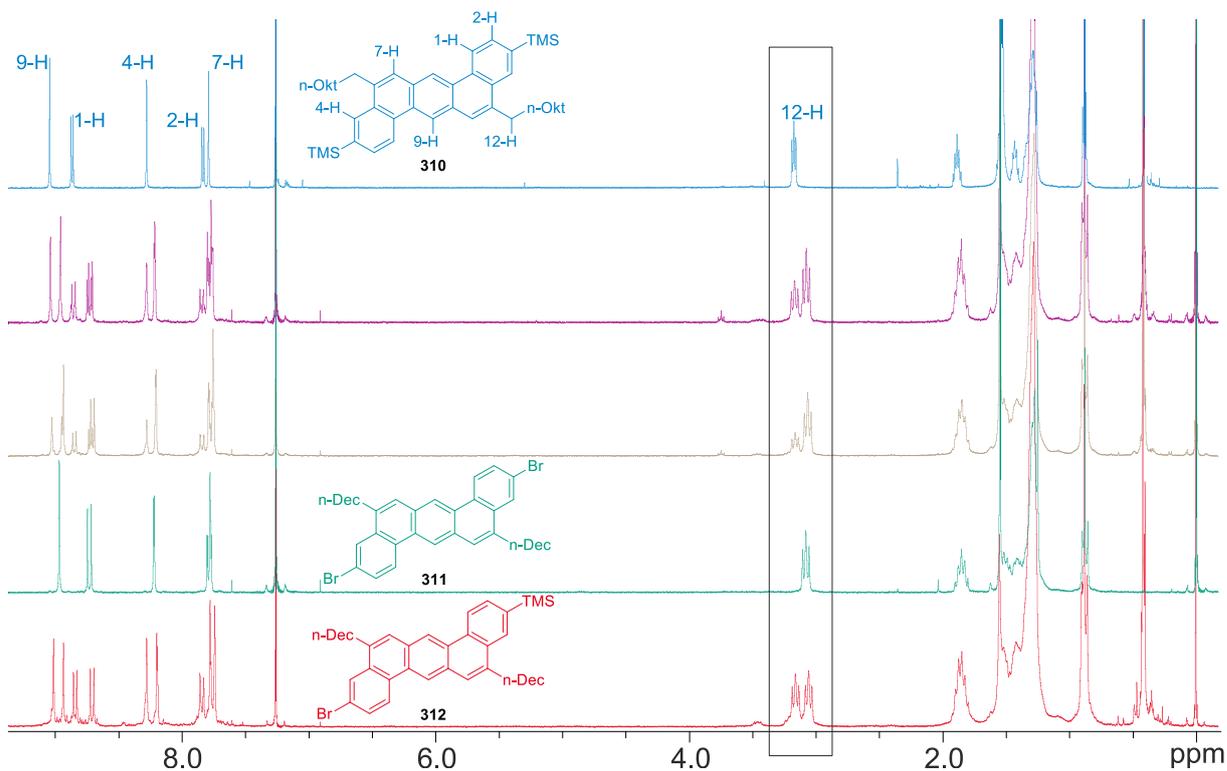
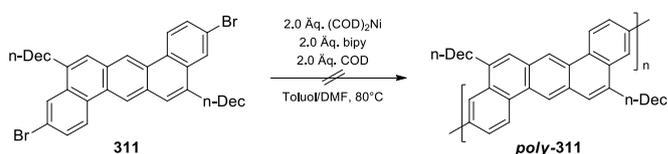


Abbildung 3.25: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung von **310** mit Brom; blau: **310**, violett: Gemisch nach erster Umsetzung, braun: Gemisch nach zweiter Umsetzung, grün: **311**, rot: **312** (nicht rein).

In Abbildung 3.25 sind vergleichend die ^1H -NMR-Spektren dargestellt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Dibromids **311** konnte keine eindeutige Zuordnung der ^1H -NMR

Signale erfolgen. Als eindeutiger Nachweis des Umsatzes der silylierten Verbindung **310** zum Dibromid **311** dienen die benzylichen Protonen 12-H der Verbindungen um ca. 3 ppm (durch den Rahmen hervorgehoben). Liegt das Dibromid **311** vor, so wird eine Hochfeldverschiebung des Triplets von 0.5 ppm beobachtet. Für das Monobromid **312** werden zwei Signale der nicht mehr chemisch äquivalenten benzylichen Protonen beobachtet (Abbildung 3.25 in rot). Neben diesem ist in grün das $^1\text{H-NMR}$ des isolierten sowie reinen Produkts **311** aufgetragen. Die erhaltenen Gemische nach der erstmaligen Umsetzung (violett) und der zweiten Umsetzung (braun) zeigen die Überlagerung der Signale der Reinsubstanzen. Nach der desilylierenden Bromierung von **310** zum Dibromid **311** werden anschließend Polymerisationen unternommen. Hierzu wird das bereits in Kapitel 3.1.5 erarbeitete Protokoll der Yamamoto-Polymerisation angewandt (Schema 3.68).

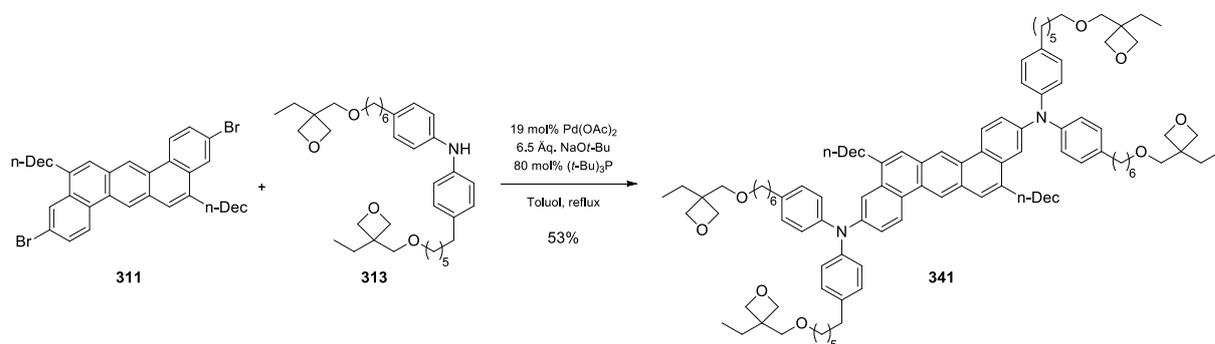


Schema 3.68: Versuch der Umsetzung des Dibromids **311** in einer Yamamoto-Polymerisation.

Es wird jedoch kein Polymer erhalten. Das durch Fällung in MeOH erhaltene Material ist lediglich reisoliertes Monomer **311** mit einer Ausbeute von 16%. Die GPC-Daten sowie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deuten nicht auf höhermolekulare Verbindungen hin. Problem der Synthese kann hierbei die geringe Löslichkeit des Edukts **311** oder das Ausfallen von Di-, Tri- bzw. Oligomeren während der Reaktion sein. Durch die Lichtempfindlichkeit des eingesetzten Präkatalysators $(\text{COD})_2\text{Ni}$ wird auf eine Beobachtung des Reaktionsgeschehens verzichtet und es kann eine Inhomogenität des Reaktionsgemischs während der Reaktionsdauer nicht ausgeschlossen werden.

Resümierend ist eine erfolgreiche Polymerisation des Monomers **311** unwahrscheinlich. Aus diesem Grund wird das Dibromid **311** zur Synthese eines neuartigen quervernetzbaaren Lochleiters **314** genutzt (Schema 3.69). Dieses reiht sich somit gut in den Gesamtkontext der Arbeit bezüglich Oxetane und quervernetzbarer Lochleiter ein. Im Gegensatz zu den in Kapitel 3.3 beschriebenen thermisch quervernetzbaaren Materialien bietet der Lochleiter **314** durch die über die Diphenylamine **313**^[263] eingeführten Oxetane die Möglichkeit einer säureinduzierten Vernetzung. Der Lochleiter **314** wird in der Buchwald-Hartwig-Kupplung mit einer Ausbeute von 53% erhalten. In Anbetracht der Labilität des eingesetzten Oxetans **313** aber auch des Produkts **314** kann dies als Erfolg gewertet werden. Die säulenchromatographische Aufreinigung ist trotz der säurelabilen Oxetane ohne weiteres

möglich. Die Charakterisierung der Quervernetzungseigenschaften des neuartigen Lochleiters **314** werden innerhalb dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.



Schema 3.69: Umsetzung von **311** mit dem Diphenylamin **312** zu dem hochfunktionalisierten Material **311**.

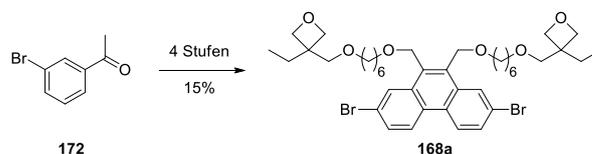
In diesem Teil der Arbeit wurden Synthesen zu 3,10-difunktionalisierten DBAs vorgestellt. Eine solche Funktionalisierung ermöglicht den Aufbau von PPP-artigen Materialien. Zudem wurde eine neue Cyclisierungsmethode für die Synthese Alkyl-substituierter DBAs etabliert. Schlussendlich war es möglich ein hochsubstituierten DBA-Lochleiter zu synthetisieren, welcher zudem die Möglichkeit der Quervernetzbarkeit mit sich bringt und in zukünftigen Arbeiten bezüglich seiner Eigenschaften untersucht werden kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von quervernetzbaaren, organischen Halbleitern. In vier Kapiteln (3.1 bis 3.4) wurden die Synthesen solcher Funktionsmaterialien, inklusive der Entwicklung neuer Synthesewege beschrieben. Nachfolgend werden in Kürze die Kernpunkte der einzelnen Ergebnisse zusammengefasst.

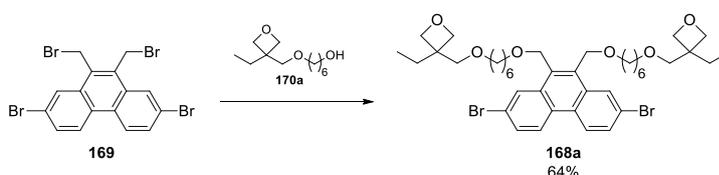
4.1 Synthese des quervernetzbaaren Phenanthrens **168a**

Das Ziel, welches sich aus dem BMBF-Projekt OLED-3D ergab, umfasste die Synthese quervernetzbarer Monomere, die sich in PPP-Materialien copolymerisieren lassen. In dieser Arbeit wurde dieses Ziel mit der vollständigen Synthese des Monomers **168a** erreicht (siehe Schema 4.1).



Schema 4.1: Synthese von **168a** über 4 Stufen.

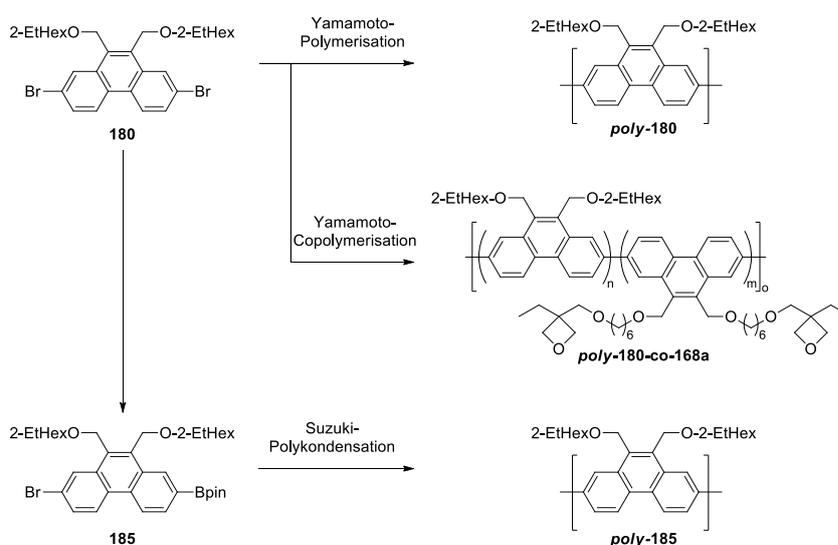
Die Synthese des Phenanthren-Monomers **168a** fußt auf den Ergebnissen der vorangegangenen Diplomarbeit.^[183] Somit war das Ziel zu Beginn der hier vorliegenden Arbeit, die Verbesserung der bisher erarbeiteten Methoden. Hierbei wurden auf den drei ersten Stufen deutliche Steigerungen bezüglich der Ausbeute und Einfachheit der verwendeten Methoden erzielt. Zudem gelang innerhalb dieser Arbeit die erfolgreiche Umsetzung der Zwischenstufe **169** mit dem Oxetan **170a** zum Zielmolekül **168a** (siehe Schema 4.2).



Schema 4.2: Umsetzung der Vorstufe **169** zum Monomer **168a**

In den Optimierungsstudien zur Umsetzung von **169** zu **168a** wurden interessante Beobachtungen bezüglich des Reaktionsverhaltens von *ortho*-bisbrommethylierten Aromaten wie **169** unter basischen Bedingungen gemacht. Untersuchungen zu diesem Thema sind in Kapitel 4.2 zusammengefasst.

Über den Rahmen des BMBF-Projektes hinaus wurden in dieser Arbeit Polymerisationsversuche unternommen. Hierzu wurde ein weiteres phenanthroides Monomer **180** synthetisiert, welches im Gegensatz zum erwähnten Monomer **168a** keine quervernetzbaaren Gruppen trägt. In den Polymerisationsversuchen wurde Monomer **180** diversen Bedingungen unterzogen (siehe Schema 4.3). **180** wurde ebenfalls in einer Copolymerisation mit **168a** umgesetzt. Die Ergebnisse der jeweiligen Ansätze deuten darauf, dass das gewählte System eines *ortho*-bisbenzylisch funktionalisierten Monomers, wie **168a** oder **180** für Umsetzungen unter basischen Bedingungen, wie die der gewählten Polymerisationsbedingungen, wenig geeignet sind. Es wurden zum Teil geringe Ausbeuten oder disperse Molmassenverteilungen erzielt.



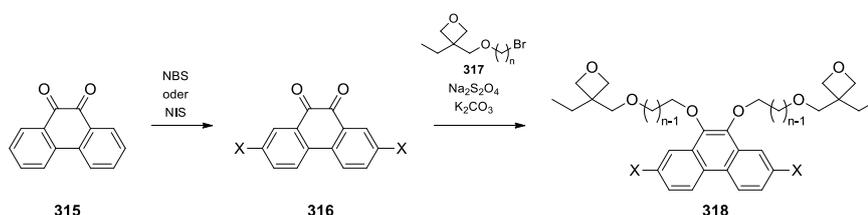
Schema 4.3: Zusammenfassung der Ergebnisse zu Polymerisationsexperimenten der Phenanthren-Monomere **168a**, **180** und **185**.

Der Mehrgewinn der in dieser Arbeit herausgearbeiteten Synthese, im Vergleich zu den in Kapitel 2.4.1 vorgestellten Synthesen phenanthroider Monomere, besteht in der Möglichkeit labile funktionelle Gruppen als Quervernetzer in der letzten Synthesestufe einzuführen, ohne, dass der Grundkörper durch starke Elektronendonatoren^[141, 146, 264] in der Lage seiner Molekülorbitale beeinflusst wird. Diese synthetische Flexibilität wird erkauft, durch eine Inkompatibilität des Monomere **168a** und **180** gegenüber basischen Reaktionsbedingungen,

welche essentiell für die gewählten Polymerisationen sind. Dieser Sachverhalt ließ sich im Vorfeld nicht abschätzen.

Somit ergeben sich aus den hier gewonnen Erkenntnissen folgende Aussichten für zukünftige Studien an solchen Systemen:

1. An Stelle der hier unternommenen Versuche sollte das Oxetan-funktionalisierte Monomer **168a** in Anlehnung an die Literatur^[129] mit ausgewählten Comonomeren polymerisiert werden. Dies erlaubt ein *fine-tuning* der Emitter-Eigenschaften sowie der Löslichkeiten der Polymerisate.
2. Wenn ein phenanthroides quervernetzbares Monomer benötigt und dieses lediglich in Verdünnung in einem Polymerisat eingesetzt wird, ergeben sich neue Möglichkeiten zur Synthese. Es könnte in Anlehnung an Tour^[141], Suranna^[140] oder Koeckelberghs^[264] ein Alkoxy-substituiertes Phenanthren **318** hergestellt werden (Schema 4.4). Dies ist in zwei Stufen ausgehend von dem Phenanthrenchinon **315** möglich. Hierbei gehen die Reaktionsbedingungen mit der Labilität des eingesetzten Oxetans **317** in der letzten Stufe konform.

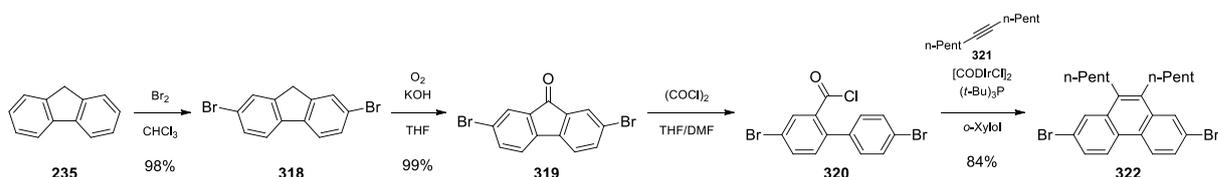


Schema 4.4: Mögliche Alternative zur Synthese quervernetzbarer Phenanthrenmonomere, X = Br, I.

3. Für ein Alkyl-substituiertes phenanthroides Monomer ergibt sich ebenfalls eine Alternative. Ende 2014 wurde von der Gruppe um Miura die Iridium-katalysierte Anellierung von Acetylenen an 2-Phenylbenzoylchloriden beschrieben.^[265] So ist eine Umsetzung des dibromierten Biphenyls **320** in guter Ausbeute unter Verwendung des internen Acetylens **321** zum Phenanthren **322** beschrieben (Schema 4.5). Vergleichbare Synthesen^[266-267] aus früheren Studien waren hier oft nicht vereinbar mit einer 4,4'-Dibrom-Substitution der benötigten Biphenyle wie **320**. Somit können in einem solchen Verfahren durch Verwendung angepasster, interner Acetylene wie **321** mit Hinblick auf die nötige Löslichkeit, entsprechende Monomere hergestellt werden. Ein weiteres Prozessieren von Monomeren wie **322** ist im Vergleich zu **180** ebenfalls aussichtsreicher. So ist bei **322** kein Bisbenzylether vorzufinden, welche in

genannter Nebenreaktion im basischen Milieu, bei beispielsweise einer Borylierung, abreagieren können.

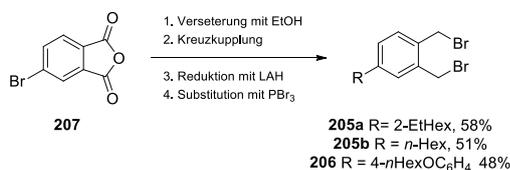
Die Synthese eines gemeinsamen Vorläufers **320** erfolgt nach Literatur^[268-269] in sehr guten Ausbeuten. Leider wird von Miura keine Ausbeute der Umsetzung zum Benzoylchlorid **320** genannt.



Schema 4.5: Literatursynthese des 2,7-Dibrom-9,10-dipentylphenanthrens **322**.

4.2 Untersuchungen zur Reaktionen von *ortho*-Bisbenzylbromiden

Ausschlaggebend für die angestellten Untersuchungen bezüglich der Reaktivitäten von *ortho*-Bisbenzylbromiden waren die Nebenreaktionen der nukleophilen Substitution am Tetrabromid **169** (vgl. Tabelle 3.3). An Stelle einer weiteren Untersuchung des Reaktionsgeschehens mit dem schwer löslichen und für die Synthese des quervernetzbaaren Monomers **168a** benötigten Phenanthrenderivats **169**, wurden hierfür neue Monomere synthetisiert (Schema 4.6). Dies gelang in vier Stufen mit Gesamtausbeuten von 48 bis 58%. Die Synthese wurde so gestaltet, dass sich durch Kreuzkupplung mit anderen metallorganischen Reagenzien eine Substanzbibliothek aufbauen ließ.



Schema 4.6: Vierstufige Synthese der Monomer **205** und **206**.

Die Reaktivität der Monomere **205** und **206** wurde in Analogie zu denen für die Gilch Polymerisation eingesetzten Verbindungen gesehen.^[188] In Übereinstimmung mit der Literatur^[192-198] wurde ein Reaktionsnetzwerk postuliert und mit Hilfe von Polymerisationsreaktionen und der Analyse der im Reaktionsgemisch anfallenden niedermolekularen Verbindungen, soweit es der Umfang der Arbeit zuließ, bestätigt.

Neben den hier gewonnen Erkenntnissen gibt es ebenfalls weitere Fragestellungen, die in zukünftigen Untersuchungen beantwortet werden müssen. Obwohl in dieser vorgestellten

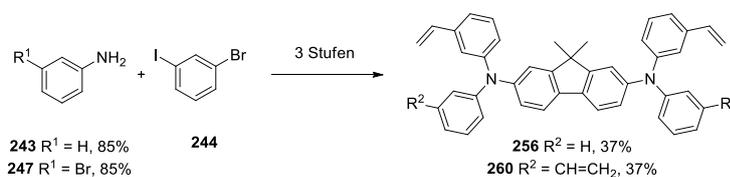
Untersuchung viele Indizien gesammelt wurden, ist der Mechanismus zur Polymerisation von *ortho*-Bisbenzylbromiden unter Photo-Gilch-Bedingungen nicht geklärt. So wurde z.B. das Vorliegen zweier parallel durchlaufener Prozessen diskutiert.

Für zukünftige Studien ergeben sich folgende Aufgaben:

- Polymeranaloge Umsetzung in Abbau-Reaktionen zur Klärung der chemischen Struktur der Polymerproben z.B. Ozonolyse.
- Weiterführende Analyse der niedermolekularen Fraktionen.
- Untersuchung der elektronischen Eigenschaften erhaltener Polymere.

4.3 Synthese der thermisch quervernetzbaaren Lochleiter **256** und **260**

Ziel dieser Studie war die Etablierung neuer synthetischer Methoden zum schnelleren und flexibleren Zugang zu thermisch quervernetzbaaren Lochleitern, deren Quervernetzbarkeit auf Styryl-Substituenten beruht. Hierzu sollte moderne Kreuzkupplungschemie im Gegensatz zur bekannten Vilsmeier-Wittig-Route (siehe Schema 3.28) zum Einsatz kommen.



Schema 4.7: Synthese der thermisch quervernetzbaaren Lochleiter **256** und **260** ausgehend von Anilin **243**.

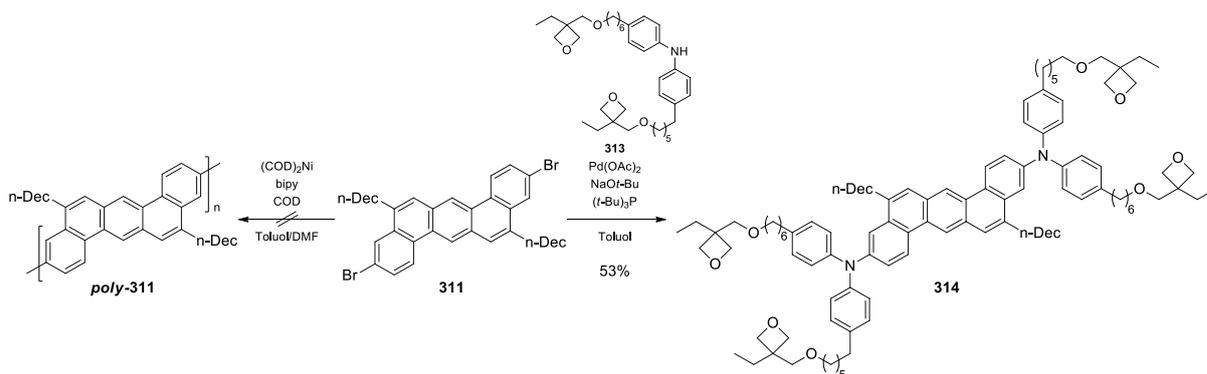
Wie aus Schema 4.7 hervorgeht, wurden die Lochleiter **256** und **260** in drei Stufen ausgehend von den Anilinen **243** bzw. **247** hergestellt.

Hervorzuheben ist die Etablierung der Suzuki-Kupplung zur Einführung einer Vinyl-Gruppe an Anilinen, ausgehend von den Ergebnissen von Molander.^[213] Mit dem generellen *set-up* der Reaktionssequenz in der Hand können für zukünftige Untersuchungen eine Vielzahl von Verbindungen hergestellt werden. Hierbei sollten zunächst die Kettenlängen der Alkyl-Substituenten variiert werden. Dies erlaubt eine Anpassung der Löslichkeiten, Filmbildungseigenschaften sowie auch der Glasübergangstemperaturen. Dies ist essentiell in der Verbesserung der Performance von Bauteilen gegenüber thermischem Stress.^[34, 45, 48, 270-272] Ebenso können auf der Seite der eingesetzten Diphenylamine funktionelle Gruppen eingeführt werden, die Glasübergangstemperaturen sowie die Lagen der Molekülorbitale beeinflussen. Ein genaues Abstimmen der Energieniveaus der einzelnen OLED-Schichten aufeinander ist ebenfalls ausschlaggebend für eine hohe Effizienz.^[14, 43] Mit der vorliegenden

Synthese können solche Untersuchungen mit den etablierten Reaktionsparametern zeiteffizient durchgeführt werden.

4.4 Synthese von Dibenzo[*a,h*]anthracen-artigen Halbleitern

Neben Studien an Lochleitermaterialien, mechanistischen Untersuchungen sowie der Synthese von Phenanthrenen wurde in dieser Arbeit die Synthese von Dibenzoanthracenen mit dem Ziel PPP-Materialien zu erzeugen angestrebt. Nach der Monomersynthese wurde ein Polymerisationsversuch unternommen. Dieser verlief jedoch aufgrund der unerwartet geringen Löslichkeit des Monomers **311** erfolglos. Diese zeichnete sich bereits in der Monomersynthese von **311** ab. Als Erfolg dieses Teilprojekts bleibt die Synthese des quervernetzbaaren Lochleiters **314** festzuhalten (siehe Schema 4.8). Dieser ist zugänglich aus dem Monomer **311** und zeichnet sich im Gegensatz zu den in Kapitel 3.3 beschriebenen Lochleitern durch eine Oxetan-Funktionalisierung aus. Ein chemisch quervernetzbarer Lochleiter auf Basis von DBAs ist in der Literatur noch nicht beschrieben.



Schema 4.8: Versuche der Umsetzung von **311** zu funktionellen Materialien.

Neben der erfolgreichen Synthese von **314** wurden umfangreichen Studien zum Aufbau von DBAs durchgeführt. Trotz den ernüchternden Ergebnissen, aufgrund derer sich das ursprüngliche Synthesziel nicht realisiert wurde, konnten dennoch interessante Eigenschaften der bearbeiteten Verbindung analysiert werden. So wurden intensive Studien zu Sonogashira-Kupplungen, Substitutionen mit Acetylenen und Cyclisierungsexperimente durchgeführt. Somit kann für zukünftige Studien die Untersuchung der Eigenschaften des erfolgreich synthetisierten Lochleiters **311** formuliert werden. Eine Verwendung des Monomers **311** zum Erhalt von PPP-artigen Materialien ist aufgrund der geringen Löslichkeit jedoch nicht zielführend. Um solche, als interessante blau-Emitter geltenden Systeme zu untersuchen,



sollte für DBAs ein neuer Zugang gesucht werden, welcher eine flexible Synthese auch in Hinsicht auf quervernetzbare Seitenketten zulässt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmethoden und Analysegeräte

Dünnschichtchromatographie

Die qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf DC-Kunststofffolien mit Kieselgel Polygram® SIL G/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel. Die Substanzen wurden durch Bestrahlen mit UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm sichtbar gemacht, mit 1 gew%iger KMnO₄-Lösung entwickelt und mit einem Heißluftfön fixiert.

Flash-Säulenchromatographie

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 14-25 µm) der Firma Merck verwendet. Die Trennungen wurden bei RT und bei einem Druck von 2 bis 3 bar durchgeführt. Vor der chromatographischen Trennung wurde das Kieselgel durch Spülen in der Reihenfolge MeOH, EE und PE konditioniert. Die Substanzen wurden entweder in einem Lösungsmittel nach Wahl oder als sogenannter *dry-load* aufgetragen. Hierbei wurden die Substanzen als Lösungen in DCM mit Kieselgel 60 (Korngröße 40 - 63 µm) versetzt und durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum auf diesem adsorbiert. Die Adsorbate wurden anschließend ein Mal in PE suspendiert und erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und getrocknet.

Für das Filtrieren über Fritten wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40 - 63 µm) verwendet. Es erfolgte die identische Konditionierung wie oben beschrieben.

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern ARX 300, DRX 300 und DRX 500 der Firma Bruker Biospin GmbH aufgenommen. Die jeweilige Messfrequenz und das verwendete Lösungsmittel sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu dem verwendeten Lösungsmittel angegeben [CDCl₃: (¹H) = 7.26 ppm, (¹³C) = 77.00 ppm; DMSO-d₆: (¹H) = 2.50 ppm, (¹³C) = 39.43 ppm; C₆D₆: ¹H = 7.16 ppm, ¹³C = 128.06 ppm; (Cl₂DC)₂: (¹H) = 6.00 ppm, (¹³C) = 73.78 ppm].

Zur Bezeichnung der Multiplizitäten der Protonen-Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multipllett). Pseudomultiplizitäten werden in Anführungszeichen gesetzt. Breite Signale werden mit dem

Kürzel b gekennzeichnet. Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgt zu den gezeigten Atomnummerierungen. Kann keine Zuordnung getroffen werden, werden Kohlenstoffe gemäß der Anzahl ihrer H-Bindungspartner als C-H_x oder C_q aufgelistet.

UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren wurden mit einem Spektrometer UV-2401PC der Firma Shimadzu aufgenommen. Als Lösungsmittel und Referenz wurde Cyclohexan der Reinheit 99.8% für die HPLC verwendet.

Massenspektrometrie

ESI-MS-Spektren wurden mit einem Esquire LC Massenspektrometer der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, EI-MS-Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste MS-Spektren mit einem GCQ GC-MS-System der Firma Finnigan aufgenommen. Die detektierten Ionenmassen m/z werden in u, die relativen Intensitäten in % bezüglich des intensivsten Signals angegeben.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

HPLC-Pumpe der Firma Jasco, zwei Säulen MZGel Sdplus 10E3Å und 10E5Å der Firma MZ-Analysetechnik mit Ausschlussgrenzen von 70 000 und 4 000 000 im Ofen (30°C), üblicherweise 1 mg Polymer in 0.2 ml THF (1 Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interner Standard). Fluss 1.0 ml/min (Druck: 35-38 bar), UV975-Detektor der Firma Jasco: 254 nm für PS.

Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte (M_n und M_w) sowie der Polydispersität (PDI) erfolgte anhand von GPC-Untersuchungen (Kalibrierung mit PS-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Auswertungsprogramm: Borwin, Version 1.50, Build 12).

Elementaranalysen

Die angegebenen Elementaranalysen wurden mit Hilfe eines Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte der synthetisierten Substanzen wurden mit einem SG2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

Photochemie

Photochemische Synthesen wurden in einem Laborreaktorsystem LRS-4 der Firma UV-Consulting durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte über die Quecksilberdampf-

Mitteldruck-Strahlenquelle TQ 718 durch Borosilicat-Glas oder Quarzglas bei verschiedenen Leistungen.

Schlenkbedingungen

Apparaturen für Reaktionen unter Schlenkbedingungen wurden vor Beginn der Reaktion mit einem Bunsenbrenner unter Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon gespült. Das Prozedere wurde drei Mal wiederholt. Als Schutzgas kam Argon der Reinheit 4.8 zum Einsatz, welches durch Leiten über Schüttungen bzw. durch Flüssigkeiten in der Reihenfolge Cu₂O, Blaugel, Molsieb 4Å, konz. H₂SO₄, Phosphorpentoxid mit Indikator Sicapent® und KOH zusätzlich von Wasser und Sauerstoff befreit wurde. Für Reaktionen, welche in entgasten Lösungsmitteln durchgeführt wurden, wurde die *freeze-pump-thaw*-Technik^[273] zum Entgasen angewandt. Größere Ansätze wurden durch 20-minütiges Durchleiten von Argon entgast.

Edukte und Reagenzien

Falls nicht anders erwähnt werden Edukte und Reagenzien direkt von den verschiedenen Anbietern (Acros Organics, Sigma-Aldrich-Fluka, Merck, Grüssing, Iris Biotech, Maybridge) in gekauftem Zustand ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

K₂CO₃ wird im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. TiCl₄ wird 12 h über Kupfer-Spänen gerührt um anschließend unter Argon destilliert zu werden. Aniline werden über SnCl₂ und KOH (gegebenenfalls im Vakuum) destilliert und über 4 Å Molsieb aufbewahrt.

LiBr zur Herstellung von Maßlösungen in THF wird unter Argon in tarierte Schlenkcolben nach besten Möglichkeiten abgewogen. Durch Versetzen mit abs. Toluol, dessen Destillation bis zur Trockene unter Vakuum sowie die Trocknung des Rückstands liefern nach Auswaage des Schlenkcolbens eine definierte Menge an trockenem LiBr. Dieses wird mit der gewünschten Menge an abs. THF versetzt. TMEDA wird über KOH refluxiert und anschließend unter Argonatmosphäre auf 4 Å Molekular-Sieb destilliert. DBU wird von KOH im Vakuum abdestilliert und anschließend unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Neopentylglycol wird vor Einsatz durch Versetzen mit abs. Toluol und dessen anschließende Destillation von Wasserrückständen befreit.

Lösungsmittel

Für den Einsatz von Lösungsmittel in wasserempfindlichen Reaktionen werden diese nach Standardverfahren getrocknet.^[273] Et₂O, THF, 1,4-Dioxan und Toluol wurden vor Gebrauch frisch über Natrium/Benzophenon unter Argon destilliert. Et₃N, DCM, CHCl₃, CCl₄ und DCE wurden frisch über CaH₂ unter Argon destilliert und gegebenenfalls über 4 Å Molekular-Sieb

unter Argonatmosphäre gelagert. Ethanol wurde über Magnesium unter Argonatmosphäre destilliert. Für die photochemischen Experimente wurde technisches Cyclohexan frisch über CaH_2 abdestilliert. DMI sowie NMP werden über Nacht bei 120°C über CaH_2 gerührt und anschließend im Vakuum destilliert. Beide Lösungsmittel werden zum längeren Gebrauch unter Argon und über 4 \AA Molekular Sieb gelagert. *i*- Pr_2NH wird von NaOH abdestilliert und unter Argonatmosphäre und über 4 \AA Molekular Sieb gelagert. Zur Verwendung von abs. DMF wird käuflich erworbenes Lösungsmittel verwendet. Bevorzugt wird dieses über Molekularsieb gelagert.

5.2 Synthesen von Ausgangsmaterialien und Reagenzien

Folgende Chemikalien werden nach Literaturvorschrift hergestellt. Es erfolgt ein Abgleich mit den literaturbekannten analytischen Daten: 3,3-Di(chlormethyl)butanol, 3-Chloromethyl-3-ethyloxetan und 3-Ethyl-3-(6-hydroxyhexyl)oxymethyloxetan^[180-182], 2,7-Diodfluoren^[217], 2,7-Diod-9,9-dimethylfluoren^[218], Kalium Vinyl-trifluorborat^[214], 4-*n*-Hexoxybrombenzol^[207], 4-*n*-Hexoxyphenylboronsäure^[208], PEPPSI-IPrTM^[206], 1,4 Dibrom-2,5-diiodobenzol^[274], 4-TMS-Brombenzol^[240], 4-TMS-Phenylboronsäure^[240], 4,7-Dibrom-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol^[275], Essigsäureameisensäureanhydrid^[276], 1,3,5-Tri-*t*-butylbenzol und 1-Brom-3,5-di-*t*-butylbenzol^[277].

5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.3.1 Buchwald-Hartwig-Kupplungen von Anilinen mit iodierten Aromaten zu Diphenylaminen (AAV 1)

Unter Argonatmosphäre werden 0.5 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 0.75 mol% DPEPhos für Anilin bzw. 3.5 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 4.5 mol% DPEPhos für bromierte Aniline in 1 ml/mmol_{Anilin} in entgastem abs. Toluol gelöst. Die Lösung wird anschließend mit 1.0 Äq. Anilin sowie mit 1.0 Äq.) iodiertem Benzol versetzt und die erhaltene Lösung für 1 h bei RT gerührt. Anschließend werden im Argongegenstrom 1.4 Äq. $\text{NaO}t\text{-Bu}$ zugegeben und die sich schnell Richtung schwarz verfärbende Lösung in einem 130°C warmen Ölbad zum Rückfluss erhitzt. Bereits nach 5 min sollte das Gemisch deutlich heller werden und sich ein farbloser Festkörper abscheiden. Die Reaktionsverfolgung erfolgt via Dünnschichtchromatographie.

Nach Abkühlen auf RT wird mit wenig DCM verdünnt und über Kieselgel filtriert. Es wird mit ausreichend DCM nachgespült und anschließend das Filtrat im Vakuum vom

Lösungsmittel befreit. Die erhaltenen Rohprodukte werden über Kugelrohrdestillation und Säulenchromatographie aufgereinigt.

5.3.2 Substitutionen von Benzylalkoholen mit PBr_3 zu Benzylbromiden (AAV 2)

In Modifikation der Literaturvorschrift^[278] wird 1 Äq. Bisbenzylalkohol unter Argonatmosphäre in 5 mL/mmol abs. DCM gelöst. Anschließend werden 3.5 bis 4.0 Äq. einer 1 M Stammlösung von PBr_3 in DCM unter Eiskühlung langsam zugegeben. Die Reaktionen werden dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständigem Umsatz der Edukte wird nach Abkühlen mit der dreifachen Menge an PE verdünnt und sehr langsam auf eine mit einer Kieselgelschicht befüllte Glasfritte gegeben. Hierbei erwärmt sich das Gemisch. Es wird anschließend mit PE/DCM = 7:3 eluiert. Anschließend wird nach Entfernen des Lösungsmittels in der Regel reines Produkt erhalten.

5.3.3 Reduktion von Estern mit LAH in THF (AAV 3)

Es werden 4.3 Äq. LAH in 3.2 mL/mmol_{Ester} abs. THF suspendiert und gegen eine Eisbad-Kühlung langsam mit einer Lösung von 1.0 Äq. Ester in 0.9 mL/mmol_{Ester} abs. THF versetzt. Anschließend wird zum vollständigen Umsatz unter Rückfluss gerührt. Es wird erneut mittels Eisbad gekühlt, um der Mischung langsam ein Gemisch von 0.16 mL/mmol_{Ester} H_2O und 0.16 mL/mmol_{Ester} THF zuzuführen. Es werden zudem 0.16 mL/mmol_{Ester} einer 15%igen KOH-Lösung zugeführt und das Gemisch für 1 h zum Rückfluss zu erhitzen. Nach heißer Filtration wird der Filterkuchen mit ausreichend THF gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wird über Kieselgel in einer Fritte oder säulenchromatographisch eluiert.

5.3.4 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-Zn-Organyl-C}(\text{sp}^2)\text{-Br-Negishi-Kupplung mit PEPPSI-IPr}^{\text{TM}}$ (AAV 4)

In Anlehnung an die Literaturvorschriften^[206, 279] werden zunächst zur Herstellung des Zink-Organyls 2.4 Äq. Zn-Staub und 0.05 Äq. Iod in 1.5 mL/mmol_{Arylbromid} abs. DMI unter Rühren unter Argon-Atmosphäre bis zum Entfärben erhitzt. Anschließend werden rasch 1.6 Äq. Alkylbromid hinzugegeben. Das inhomogene Gemisch wird anschließend über Nacht bei 110°C gerührt und anschließend zur Verwendung bei RT für 2 h ruhen gelassen. Die überstehende trübe Suspension wird entnommen und die Aufnahme von überschüssigem elementarem Zink vermieden.

Es werden 1.0 Äq. Arylbromid unter Argon in 3.2 mL/mmol_{Arylbromid} sowie 3 mol% PEPPSI IPrTM einer 1 M Lösung von LiBr in abs. THF gelöst. Anschließend wird

tropfenweise die Zink-Organyl-Suspension zur Lösung zugefügt. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch langsam und stetig gen schwarz. Die entstehende Reaktionswärme wird nicht durch ein Eisbad abgeführt. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt.

Nach vollständigem Umsatz wird das Gemisch mit 22 mL/mmol_{Arylbromid} Et₂O sowie mit 18 mL/mmol_{Arylbromid} einer ges. Na₂EDTA-Lösung versetzt. Nach Waschen und Separation der Phasen wird die organische Phase mit 18 mL/mmol_{Arylbromid} einer 0.2 N Na₃EDTA-Lösung, mit 18 mL/mmol_{Arylbromid} H₂O sowie mit 18 mL/mmol_{Arylbromid} einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na₂SO₄, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

5.3.5 Yamamoto-Polymerisation von dihalogenierten Aromaten (AAV 5)

Die Reaktion kann entweder in einem Gemisch aus DMF und Toluol oder in THF durchgeführt werden.

Es werden 2.0 Äq. (COD)₂Ni, 2.0 Äq. 2,2'-Bipyridin sowie 2.0 Äq. COD in 40 mL/mmol_{Dihalogenid} abs. DMF oder in 25 mL/mmol_{Dihalogenid} entgastem abs. THF 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird mit 170 mL/mmol_{Dihalogenid} Toluol oder 100 mL/mmol_{Dihalogenid} THF verdünnt und 1.0 Äq des Dihalogenids zugegeben. Die Reaktion wird für mindestens 4 d bei einer Ölbadtemperatur von 80°C fortgeführt. Durch Zugabe von 0.06 Äq. 3,5-Di-*t*-Butylbrombenzol und ein weiteres Rühren von 1 d wird die Reaktion abgebrochen. Durch Tropfen in eine Mischung aus konz. HCl/MeOH 1:9 wird das Polymer gefällt. Nach Zentrifugieren wird erneut in MeOH gefällt, um anschließend nach Zentrifugieren lyophilisiert zu werden.

Im Falle säurelabiler Monomere wird statt der sauren Fällung eine dreimalige Extraktion nach Verdünnen mit CHCl₃ mit einer ges. Na₂EDTA-Lösung und anschließender Fällung in MeOH aufgearbeitet.

5.3.6 Polymerisationen von *ortho*-Bisbenzylbromiden (AAV 6)

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[191, 209] wird 1.0 Äq. des *ortho*-Bisbrommethylierten Aromaten in 100 mL/mmol_{Bisbenzylbromid} entgastem abs. THF gelöst und mittels EtOH-Trockeneis oder einem Kryostaten auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht. Anschließend wird eine Quecksilbermitteldruckdampflampe mit einem Quarzglaskühlrohr in ca. 10 cm Abstand zur Reaktionslösung positioniert und mit der entsprechenden Leistung betrieben. Schließlich gibt man 4.0 Äq. einer 1.6 M Lösung KO-*t*-Bu in abs. THF in einer

Portion über eine Spritze hinzu und rührt für 2 h und 30 min oder bis zum Erreichen der Zieltemperatur unter Bestrahlung. Es wird langsam auf 500 mL/mmol_{Bisbenzylbromid} MeOH geträufelt und der erhaltene Festkörper zentrifugiert und lyophilisiert.

5.3.7 *Endo-Dig*-Cycloisomerisierungen von 2-alkinyl-substituierten Biphenylen

In Anlehnung an die Literatur^[159, 235] werden 1.0 Äq. des Acetylens sowie 5 mol% PtCl₂ unter Argonatmosphäre vorgelegt. Bei Versuchen unter Verwendung von Liganden werden 5 mol% des entsprechenden Liganden eingesetzt. Anschließend wird mit 5 mL/mmol_{Acetylen} abs. Toluol versetzt und im Ölbad auf 80°C erhitzt. Nach entsprechender Reaktionszeit wird mit H₂O versetzt, die Phasen separiert und nach Trocknung der organischen Phase über Na₂SO₄ das Lösungsmittel entfernt.

5.4 Synthesen zu Phenanthren-basierten Monomeren in PPP Strukturen

5.4.1 Synthese von 2,3-Bis(3,3'-Dibromphenyl)but-2-en

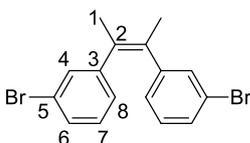
Die im Trockenschrank bei 120°C gelagerte Apparatur wird zusammengebaut, zwei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Anschließend werden durch eine Doppelkanüle 1.5 L abs. THF überführt, welches anschließend durch 20 minütiges Durchleiten von Argon entgast wird. Man kühlt mittels Eisbad auf 0°C ab und gibt über eine Spritze in Portionen 31.7 mL (289 mmol, 0.77 Äq.) frisch destilliertes TiCl₄ zu. Anschließend erfolgt eine portionsweise Zugabe von 49.1 g (750 mmol, 2 Äq.) Zn, woraufhin sich das Reaktionsgemisch auf 7°C erwärmt und weiter für 2 h zum Rückfluss erhitzt wird. Nach erneutem Abkühlen erfolgt die Zugabe von 49.8 mL (375 mmol, 1 Äq.) 3-Bromacetophenon über eine Spritze, woraufhin für 6 h und 40 min zum Rückfluss erhitzt wird. Das Reaktionsgeschehen wird per DC verfolgt.

Nach kurzem Abkühlen wird die Reaktion durch Zugabe einer Lösung von 120 g K₂CO₃ in 100 mL H₂O beendet. Der Rückflusskühler wird durch einen Claisenaufsatz mit Liebigkühler ersetzt und das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend wird der verbleibende Feststoff für 2 h im Hochvakuum bei 90°C getrocknet. Der trockene Festkörper wird durch eine Soxhlet-Extraktion mit PE extrahiert. Nach 66 h wird das Extraktionsmittel im Vakuum auf ca. 125 mL eingengt und das Produkt bei -27°C ausgefällt. Es können 43.7 g eines farblosen Festkörpers isoliert werden (*Z/E* = 8.43:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels der Mutterlauge im Vakuum können weitere 14.3 g des Produkts isoliert werden (*Z/E* = 1.12:1). Durch erneutes Kristallisieren aus PE kann das Verhältnis von *Z* zu *E* gesteigert werden.

EI-MS m/z (%): 366 (100, [C₁₆H₁₄Br₂]⁺), 285 (10, [C₁₆H₁₄Br]⁺), 270 (40, [C₁₅H₁₁Br]⁺), 206 (81, [C₁₆H₁₄]⁺), 77 (88, [C₆H₅]⁺).

HR-EI-MS: C₁₆H₁₄Br₂ ber.: 363.9462
gef.: 363.94496

(*Z*)-2,3-Di(3-Bromphenyl)but-2-en:



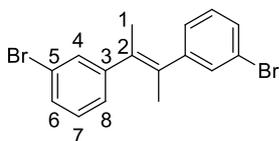
R_f = 0.29 (PE).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K) δ = 2.312 (s, 1-H₆), 6.816 (ddd, 8-H₂), 6.943 ('t', 7-H₂), 7.156 ('t', 4-H₂), 7.187 (ddd, 6-H₂) ppm.

⁴J_{4,6} = 2.0 Hz, ⁴J_{4,8} = 1.6 Hz, ³J_{6,7} = 7.9 Hz, ⁴J_{6,8} = 1.1 Hz, ³J_{7,8} = 7.7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K) δ = 21.27 (1-C), 121.79 (5-C), 127.91 (8-C), 128.97 (6-C), 129.22 (7-C), 131.84 (4-C), 132.76 (2-C), 146.19 (3-C) ppm.

(*E*)-2,3-Di(3-Bromphenyl)but-2-en:



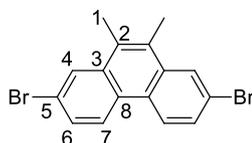
R_f = 0.33 (PE).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ = 1.849 (s, 1-H₆), 7.171 ('dt', 8-H₂), 7.248 ('t', 7-H₂), 7.384 - 7.423 (m, 4-H₂ und 6-H₄) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ = 22.35 (1-C), 122.31 (5-C), 126.84 (8-C), 129.54 (6-C), 129.86 (7-C), 131.15 (4-C), 137.95 (2-C), 145.69 (3-C) ppm.

5.4.2 Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-dimethylphenanthren

Es werden 18.3 g (50 mmol, 1.0 Äq.) 2,3-Bis(3'-Bromphenyl)-but-2-en in 2.35 L abs. DCM gelöst und unter Rühren mittels Eis/Kochsalz/H₂O-Bad auf 0°C abgekühlt. Daraufhin werden in einer Portion 37 g (225 mmol, 4.5 Äq.) FeCl₃ hinzugefügt und die entstandene schwarze Suspension bei konstanter Temperatur für 3 h gerührt. Das Gemisch wird anschließend schnell auf 1.5 L 2 N HCl gegossen. Das zweiphasige Gemisch wird im Schotten-Baumann-Reaktor 30 min gerührt. Nach Separation der Phasen wird die organische Phase erneut mit 1.5 L 2 N HCl sowie mit 500 mL einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die erhaltene organische Phase wird mit 30 g SiO₂ versetzt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene braune Pulver wird über eine Twisselmann-Extraktion mit 300 mL MeOH für 7 d extrahiert. Nach Abkühlen des Vorlagekolbens wird die erhaltene Suspension filtriert und der Festkörper mit MeOH gewaschen, um 7.76 g eines hellbraunen Festkörpers zu erhalten. Dieser wird zwei Mal in je 160 mL AcOH aufgekocht und nach Abkühlen filtriert. Man erhält 3.91 g eines GC-reinen hellbraunen Festkörpers. Die vereinigten Mutterlaugen werden in 100 mL AcOH aufgekocht, um die erhaltene Suspension nach Erkalten zu filtrieren. Die getrockneten 3.52 g werden in 9 mL Dichlorbenzol umkristallisiert, um 1.095 g eines leicht verunreinigten orange-farbenen Festkörpers zu erhalten. In Summe werden 5.01 g (13.8 mmol, 28%) des Produkts isoliert.



$R_f = 0.70$ (PE/Et₂O = 3:1).

$mp = 224^\circ\text{C}$

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, 300 K) $\delta = 2.047$ (s, 1-H₆), 7.499 (dd, 6-H₂), 7.905 (d, 7-H₂), 8.114 (d, 4-H₂) ppm.

⁴J_{4,6} = 2.0 Hz, ³J_{6,7} = 8.8 Hz.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz, 300 K) $\delta = 15.57$ (1-C), 121.76 (5-C), 124.97 (7-C), 127.67 (4-C), 128.36 (C_q), 129.02 (6-C), 130.02 (C_q), 134.13 (C_q) ppm.

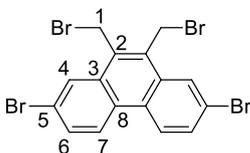
EI-MS m/z (%): 364 (1, [C₁₆H₁₂Br₂]⁺), 191 (21, [C₁₅H₁₁]⁺), 181 (100, [C₁₄H₁₂]⁺), 103 (18, [C₂Br]⁺),

HR-EI-MS: C₁₆H₁₂Br₂ ber.: 361.9305
gef.: 361.92791

C₁₆H₁₂Br₂ (364.074) ber.: C 52.78 H 3.32 N 0.00
gef.: C 52.76 H 3.323 N 0.00

5.4.3 Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis(brommethyl)phenanthren

Es werden 3.92 g (10.8 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Dibrom-9,10-dimethylphenanthren sowie 3.83 g (21.5 mmol, 2.0 Äq.) NBS und 1 Spatel AIBN unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und über eine Doppelkanüle mit 500 mL abs. CCl₄ versetzt. Unter Rühren wird für 18 h zum Rückfluss erhitzt und daraufhin dem Gemisch weitere 277 mg (1.56 mmol, 0.14 Äq.) NBS und AIBN zuzuführen. Nach weiteren 4 h Erhitzen zum Rückfluss wird zunächst auf RT abgekühlt, um anschließend das Lösungsmittel im Vakuum zu entfernen. Der gelbe Festkörper wird mit 500 mL H₂O versetzt und für 20 min im Ultraschallbad behandelt. Man filtriert und wäscht den Festkörper mit viel H₂O sowie mit 200 mL MeOH nach. Es werden 5.41 g (10.4 mmol, 96%) des Produkts erhalten. Um dieses weiter aufzureinigen wird aus zwei Mal aus Dichlorbenzol umkristallisiert, um 3.96 g (7.58 mmol, 70%) Produkt zu erhalten.



$R_f = 0.55$ (PE/Et₂O = 3:1).

$mp = 286.5^\circ\text{C} - 287^\circ\text{C}$

¹H-NMR (TCE-d₂, 500 MHz, 353 K) $\delta = 4.983$ (s, 1-H₄), 7.770 (dd, 6-H₂), 8.290 (d, 4-H₂), 8.454 (d, 7-H₂) ppm.

⁴J_{4,6} = 1.9 Hz, ³J_{6,7} = 8.8 Hz.

¹³C-NMR (TCE-d₂, 125 MHz, 353 K) $\delta = 25.83$ (1-C), 122.62 (5-C), 125.06 (7-C), 127.70 (4-C), 129.58 (C_q), 131.16 (C_q), 131.52 (6-C), 132.15 (C_q) ppm.

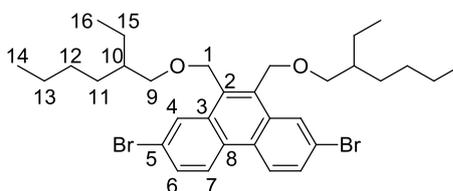
EI-MS m/z (%): 518 (2, [C₁₆H₁₀Br₄]⁺), 439 (15, [C₁₆H₁₀Br₃]⁺), 360 (45, [C₁₆H₁₀Br₃]⁺), 202 (66, [C₁₆H₁₀]⁺), 101 (42, [C₈H₅]⁺).

HR-EI-MS: C₁₆H₁₀Br₄ ber.: 517.7515

gef.: 517.75251

5.4.4 Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren

Es werden 2.02 g (3.87 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Dibrom-9,10-bisbrommethylphenanthren in 140 mL (116 g, 890 mmol, 230 Äq.) 2-Ethylhexanol vorgelegt und bei 50 mbar auf 120°C erhitzt. Nach 6 d wird der Rückflusskühler der Apparatur gegen ein Claisenkühler getauscht und das überschüssige 2-Ethylhexanol im Vakuum abdestilliert. Es werden 3.016 g eines öligen Rohprodukts erhalten. Dieses wird mehrere Male über eine *flash*-Säulenchromatographie mit PE/Et₂O aufgereinigt, bis eine zufriedenstellende Reinheit erreicht wird. Nach einer Säulenchromatographie werden 1.95 g (3.14 mmol, 81%) eines farblosen Öls erhalten.



$R_f = 0.04$ (PE), 0.25 (PE/Et₂O = 99 :1), 0.76 (PE/Et₂O = 8:2).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.83$ – 0.90 (m, 14 & 16-H₁₂), 1.20 – 1.46 (m, 11-13 & 15-H₁₆), 1.52 – 1.60 (m, 10-H₂), 3.536 (d, 9-H₄) 4.982 (s, 1-H₄), 7.721 (dd, 6-H₂), 8.411 (d, 4-H₂), 8.455 (d, 7-H₂) ppm.

$^4J_{4,6} = 2.0$ Hz, $^3J_{6,7} = 8.9$ Hz, $^3J_{9,10} = 5.5$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 11.07$ & 14.09 (14 & 16-C), 23.09 , 23.86 , 29.11 & 30.60 (11-13 & 15-C), 39.80 (10-C), 66.37 (1-C), 73.57 (9-C), 121.54 (5-C), 124.22 (7-C), 128.83 (4-C), 129.02 (C_q), 130.11 (6-C), 132.29 (C_q), 132.70 (C_q) ppm.

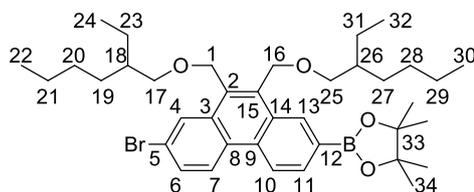
EI-MS m/z (%): 620 (<1, [C₃₂H₃₃O₂Br₂]⁺), 490 (38, [C₂₄H₂₆OBr₂]⁺), 378 (100, [C₁₆H₁₀OBr₂]⁺), 71 (35, [C₅H₁₁]⁺), 57 (53, [C₄H₉]⁺).

HR-EI-MS: C₂₄H₂₆OBr₂ (Fragmentation) ber.: 488.035

gef.: 488.03203

5.4.5 Synthese von 2-Brom-7-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren

Es werden 411 mg (0.66 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Dibrom-9,10-bis(2-ethylhexoxymethyl)phenanthren sowie 310 μ L (284 mg, 1.53 mmol, 2.3 Äq.) 2-*i*-Propoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan in 5.5 mL abs. Et₂O gelöst und anschließend auf -95°C abgekühlt. Es werden 695 μ L (2 M, 1.39 mmol, 2.1 Äq.) *t*-BuLi in Pentan über 3 min zugetropft. Im Kältebad erreicht das Gemisch über Nacht RT. Nach Verdünnen mit Et₂O wird zwei Mal mit H₂O sowie mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Separation der Phasen, Trocknung über Na₂SO₄ und Filtration wird das Lösungsmittel entfernt und 429 mg des Rohprodukts erhalten. Es wird flashsäulenchromatographisch getrennt, um 153 mg (0.23 mmol, 35%) des reinen Produkts als farbloses Öl zu erhalten. Neben diesem werden 70 mg (0.10 mmol, 15%) des doppelt borylierten Phenanthrens als Nebenprodukt erhalten.



$R_f = 0.57$ (PE/Et₂O = 8:2).

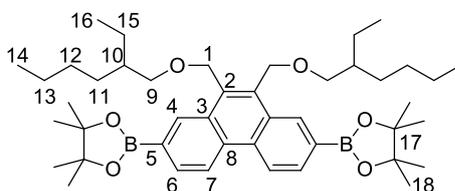
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ = 0.81-0.91 (m, 22, 24, 30 & 32-H₁₂), 1.19-1.49 (m, 19-21, 23, 27-29 & 31-H₁₆), 1.395 (s, 34-H₁₂), 1.54-1.61 (m, 18 & 26-H₂), 0.81-0.91 (m, 22, 24, 30 & 32-H₁₂), 3.532 (d, 17 oder 25-H₂), 3.555 (dd, 17 oder 25-H) & 3.596 (dd, 17' oder 25'-H), 5.018 (s, 1 oder 16-H₂), 5.080 (d, 1 oder 16-H) & 5.108 (d 1' oder 16'-H), 7.713 (dd, 6-H), 8.002 (dd, 11-H), 8.433 (d, 4-H), 8.558 (d, 7-H), 8.596 (d, 10-H), 8.753 (bs, 13-H) ppm.
 $^2J_{1,1'}$ oder $^2J_{16,16'}$ = 11.3 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.0 Hz, $^3J_{6,7}$ = 8.8 Hz, $^3J_{10,11}$ = 8.4 Hz, $^4J_{11,13}$ = 0.8 Hz, $^2J_{17,17'}$ oder $^2J_{25,25'}$ = 9.1 Hz, $^3J_{17,18}$ oder $^2J_{25,26}$ = 6.2 Hz, $^3J_{17',18}$ oder $^2J_{25',26}$ = 5.4 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ = 11.07 & 14.08 (22, 24, 30 & 32-C), 23.04, 23.09, 23.86, 23.88, 29.12, 30.53 & 30.60 (19-21, 23, 27-29 & 31-C), 39.78 (18 & 26-C), 73.38 (17 oder 25-C), 73.65 (17 oder 25-C), 66.23 (1 oder 16-C), 66.54 (1 oder 16-C), 83.91 (33-C), 121.57 (5-C), 121.61 (10-C), 124.74 (7-C), 128.68 (4-C), 129.32 (C_q), 129.62 (6-C), 130.34 (C_q), 130.96 (C_q), 132.25 (11-C), 132.34 (C_q), 133.33 (C_q), 133.60 (13-C), 133.67 (C_q) ppm.

EI-MS m/z (%): 536 (58, [C₃₀H₃₈BBrO₃]⁺), 424 (100, [C₂₂H₂₂BBrO₃]⁺), 57 (35, [C₄H₉]⁺).

HR-EI-MS: C₃₇H₅₃BBrO₄ (Fragmentation) ber.: 651.3219

gef.: 651.32251



$R_f = 0.36$ (PE/Et₂O = 8:2).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.81$ - 0.89 (m, 14 & 16-H₁₂), 1.20-1.61 (m, 10-13 & 15-H₁₈), 1.394 (18-H₂₄), 3.545 (dd, 9-H₂), 3.590 (dd, 9'-H₂), 5.108 (d, 1-H₂), 5.138 (d, 1'-H₂), 8.010 (dd, 6-H₂), 8.686 (d, 7-H₂), 8.770 (bs, 4-H₂) ppm.

²J_{1,1'} = 11.3 Hz, ⁴J_{4,6} = 0.7 Hz, ³J_{6,7} = 8.3 Hz, ²J_{9,9'} = 9.0 Hz, ³J_{9,10} = 6.2 Hz, ³J_{9',10} = 5.4 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 11.08$ & 14.09 (14 & 16-C), 23.06, 23.91, 29.13 & 30.55 (11-13 & 15-C), 24.94 (18-C), 39.78 (10-C), 66.42 (1-C), 73.48 (9-C), 83.83 (17-C), 122.10 (4-C), 127.52 (5-C) 130.96 (C_q), 131.77 (7-C), 132.32 (C_q), 132.67 (C_q), 133.52 (6-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 714 (<1, [C₄₄H₆₈B₂O₆]⁺), 699 (<1, [C₄₃H₆₅B₂O₆]⁺), 600 (3, [C₃₆H₅₀B₂O₆]⁺), 584 (100, [C₃₆H₅₀B₂O₅]⁺), 472 (76, [C₂₈H₄₃B₂O₅]⁺), 457 (28, [C₂₇H₃₁B₂O₅]⁺), 83 (22, [C₆H₁₁]⁺), 57 (25, [C₄H₉]⁺), 43 (14, [C₃H₇]⁺).

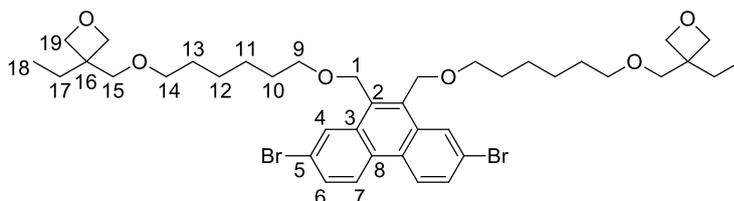
HR-EI-MS: C₄₃H₆₅B₂O₆ (Fragmentation) ber.: 699.4962

gef.: 699.4943

5.4.6 Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis(3'-ethyl(oxetan-3'-methoxy)hexoxy)methylphenanthren

Es werden 24.0 mg (1.00 mmol, 3.9 Äq.) NaH in 1 mL abs. Toluol suspendiert und unter Rühren bei RT mit einer Lösung aus 272 mg (1.26 mmol, 4.9 Äq.) 3-Ethyl-3-(6-Hydroxyhexyl)oxymethyloxetan in 1 mL abs. Toluol sowie 20.9 mg (0.06 mmol, 0.2 Äq.) TBAI versetzt und auf 75°C erhitzt. Es kann eine verzögerte Gasentwicklung beobachtet werden. Anschließend wird dem warmen Gemisch sukzessive eine 105°C heiße Suspension aus 133 mg (0.25 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Dibrom-9,10-bisbrommethylphenanthren in 7 mL abs.

Toluol zugeführt. Nach beendeter Zugabe wird weitere 24 h gerührt, woraufhin das Gemisch nach kurzem Abkühlen mit 30 mL H₂O sowie 30 mL Et₂O versetzt wird. Nach Separation der Phasen wird die organische Phase erneut mit 30 mL H₂O sowie mit 30 mL einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über Na₂SO₄ und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 330 mg eines dunkel gelben Öls erhalten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung werden 142 mg (0.18 mmol, 70%) eines hellgelben Öls isoliert.



$R_f = 0.24$ (PE/Et₂O = 1:1 + NH₃).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.868$ (t, 18-H₆), 1.32-1.46 (m, 11 & 12-H₈), 1.580 (quint, 13-H₄), 1.668 (quint, 10-H₄), 1.721 (q, 17-H₄), 3.423 (t, 14-H₄), 3.437 (s, 15-H₄), 3.662 (t, 9-H₄), 4.360 (d, 19-H₄), 4.433 (d, 19'-H₄), 4.992 (s, 1-H₄), 7.724 (dd, 6-H₂), 8.387 (d, 4-H₂), 8.456 (d, 7-H₂) ppm.

⁴J_{4,6} = 2.0 Hz, ³J_{6,7} = 8.9 Hz, ³J_{9,10} = 6.3 Hz, ³J_{13,14} = 6.4 Hz, ³J_{17,18} = 7.5 Hz, ²J_{19,19'} = 5.8 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 8.18$ (18-C), 25.99 & 26.19 (11 & 12-C), 26.76 (17-C), 29.50 (13-C), 29.77 (10-C), 43.43 (16-C), 66.17 (1-C), 70.97 (9-C), 71.50 (14-C), 73.42 (15-C), 78.57 (19-C), 121.61 (5-C), 124.29 (7-C), 128.64 (4-C), 129.06 (C_q), 130.18 (6-C), 132.20 (C_q), 132.61 (C_q) ppm.

EI-MS m/z (%): 790 (<1, [C₄₀H₅₆Br₂O₆]⁺), 576 (3, [C₂₈H₃₂Br₂O₃]⁺), 378 (11, [C₁₆H₁₀Br₂O]⁺), 199 (3, [C₁₂H₂₃O₂]⁺), 99 (100, [C₆H₁₁O]⁺).

HR-EI-MS: C₂₈H₃₂Br₂O₃ (Fragmentation) ber.: 574.0717
gef.: 574.07260

5.4.7 AB-Typ-Suzuki Polymerisation von 2-Brom-7-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren

Zunächst wird eine Stammlösung des Katalysator hergestellt: Hierzu werden in Modifikation zur Literatur^[189] 77 mg (0.20 mmol) IPr unter Glovebox-Atmosphäre eingewogen und

anschließend mit 44 mg (0.20 mmol) Pd(OAc)₂ versetzt. Das Gemisch wird in 5 mL entgastem abs. Toluol für 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Großteil des Lösungsmittels im Vakuum entfernt und der Festkörper 5 Mal mit je 5 mL abs. *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknung des Festkörpers im Vakuum wird mit 20 mL entgastem abs. THF versetzt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse zeigt Übereinstimmung mit der Literatur.^[189]

Es werden 140 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) 2-Brom-7-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren und 178 mg (0.84 mmol, 4.0 Äq.) K₃PO₄ unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und mit 4.5 mL entgastem abs. THF sowie 0.5 mL entgastem H₂O versetzt. Der Lösung werden 200 µL (2 µmol, 1 mol%) der 10 mM-Lösung des IPrPd(OAc)₂ zugefügt und für 24 h bei RT gerührt. Nach bereits 20 min ist eine Trübung des Reaktionsgemisches festzustellen. Es werden erneut 300 µL (3 µmol, 1.5 mol%) der IPrPd(OAc)₂-Lösung zugefügt und für weitere 24 h bei 45°C gerührt. Es wird nach Abkühlen auf 100 mL MeOH gegeben. Anschließend wird nach Zentrifugation und erneutem Lösen des Festkörpers in CHCl₃ dieser in 100 mL eines 9:1-Gemisches von MeOH und konz. HCl gegeben. Nach Aufnehmen in CHCl₃ wird mit 2 N HCl gewaschen und lyophilisiert um 23 mg (24%) eines gelben Festkörpers als Produkt erhalten.

GPC siehe Abbildung 3.6.

5.4.8 Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethyl-phenanthren unter Yamamoto-Bedingungen I

Nach AAV 5 werden 96 mg (0.15 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren in einem Gemisch von DMF und Toluol mit (COD)₂Ni, bipy und COD für 6 d bei 80°C gerührt. Anschließend werden 3 mg 1-Brom-3,5-di-*t*-butylbenzol zugefügt und ein weiterer Tag bei 80°C gerührt. Nach Aufarbeitung werden 71 mg (99%) eines dunkelgelben Festkörpers erhalten.

GPC siehe Schema 3.14.

5.4.9 Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethyl-phenanthren unter Yamamoto-Bedingungen II

In einer Lösung aus THF werden nach AAV 5 132 mg (212 µmol, 1.0 Äq.) 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethylphenanthren mit (COD)₂Ni, bipy und COD unter Rückfluss zur

Reaktion gebracht. Nach 4 d wird nach Abkühlen auf RT mit 50 mL CHCl_3 versetzt und weiter nach AAV verfahren. Es werden 94 mg (95%) eines gelben unlöslichen Festkörpers erhalten. Der lösliche Anteil beläuft sich auf 3 mg.

GPC siehe Schema 3.14.

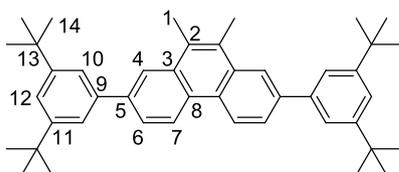
5.4.10 Copolymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)hexoxymethyl-phenanthren und 2,7-Dibrom-9,10-bis(3'-ethyl(oxetan-3'-methoxy)hexoxymethyl)phenanthren

Nach AAV 5 werden 103 mg (167 μmol , 0.79 Äq.), 2,7-Dibrom-9,10-bis(2'-ethyl)-hexoxymethyl-phenanthren und 334 mg (43 μmol , 0.21 Äq.) 2,7-Dibrom-9,10-bis(3'-ethyl(oxetan-3'-methoxy)hexoxymethyl)phenanthren in einem Gemisch aus DMF und Toluol bei 80°C mit $(\text{COD})_2\text{Ni}$, bipy und COD zur Reaktion gebracht. Es wird nach 4 d 1-Brom-3,5-di-*t*-butylbenzol zugegeben und für drei weitere Tage bei 80°C gerührt. Die Extraktion mit Na_2EDTA nach AAV liefert 13 mg (17%) eines gelben Festkörpers.

GPC siehe Abbildung 3.7.

5.4.11 Synthese des 2,7-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-9,10-phenanthrens

Es werden 414 mg (1.54 mmol, 3.0 Äq.) Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol in 0.5 mL abs. THF gelöst und bei RT gerührt. Die erhaltene Lösung wird auf eine bei RT gerührte Suspension von 37 mg (1.54 mmol, 3.0 Äq.) Mg-Späne in 0.5 mL abs. THF gespritzt und das Gemisch zum Rückfluss erhitzt. Nachdem man nach 50 min eine klare Lösung erhält, wird diese auf eine bei 80°C gerührte Suspension von 186 mg (0.51 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Dibrom-9,10-dimethylphenanthren und 27 mg (0.05 mmol, 0.1 Äq.) $(\text{dppp})\text{NiCl}_2$ in 5 mL abs. Toluol gespritzt. Hierbei färbt sich das zunächst rote Gemisch schnell schwarz. Der Kolben des Grignard-Reagenzes wird mit 3 mL abs. THF nachgespült und das Gemisch für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches wird dieses mit 30 mL Et_2O verdünnt und mit 30 mL einer ges. Na_2EDTA -Lösung gewaschen. Die organische Phase wird des Weiteren mit 30 mL H_2O sowie mit 30 mL einer ges. NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 460 mg eines dunkelgelben Öls erhalten, woraus nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit PE 244 mg (0.42 mmol, 82%) des reinen Produkts als farbloser Festkörper erhalten werden.



$R_f = 0.59$ (PE/Et₂O = 97:3).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 1.486$ (s, 14-H₃₆), 2.857 (s, 1-H₆), 7.553 (t, 12-H₂), 7.647 (d, 10-H₄), 7.907 (dd, 6-H₂), 8.343 (d, 4-H₂), 8.821 (d, 7-H₂) ppm.

⁴J_{4,6} = 1.6 Hz, ³J_{6,7} = 8.4 Hz, ⁴J_{10,12} = 1.7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 16.07$ (1-C), 31.60 (14-C), 35.05 (13-C), 121.53 (12-C), 122.10 (10-C), 123.23 (4 & 7-C), 125.29 (6-C), 128.27 (C_q), 129.78 (C_q), 132.42 (C_q), 140.54 (5-C), 141.16 (C_q), 151.27 (11-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 582 (100, [C₄₄H₅₄]⁺), 567 (8, [C₄₃H₅₁]⁺), 394 (13, [C₃₀H₃₄]⁺), 379 (7, [C₂₉H₃₁]⁺), 57 (14, [C₄H₉]⁺).

HR-EI-MS: C₄₄H₅₄ ber.: 582.4283
gef.: 582.42405

5.5 Synthesen zu Fluoren-basierten Lochleitermaterialien

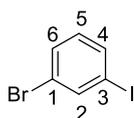
5.5.1 Kupplung zum Bis-*N,N*-(4-Bromphenyl)-*p*-toluidin

Es werden 1.07 g (10.0 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Toluidin, 5.66 g (20.0 mmol, 2.0 Äq.) 4-Bromiodbenzol, 152 mg (0.80 mmol, 8 mol%) CuI, 144 mg (0.80 mmol, 8 mol%) 1,10-Phenanthrolin sowie 5.15 g (78.0 mmol, 7.8 Äq.) gemörsertes KOH unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit 10 mL abs. Toluol versetzt. Es wird mittels Ölbad zum Rückfluss erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch im Laufe der Reaktion schwarz färbt. Der Umsatz wird per Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach 24 h wird auf RT abgekühlt und mit 100 mL Toluol sowie mit 150 mL H₂O versetzt. Nach Separation der Phase wird die organische Phase mit 100 mL H₂O gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen mit 100 mL Toluol extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen wird mit 150 mL einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 3.952 g eines grün-schwarzen Öls als Rohprodukt erhalten. Dieses wird auf 8 g SiO₂ immobilisiert und anschließend chromatographisch aufgereinigt.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[216]

5.5.2 Herstellung von Brom-3-iodbenzol

Es werden 100 mL H₂O mit 96 mL (1.80 mol, 12.0 Äq.) konz. H₂SO₄ versetzt. In die nun warme Säure werden unter starkem Rühren 16.3 mL (25.8 g, 150 mmol, 1.0 Äq.) 3-Bromanilin getropft und die erhaltene Suspension mittel Eisbad abgekühlt. Parallel hierzu werden 10.9 g (158 mmol, 1.05 Äq.) NaNO₂ in 40 mL H₂O gelöst und mittel Tropftrichter langsam der nun kalten Suspension zugeführt, sodass möglichst wenig nitrose Gase entstehen. Nach vollendeter Zugabe wird die erhaltene Lösung für 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird die Lösung in einen Tropftrichter überführt, um in eine 0°C-kalte Lösung von 62.3 g (375 mmol, 2.5 Äq.) KI in 40 mL Wasser getropft zu werden. Die Temperatur des sich schnell trübenden Reaktionsgemisches übersteigt hierbei nicht 7°C. Nach beendeter Zugabe nach 1 h und 30 min wird dem Gemisch erlaubt sich über Nacht auf RT zu erwärmen. Anschließend wird mit 500 mL MTBE versetzt und nach Separation der Phasen die organische Phase zwei Mal mit je 500 mL ges. NaHSO₃-Lösung sowie zwei Mal mit je 500 mL einer ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird entfernt und das schwarze Öl in 100 mL EE aufgenommen, um zwei Mal mit je 100 mL einer ges. Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen zu werden. Nach Phasentrennung wird zunächst das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und anschließend am Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Bei 79°C Dampf Temperatur geht eine farblose Flüssigkeit über. Es werden 19.9 g (70.7 mmol, 47%) des reinen Produkts erhalten.



Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[280]

$bp_1 = 79^\circ\text{C}$

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 303 K) $\delta = 6.971$ ('t', 5-H), 7.469 (ddd, 6-H), 7.634 (ddd, 4-H), 7.871 ('t', 2-H) ppm.

⁴J_{2,4} = 1.7 Hz, ⁴J_{2,6} = 1.7 Hz, ³J_{4,5} = 7.9 Hz, ³J_{4,6} = 0.9 Hz.

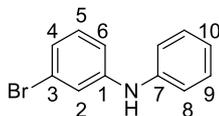
5.5.3 Synthese des 3-Bromdiphenylamins

5.5.3.1 Anilin als Nukleophil in der Umsetzung mit 3-Bromiodbenzol

Nach AAV 1 werden 1.83 mL (20 mmol, 1.0 Äq.) Anilin, 2.56 mL (20 mmol, 1.0 Äq.) 3-Bromiodbenzol mit 2.69 g (28 mmol, 1.4 Äq.) NaOt-Bu mit Hilfe des Katalysatorsystems 22.6 mg (0.10 mmol, 0.5 mol%) Pd(OAc)₂ und 81.2 mg (0.15 mmol, 0.75 mol%) DPEPhos in 20 ml entgastem abs. Toluol zur Reaktion gebracht. Nach 2 h induziert die DC-Verfolgung der Reaktion vollständigen Umsatz. Nach Aufarbeitung werden 4.19 g (16.9 mmol, 85%) eines leicht gelblichen Öls als Produkt erhalten.

5.5.3.2 3-Bromanilin als Nukleophil in der Umsetzung mit Iodbenzol

Nach AAV 1 wird mit 426 mg (1.90 mmol, 2.5 mol%) Pd(OAc)₂ und 1.43 g (2.65 mmol, 3.5 mol%) DPEPhos die Reaktion von 8.17 mL (12.9 g, 75 mmol, 1.0 Äq.) 3-Bromanilin, 8.40 mL (15.3 g, 75 mmol, 1.0 Äq.) Iodbenzol sowie 10.1g (105 mmol, 1.4 Äq.) NaOt-Bu in 75 mL entgastem abs. Toluol katalysiert. Nach 2 h wird vollständiger Umsatz erreicht und in anschließender Aufarbeitung 15.8 g (63.8 mmol, 85%) eines farblosen Öls als Rohprodukt erhalten.



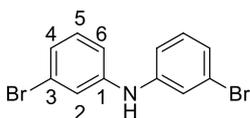
$R_f = 0.37$ (PE/Et₂O = 8:2 + NH₃).

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[281]

C₁₂H₁₀BrN (248.12)	gef.:	C: 58.16,	H: 4.089,	N: 5.644	
	ber.:	C: 58.09,	H: 4.06,	N: 5.65	Br: 32.20

5.5.4 Herstellung von 3,3'-Dibromdiphenylamin

9.8 mL (15.5 g, 90 mmol, 1.0 Äq.) 3-Bromanilin werden nach AAV 1 mit 11.5 mL (25.5 g, 90 mmol, 1.0 Äq.) 3-Bromiodbenzol unter Verwendung von 507 mg (2.26 mmol, 2.5 mol%) Pd(OAc)₂, 1.82 g (3.38 mmol, 3.8 mol%) DPEPhos und 12.1 g (126 mmol, 1.4 Äq.) NaOt-Bu in 90 mL entgastem abs. Toluol zur Reaktion gebracht. Nach 2 h wird nach vollständigem Umsatz nach AAV 1 verfahren und 20.8 g (63.5 mmol, 71%) des reinen Produkts als farbloses Öl erhalten.



$R_f = 0.31$ (PE/Et₂O = 8:2 + NH₃).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 5.690$ (b, N-H), 6.978 (ddd, 4-H₂), 7.089 (ddd, 6-H₂), 7.136 ('t', 5-H₂), 7.199 ('t', 2-H) ppm.

⁴J_{2,4} = 1.7 Hz, ⁴J_{2,6} = 2.1 Hz, ³J_{4,5} = 7.9 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.2 Hz, ³J_{5,6} = 7.9 Hz.

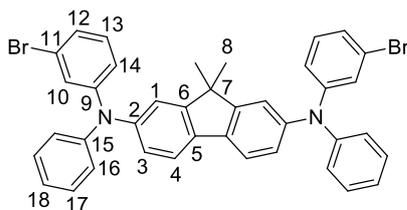
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 116.62$ (4-C), 120.89 (2-C), 123.18 (3-C), 124.58 (6-C), 130.72 (5-C), 143.78 (1-C) ppm.

C₁₂H₉Br₂N (327.02)	gef.:	C: 44.10,	H: 2.924,	N: 4.192
	ber.:	C: 44.07,	H: 2.77,	N: 4.28, Br: 48.87

5.5.5 Synthese von *N,N*-Bis(3-Bromphenyl)-*N,N*-diphenyl-2,7-diamino-9,9-dimethylfluoren

Es werden 11.9 g (26.6 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Diod-9,9-dimethylfluoren, 435 mg (2.28 mmol, 8.6 mol%) CuI, 413 mg (2.29 mmol, 8.6 mol%) 1,10-Phenanthrolin sowie 14.3 g (216 mg, 8.1 Äq.) KOH unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit 10 mL abs. Toluol versetzt. Die heftig gerührte Mischung wird anschließend mit einer Lösung von 15.3 g (61.8 mmol, 2.3 Äq.) *N*-(3-Bromphenyl)anilin in 20 mL abs. Toluol versetzt und auf 90°C erhitzt. Das Reaktionsgeschehen wird via HPLC beobachtet.

Nach 116 h sowie nach 188 h Reaktionszeit werden jeweils 194 mg (1.02 mmol) CuI und 190 mg (1.05 mmol) 1,10-Phenanthrolin nachgegeben. Bei letzterem ebenfalls 1.3 g (14.1 mmol) KOH. Nach 378 h wird die Reaktion trotz nicht ganz erreichten vollständigen Umsatzes durch Filtration über SiO₂ abgebrochen. Der Filterkuchen wird mit DCM nachgespült, bis das erhaltene Filtrat farblos ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein bräunlicher Schaum als Rohprodukt erhalten. Es wird mit PE/Et₂O säulenchromatographisch aufgereinigt. Die Produktfraktionen sowie die erhaltenen Mischfraktionen werden aus CyH/*n*-Hex umkristallisiert, um 11.6 g (16.9 mmol, 64%) des reinen Produkts zu erhalten.



$R_f = 0.39$ (PE/Et₂O = 95:5).

$mp = 206-207^\circ\text{C}$.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 1.361$ (s, 8-H₆), 6.97-7.04 (m, 3-H₂), 7.04-7.10 (m, 1, 13 & 18-H₆), 7.131 (d, 16-H₄), 7.287 ('t', 17-H₄), 7.537 (d, 4-H₂), 6.97-7.04, 7.21-7.25, 7.14-7.17 (m, 10, 12 & 14-H₆) ppm.

³J_{3,4} = 8.0 Hz, ³J_{16,17} = 7.6 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 26.95$ (8-C), 46.89 (7-C), 119.30 (C-H), 120.34 (4-C), 121.40 (3-C), 122.80 (11-C), 123.42 (18-C), 124.06 (C-H), 124.56 (16-C), 124.83 (1-C), 125.62 (C-H), 129.41 (17-C), 130.31 (13-C), 134.59 (5-C), 146.13 (2-C), 147.29 (15-C), 149.52 (9-C), 155.26 (6-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 686 (100, [C₃₉H₃₀N₂Br₂]⁺), 607 (2, [C₃₉H₃₀N₂Br]⁺).

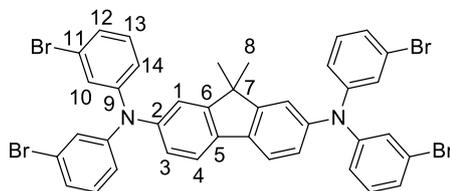
HR-EI-MS: C₃₉H₃₀N₂Br₂ ber.: 684.0776

gef.: 684.07882

5.5.6 Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis(3-Bromphenyl)-2,7-diamino-9,9-dimethylfluoren

Es werden 18.7 g (41.8 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Diod-9,9-dimethylfluoren, 804 mg (4.22 mmol, 10 mol%) CuI, 767 mg (4.26 mmol, 10 mol%) 1,10-Phenanthrolin sowie 21.5 g (326 mmol, 7.8 Äq.) KOH unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit 30 mL abs. Toluol versetzt. Unter kräftigem Rühren wird das heterogene Gemisch mit einer Lösung von 31.4 g (69.2 mmol, 2.3 Äq.) 3,3'-Dibromdiphenylamin in 20 mL abs. Toluol versetzt und auf 90°C erhitzt. Hierbei färbt sich das Gemisch in den ersten Stunden der Reaktion schwarz. Der Reaktionsfortschritt wird durch HPLC untersucht. Nach einer Reaktionszeit von 188 h werden weitere 418 mg (2.19 mmol) CuI, 390 mg (1.61 mmol) 1,10-Phenanthrolin sowie 2.10 g (22.8 mmol) KOH zugegeben und für weitere 120 h bei 90°C gerührt.

Nach Abkühlen auf RT wird über SiO₂ filtriert und mit reichlich DCM nachgespült. Das Filtrat wird mit 52 g SiO₂ versetzt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wird mit CyH/PE/Et₂O säulenchromatographisch aufgereinigt. Es werden 26.7 g (31.6 mmol, 76%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.4$ (PE/Et₂O = 95:5).

$mp = 239^\circ\text{C}$

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 1.376$ (s, 8-H₆), 6.97-7.06 (m, 3-H₂), 7.09-7.18 (m, 1 & 13-H₆), 7.21-7.25 (m, 10-H₄), 7.562 (d, 4-H₂), 6.97-7.06, 7.09-7.18 (m, 12 & 14-H₈) ppm.

³J_{3,4} = 8.1 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 26.91$ (8-C), 46.99 (7-C), 119.58 (C-H), 120.65 (4-C), 122.18 (C-H), 122.95 (11-C), 124.37 (C-H), 125.90 (C-H), 126.46 (10-C), 128.77 (C-H), 130.55 (C-H), 135.04 (5-C), 145.68 (2-C), 148.83 (9-C), 155.48 (6-C) ppm.

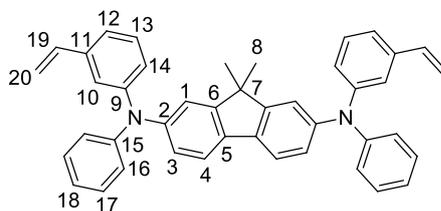
EI-MS m/z (%): 844 (100, [C₃₉H₂₈N₂Br₄]⁺), 764 (5, [C₃₉H₂₈N₂Br₃]⁺), 747 (4, [C₃₈H₂₅N₂Br₃]⁺).

HR-EI-MS: C₃₉H₂₈N₂Br₄ ber.: 839.8985
gef.: 839.89924

5.5.7 Synthese des N,N'-Bis(3-Vinylphenyl)-N,N'-diphenyl-2,7-diamino-9,9-dimethylfluoren

Nach modifizierter Literaturvorschrift^[213] werden 6.00 g (8.74 mmol, 1.0 Äq.) N,N'-Bis(3-Bromphenyl)-N,N'-diphenyl-2,7-diamino-9,9-dimethylfluoren, 4.11 g (30.6 mmol, 3.5 Äq.) Kalium-Vinyltrifluoroborat, 9.97 g (30.6 mmol, 3.5 Äq.) Cs₂CO₃, 118 mg (0.52 mmol, 6 mol%) Pd(OAc)₂ sowie 413 mg (1.57 mmol, 18 mol%) Triphenylphosphan unter Argonatmosphäre vorgelegt und anschließend mit 31.5 mL entgastem abs. THF sowie mit 3.5 mL entgastem dest. H₂O versetzt. Es wird unter Rühren für 19 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird über SiO₂ filtriert und mit 250 mL THF nachgespült. Das Filtrat

wird mit 10 g SiO₂ versetzt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wird anschließend chromatographisch aufgereinigt. Es werden somit 3.48 g (5.99 mmol, 68%) des reinen Produkts isoliert.



$R_f = 0.36$ (PE/Et₂O = 97:3).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 1.352$ (s, 8-H₆), 5.188 (dd, 20_Z-H₂), 5.636 (dd, 20_E-H₂), 6.618 (dd, 19-H₂), 6.98-7.29 (m, 1, 3, 16-18, 10 & 12-14-H₂), 7.503 (d, 4-H₂) ppm.

³J_{3,4} = 7.9 Hz, ³J_{19,20E} = 17.5 Hz, ³J_{19,20Z} = 10.9 Hz, ²J_{20E,20Z} = 0.6 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 26.98$ (8-C), 46.81 (7-C), 113.98 (20-C), 120.04 (4-C), 134.10 (5-C), 136.69 (19-C), 138.71 (11-C), 146.58 (2-C), 155.04 (6-C), 118.85, 120.34, 121.69, 122.60, 123.38, 123.58, 124.02, 129.20 & 129.29 (1, 3, 10, 12-14 & 16-18-C), 147.92 & 148.30 (9 & 15-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 580 (96, [C₄₃H₃₆N₂]⁺), 565 (5, [C₄₂H₃₃N₂]⁺), 554 (2, [C₄₁H₃₄N₂]⁺), 371 (3, [C₂₈H₂₁N₂]⁺), 28 (100, [C₂H₄]⁺).

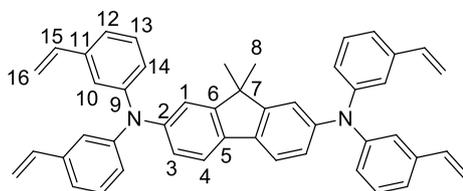
HR-EI-MS: C₄₃H₃₆N₂ ber.: 580.2879
gef.: 580.28970

C₄₃H₃₆N₂ (580.56) gef.: C: 88.77, H: 6.337, N: 4.556
ber.: C: 88.93, H: 6.25, N: 4.82

5.5.8 Herstellung des N,N,N',N'-Tetrakis(3-Vinylphenyl)-2,7-diamino-9,9-dimethylfluorens

Nach modifizierter Literaturvorschrift^[213] werden 9.00 g (10.6 mmol, 1.0 Äq.) N,N,N',N'-Tetrakis(3-Bromphenyl)-2,7-diamino-9,9-dimethylfluoren, 9.99 g (74.6 mmol, 7.0 Äq.) Kalium-Vinyltrifluoroborat, 24.3 g (74.6 mmol, 7.0 Äq.) Cs₂CO₃, 239 mg (1.07 mmol, 10 mol%) Pd(OAc)₂ sowie 839 mg (3.20 mmol, 30 mol%) Triphenylphosphan unter Argonatmosphäre vorgelegt. Man versetzt mit 48 mL entgastem abs. THF sowie mit 5.3 mL

entgastem dest. H₂O. Es wird für 22 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend nach Abkühlen auf RT über SiO₂ filtriert. Nach Nachspülen mit 300 mL THF wird das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, um 7.25 g des Rohprodukts zu erhalten. Dieses wird auf 23 g SiO₂ immobilisiert, um anschließend einer Säulenchromatographie unterzogen zu werden. Die vereinigten Produktfraktionen enthalten 4.05 g (6.40 mmol, 60%) des reinen Produkts.



$R_f = 0.34$ (PE/Et₂O = 97:3).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 1.360$ (s, 8-H₆), 5.193 (d, 16_Z-H₄), 5.645 (d, 16_E-H₄), 6.624 (dd, 15-H₄), 6.97-7.30 (m, 3, 4, 10 & 12-14-H₂₀), 7.518 (bs, 1-H₂) ppm.

³J_{15,16E} = 17.1 Hz, ³J_{15,16Z} = 10.7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 26.96$ (8-C), 46.82 (7-C), 114.03 (16-C), 120.08 (1-C), 134.13 (5-C), 136.37 (15-C), 138.75 (11-C), 146.51 (2-C), 148.11 (9-C), 155.05 (6-C), 118.83, 120.47, 121.81, 123.57 & 129.33 (3, 4, 10 & 12-14-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 632 (100, [C₄₇H₄₀N₂]⁺), 617 (5, [C₂₆H₃₇N₂]⁺), 605 (3, [C₄₅H₃₈N₂]⁺), 397 (3, [C₃₀H₂₃N]⁺), 28 (14, [C₂H₄]⁺).

HR-EI-MS: C₄₇H₄₀N₂ ber.: 632.3192
 gef.: 632.32192

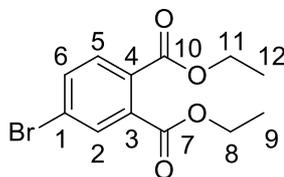
C₄₇H₄₀N₂ (632.83) gef.: C: 88.92, H: 6.496, N: 4.089
 ber.: C: 89.20, H: 6.37, N: 4.43

5.6 Synthetische Arbeiten zur *ortho*-analogen Gilch-Polymerisation

5.6.1 Veresterung zum 4-Bromdiethylphthalat

Es werden 24.9 g (109 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromphthalsäureanhydrid in 500 mL abs. EtOH gelöst und mit 14.6 mL konz. H₂SO₄ versetzt. Die Lösung wird für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden nach Abkühlen auf RT schrittweise 46.5 g (553 mmol, 5.0 Äq.)

NaHCO₃ zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird für 30 min gerührt und anschließend über SiO₂ filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 27.5 g des hellgelben öligen Rohprodukts erhalten. Dieses wird im Vakuum destilliert, um 27.5 g (91.3 mmol, 83%) des reinen Produkts zu erhalten.



$R_f = 0.54$ (PE/Et₂O = 1:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 1.30-1.39$ (m, 9 & 12-H₆), 4.32-4.40 (m, 8 & 11-H₄), 7.612 (d, 5-H), 7.651 (dd, 6-H), 7.820 (d, 2-H) ppm.

⁴J_{2,6} = 1.9 Hz, ³J_{5,6} = 8.2 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.04$ (9 & 12-C), 61.82 & 61.89 (8 & 11-C), 125.55 (1-C), 130.53 (5-C), 130.64 & 134.33 (3 & 4-C), 131.76 (2-C), 133.82 (6-C), 166.34 & 166.58 (7 & 10-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 300 (7.5, [C₁₂H₁₃O₄Br]⁺), 255 (7.5, [C₁₀H₈O₃Br]⁺), 227 (100, [C₉H₉O₂Br]⁺).

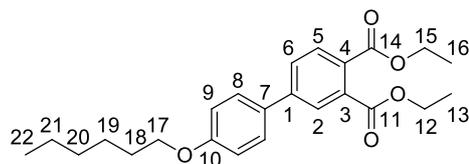
HR-EI-MS: C₁₂H₁₃O₄Br ber.: 299.9996

gef.: 300.00048

5.6.2 Suzukikupplung zum 3,4-Biscarboxyethyl-4'-hexoxybiphenyl

Es werden 1.66 g (12.0 mmol, 2.0 Äq.) K₂CO₃ sowie 2.00 g (9.00 mmol, 1.5 Äq.) 4-*n*-Hexoxyphenylboronsäure in einer entgasten Mischung aus 18 mL Aceton sowie 21 mL H₂O gelöst. Die Lösung wird auf 40°C erhitzt und bei starker Rührung mit 14.3 mg (0.06 mmol, 1 mol%) Pd(OAc)₂ versetzt. In möglichst kurzem zeitlichem Abstand gibt man 1.82 g (6.04 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromdiethylphthalat zu der sich nun zügig schwarz verfärbenden Suspension. Das Reaktionsgeschehen wird dünnschichtchromatographisch verfolgt, wobei nach 1 h und 10 min der vollständige Umsatz des Phthalats induziert wird. Nach kurzem Erkalten der Suspension wird mit 30 mL Et₂O sowie 25 mL H₂O versetzt und die Phasen separiert. Nach Waschen der organischen Phase mit 25 mL einer ges. NaCl-Lösung und Trocknung über Na₂SO₄ filtriert man und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum,

um 2.91 g eines grünlichen Öls als Rohprodukt zu erhalten. Nach chromatographischer Aufreinigung mit PE und Et₂O werden 2.25 g (5.65 mmol, 94%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.56$ (PE/Et₂O = 1:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.918$ (t, 22-H₃), 1.32-1.40 (m, 13, 16, 20 & 21-H₁₀), 1.44-1.52 (m, 19-H₂), 1.78-1.84 (m, 18-H₂), 4.006 (t, 17-H₂), 4.377 & 4.397 (q & q, 12 & 15-H₄), 6.983 (d, 9-H₂), 7.544 (d, 8-H₂), 7.681 (dd, 6-H), 7.818 (d, 5-H), 7.833 (d, 2-H) ppm.
⁴J_{2,6} = 1.8 Hz, ³J_{5,6} = 8.1 Hz, ³J_{8,9} = 8.6 Hz, ³J_{12,13} = 7.2 Hz, ³J_{15,16} = 7.2 Hz, ³J_{17,18} = 6.5 Hz, ³J_{21,22} = 7.0 Hz.

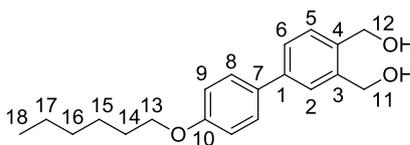
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.01$ (22-C), 14.12 & 14.14 (13 & 16-C), 22.59 & 31.57 (20 & 21-C), 25.71 (19-C), 29.20 (18-C), 61.50 & 61.68 (12 & 15-C), 68.17 (17-C), 115.02 (8-C), 126.67 (2-C), 128.30 (9-C), 128.43 (6-C), 129.27 (3-C), 129.74 (5-C), 131.28 (7-C), 133.57 (4-C), 143.94 (1-C), 159.63 (10-C), 167.18 (14-C), 168.16 (11-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 398 (82, [C₂₄H₃₀O₅]⁺), 353 (10, [C₂₂H₂₅O₄]⁺), 325 (18, [C₂₁H₂₅O₃]⁺), 313 (100, [C₁₈H₁₇O₅]⁺), 241 (89, [C₁₇H₂₁O]⁺).

HR-EI-MS: C₂₄H₃₀O₅ ber.: 398.2092
gef.: 398.20920

5.6.3 Reduktion zum 3,4-Bishydroxymethyl-4'-hexoxybiphenyl

Nach AAV 3 werden 923 mg (24.3 mmol, 4.3 Äq.) LAH in 16 mL abs. THF suspendiert und gegen eine Eisbad-Kühlung langsam mit einer Lösung von 2.25 g (5.65 mmol, 1.0 Äq.) 3,4-Biscarboxyethyl-4'-hexoxybiphenyl in 4 mL abs. THF versetzt. Hierbei färbt sich das Gemisch braun. Anschließend wird für 17 h bei RT sowie für 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abbrechen der Reaktion durch Zugabe des THF/H₂O Gemischs und der KOH-Lösung wird für 1 h zum Rückfluss zu erhitzen. Nach heißer Filtration wird der Filterkuchen ein weiteres Mal mit 30 mL THF aufgekocht. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wird aus MTBE/THF umkristallisiert, um 1.42 g (4.53 mmol, 80%) des farblosen festen reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.04$ (PE/EE = 7:3).

$mp = 149-150^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.919$ (t, 18- H_3), 1.31-1.40 (m, 16 & 17- H_4), 1.44-1.52 (m, 15- H_2), 1.77-1.84 (m, 14- H_2), 2.732 (t, *O*-H), 2.818 (t, *O*-H), 4.000 (t, 13- H_2), 4.782 & 4.806 (d & d, 11 & 12- H_4), 6.966 (d, 9- H_2), 7.396 (d, 5-H), 7.48-7.53 (m, 6 & 8- H_3), 7.550 (d, 2-H) ppm.

$^4J_{2,6} = 1.9$ Hz, $^3J_{5,6} = 7.7$ Hz, $^3J_{8,9} = 8.7$ Hz, $^3J_{11,\text{OH}}$ bzw. $^3J_{12,\text{OH}} = 5.8$ bzw. 5.9 Hz, $^3J_{13,14} = 6.6$ Hz, $^3J_{17,18} = 7.0$ Hz.

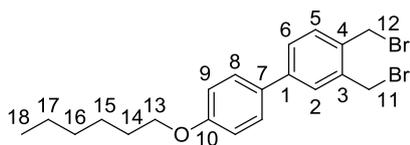
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.02$ (18-C), 22.60 & 31.59 (16 & 17-C), 25.73 (15-C), 29.25 (14-C), 64.04 & 64.51 (11 & 12-C), 68.14 (13-C), 114.86 (9-C), 126.59 (6-C), 128.07 (8-C), 128.09 (2-C), 130.24 (5-C), 132.66 (7-C), 137.57 & 139.79 (3 & 4-C), 141.28 (1-C), 158.96 (10-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 314 (87, $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3]^+$), 296 (12, $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2]^+$), 230 (11, $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3]^+$), 212 (100, $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (314.42) gef.: C: 76.24, H: 8.287
ber.: C: 76.40, H: 8.33

5.6.4 Substitution mit PBr_3 zum 3,4-Bisbrommethyl-4'-hexoxybiphenyl

Nach AAV 2 werden 555 mg (1.77 mmol, 1.0 Äq.) 3,4-Bishydroxymethyl-4'-hexoxybiphenyl in 18 mL abs. DCM mit 6.15 mL (1 mol/L, 6.15 mmol, 3.5 Äq.) einer Lösung von PBr_3 in abs. DCM versetzt. Anschließend wird abweichend zur AAV nach Verdünnung mit 20 mL DCM mit 40 mL einer ges. NaHCO_3 -Lösung und mit 100 mL H_2O gewaschen, um anschließend über Na_2SO_4 getrocknet zu werden. Nach Filtration, Entfernung des Lösungsmittels und chromatographischer Aufreinigung werden 598 mg (1.36 mmol, 77%) des langsam erstarrenden Öls als Reinprodukt erhalten.



$R_f = 0.71$ (PE/Et₂O = 9:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.921$ (t, 18-H₃), 1.32-1.40 (m, 16 & 17-H₄), 1.44-1.52 (15-H₂), 1.809 (tt, 14-H₂), 4.002 (t, 13-H₂), 4.711 & 4.716 (s & s, 11 & 12-H₄), 6.970 (d, 9-H₂), 7.405 (d, 5-H), 7.483 (dd, 6-H), 7.504 (d, 8-H₂), 7.548 (d, 2-H) ppm.

⁴J_{2,6} = 1.9 Hz, ³J_{5,6} = 8.0 Hz, ³J_{8,9} = 8.9 Hz, ³J_{13,14} = 6.6 Hz, ³J_{17,18} = 7.0 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.04$ (18-C), 22.62 & 31.60 (16 & 17-C), 25.74 (15-C), 29.25 (14-C), 30.11 & 30.19 (11 & 12-C), 68.16 (13-C), 114.93 (9-C), 127.50 (6-C), 128.09 (8-C), 129.32 (2-C), 131.61 (5-C), 131.83 (7-C), 134.63 & 136.94 (3 & 4-C), 142.17 (1-C), 159.25 (10-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 440, (4, [C₂₀H₂₄Br₂O]⁺), 359 (27, [C₂₀H₂₄BrO]⁺).

C ₂₀ H ₂₆ Br ₂ O (440.12)	gef.:	C: 54.59,	H: 5.536		
	ber.:	C: 54.57,	H: 5.50,	Br: 36.30,	O: 3.63

5.6.5 Polymerisation von 3,4-Bishydroxymethyl-4'-hexoxybiphenyl

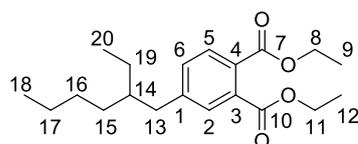
Nach AAV 6 werden 62 mg (145 μ mol, 1.0 Äq.) 3,4-Bishydroxymethyl-4'-hexoxybiphenyl in THF mittels Kältebad auf -78°C abgekühlt. Es wird unter Bestrahlung mit 450 W KO^t-Bu zugegeben und dem Gemisch erlaubt auf -7°C aufzuwärmen. Anschließend wird nach Abschalten der Lampe in MeOH gefällt. Nach beschriebener Aufarbeitung werden 16 mg (40%) eines gelben Festkörpers erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 303 K) $\delta = 0.62$ -1.03 (b, H₃), 1.03-1.59 (b, H₆), 1.59-1.94 (b, H₂), 3.68-4.15 (b, H₂), 6.46-8.46 (b, H₇) ppm.

GPC siehe Abbildung 3.9, $M_n = 2024$, $M_w = 3462$, PDI = 1.71.

5.6.6 Negishi-Kupplung zum 4-(2-Ethylhexyl)diethylphthalat

Nach AAV 4 werden zur Herstellung des Zink-Organyls 0.86 g (13.2 mmol, 2.4 Äq.) Zn-Staub mit 69.6 mg (0.27 mmol, 0.05 Äq.) Iod in 8.7 mL abs. DMI bis zur Entfärbung zur Reaktion gebracht und anschließend mit 1.57 mL (8.77 mmol, 1.6 Äq.) 2-Ethylhexylbromid versetzt. Es wird über Nacht bei 110°C gerührt. Die Lösung des Zink-Organyl wird anschließend zur Lösung von 1.65 g (5.48 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromdiethylphthalat und 112 mg (0.16 mmol, 3 mol%) PEPPSI-IPrTM in 17.5 mL der 1 M Lösung von LiBr in abs. THF gespritzt. Nach Verfahren nach AAV werden 1.75 g (5.24 mmol, 96%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.51$ (PE/Et₂O = 1:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.85-0.91$ (m, 18 & 20-H₆), 1.18-1.32 (m, 15-17 & 19-H₈), 1.362 & 1.371 (t & t, 9 & 12-H₆), 1.55-1.64 (m, 14-H), 2.585 (dd, 13-H₂), 4.366 & 4.350 (q & q, 8 & 11-H₄), 7.289 (dd, 6-H), 7.445 (d, 2-H), 7.665 (d, 5-H) ppm.

⁴J_{2,6} = 1.7 Hz, ³J_{5,6} = 7.9 Hz, ⁴J_{8,9} = 1.7 Hz, ³J_{2,6} = 7.0 Hz, ³J_{11,12} = 7.0 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 10.72$ & 14.11 (18 & 20-C), 14.11 & 14.15 (9 & 12-C), 22.98, 25.39, 28.77 & 32.26 (15-17 & 19-C), 39.92 (13-C), 40.93 (14-C), 61.42 & 61.57 (8 & 11-C), 129.00 (5-C), 129.08 (C_q), 129.31 (6-C), 131.44 (2-C), 132.75 (C_q), 145.90 (C_q), 167.48 (7-C), 168.24 (10-C) ppm.

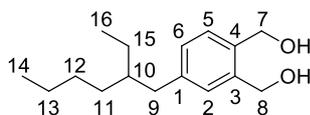
EI-MS m/z (%): 334, (<1, [C₂₀H₃₀O₄]⁺), 289 (9, [C₁₈H₂₅O₃]⁺), 261 (14, [C₁₇H₂₅O₂]⁺), 235 (10, [C₁₃H₁₆O₄]⁺), 190, (100, [C₁₄H₂₂]⁺), 162, (76, [C₁₀H₁₀O₂]⁺), 91, (3, [C₇H₇]⁺), 57, (14, [C₄H₉]⁺).

HR-EI-MS: C₂₀H₃₀O₄ (Fragmentation) ber.: 334.2143
gef.: 334.21555

5.6.7 Reduktion zum 4-(2-Ethyl)hexyl-1,2-bishydroxymethylbenzol

Nach AAV 3 werden 868 mg (22.9 mmol, 4.4 Äq.) LAH als Suspension in 15 mL abs. THF unter Eiskühlung langsam mit 1.75 g (5.24 mmol, 1.0 Äq.) 4-(2-Ethyl)hexyldiethylphthalat in 5 mL abs. THF versetzt. Nach 4 h Erhitzen zum Rückfluss wird die Reaktion nach AAV

abgebrochen und aufgearbeitet. Zur Reinigung wird über eine Kieselgelfritte mit PE/EE eluiert und 1.13 g (4.51 mmol, 86%) reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.16$ (PE/EE = 7:3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.85\text{-}0.90$ (m, 14 & 16- H_6), 1.18-1.35 (m, 11-13 & 15- H_8), 1.564 (m, 10- H), 2.521 (dd, 9- H), 2.536 (dd, 9'- H), 2.755 (O-H), 2.818 (O-H), 4.719 (s, 7- H_2), 4.722 (s, 8- H_2), 7.100 (dd, 6- H), 7.141 (d, 2- H), 7.248 (d, 5- H) ppm.

$^4J_{2,6} = 1.7$ Hz, $^3J_{5,6} = 7.6$ Hz, $^3J_{9,10} = 6.8$ Hz, $^3J_{9',10} = 7.4$ Hz, $^2J_{9,9'} = 20.6$ Hz.

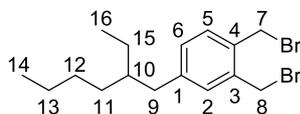
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = 10.73$ & 14.10 (14 & 16- C), 23.01, 25.38, 28.83 & 32.33 (11-13 & 15- C), 39.77 (9- C), 41.01 (10- C), 64.13 (7- C), 64.49 (8- C), 129.23 (6- C), 129.64 (5- C), 130.65 (2- C), 136.75 (4- C), 139.19 (3- C), 142.57 (1- C) ppm.

EI-MS m/z (%): 250, (<1, $[\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2]^+$), 232 (36, $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}]^+$), 134 (100, $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}]^+$), 57 (29, $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$).

HR-EI-MS: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ (Fragmentation) ber.: 232.1827
gef.: 232.18301

5.6.8 Substitution zum 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol

Nach AAV 2 werden 100 mL (1 M, 100 mmol, 4.2 Äq.) einer Lösung von PBr_3 in abs. DCM unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit einer Lösung von 5.93 g (23.7 mmol, 1.0 Äq.) 4-(2-Ethylhexyl)-1,2-Bis(hydroxymethyl)benzol in 20 mL abs. DCM über 4 min versetzt. Hierbei fängt das Reaktionsgemisch gelinde an zu sieden. Anschließend wird die Lösung für 15 h zum Rückfluss erhitzt. Das nach AAV erhaltene Filtrat wird als *dryload* vorbereitet und über eine Kieselgelfritte mittels PE/DCM = 7:3 eluiert. Es werden 8.62 g eines hellgelben Öls erhalten, welches mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt wird. Es werden 7.63 g (20.3 mmol, 86%) des reinen Produkts als farbloses Öl erhalten.



$R_f = 0.32$ (PE pur), 0.71 (PE/ Et_2O = 9:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ = 0.85-0.90 (m, 14 & 16-H₆), 1.18-1.34 (m, 11-13 & 15-H₈), 1.50-1.60 (m, 10-H), 2.378 (dd, 9-H), 2.497 (dd, 9'-H), 4.648 (s, 8-H₂), 4.661 (s, 7-H₂), 7.082 (dd, 6-H), 7.143 (d, 2-H), 7.263 (5-H) ppm.

⁴J_{2,6} = 1.7 Hz, ³J_{5,6} = 7.8 Hz, ³J_{9,10} = 7.0 Hz, ³J_{9',10} = 7.2 Hz, ²J_{9,9'} = 15.6 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ = 10.74 & 14.09 (14 & 16-C), 22.99, 25.44, 28.80 & 32.30 (11-13 & 15-C), 30.28 & 30.30 (7 & 8-C), 39.73 (9-C), 40.89 (10-C), 130.22 (6-C), 190.93 (5-C), 131.90 (2-C), 133.68 (4-C), 136.26 (3-C), 143.66 (1-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 376 (3, [C₁₆H₂₄Br₂]⁺), 295 (100, [C₁₆H₂₄Br]⁺), 276 (4, [C₉H₉Br₂]⁺), 197 (25, [C₉H₁₀Br]⁺), 117 (52, [C₉H₉]⁺), 57 (38, [C₄H₉]⁺).

C₁₆H₂₄Br₂ (376.17)	gef.:	C: 51.03,	H: 6.426	
	ber.:	C: 51.09,	H: 6.43,	Br: 42.48

5.6.9 Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol

Nach AAV 6 werden 214 mg (0.57 mmol, 1.0 Äq.) 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol in THF gelöst und mittels Kältebad auf -78°C abgekühlt. Bei Bestrahlung mit einer Leistung von 450 W wird KO^t-Bu zugegeben und 2 h belichtet. Hierbei erreicht das Reaktionsgemisch eine Temperatur von -55°C. Nach Abschalten der Lampe wird nach Vorschrift aufgearbeitet, um 54 mg (39%) eines gelben Festkörpers zu erhalten.

GPC siehe Abbildung 3.10, $M_n = 6422$, $M_w = 23195$, PDI = 3.61.

5.6.10 Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol bei 450 W

Mit einem Kryostaten wird nach AAV 6 eine Lösung von 202 mg (0.54 mmol, 1.0 Äq.) 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol in THF auf -78°C gebracht und über den Verlauf der Reaktion konstant gehalten. Unter Belichtung mit einer Leistung von 450 W wird KO^t-Bu zugegeben. Nach 2 h und 40 min wird die Belichtung abgebrochen und ohne Auftauen in MeOH gefällt. Es wird nach AAV weiter verfahren, um 57 mg (44%) eines gelben Festkörpers zu erhalten.

GPC siehe Abbildung 3.12, $M_n = 9702$, $M_w = 1.5 \cdot 10^7$, PDI = 1567; Niedermolekularer Anteil: $M_n = 5635$, $M_w = 39818$, PDI = 7.1.

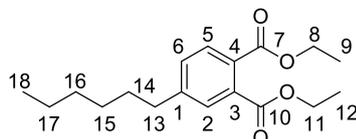
5.6.11 Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol bei 200 W

Eine mit Kryostaten auf -78°C gekühlte Lösung von 197 mg (0.52 mmol, 1.0 Äq.) 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethylhexyl)benzol wird nach AAV 6 unter Bestrahlung mittels Quecksilberlampe bei 200 W mit KO t -Bu versetzt. Nach 2h und 40 min wird nach AAV aufgearbeitet um 7.5 mg (6%) eines gelben Festkörpers zu erhalten.

GPC siehe Abbildung 3.12, $M_n = 6311$, $M_w = 2.6 \cdot 10^6$, PDI = 416; Niedermolekularer Anteil: $M_n = 5340$, $M_w = 62823$, PDI = 11.7.

5.6.12 Negishi-Kupplung zu 4-Hexyldiethylphtalat

Nach AAV 4 nimmt man 2.35 g (36 mmol, 2.4 Äq.) Zn, 190 mg (0.75 mmol, 5 mol%) I $_2$ sowie 3.37 mL (3.96 g, 24.0 mmol, 1.6 Äq.) *n*-Hexylbromid mit 25 mL abs. DMI zur Herstellung der Zink-Organyllösung. Dies wird nach der entsprechenden Reaktionszeit zu einer Lösung von 4.52 g (15.0 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromdiethylphtalat und 305 mg (0.45 mmol, 3 mol%) PEPPSI-IPrTM in 48 mL (0.94 mol/L, 45 mmol, 3.0 Äq.) einer LiBr-Lösung gegeben. Das Verfahren nach AAV liefert nach Säulenchromatographie mit PE/Et $_2$ O 4.02 g (13.1 mmol, 87%) des reinen Produkts.



$R_f = 0.63$ (PE/Et $_2$ O = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.881$ (t, 18-H $_3$), 1.26-1.34 (m, 15-17-H $_6$), 1.357 & 1.372 (t & t, 9 & 12-H $_6$), 1.58-1.65 (m, 14-H $_2$), 2.656 (t, 13-H $_2$), 4.345 (q, 8-H $_2$), 4.364 (q, 11-H $_2$), 7.314 (dd, 6-H), 7.470 (d, 2-H), 7.674 (d, 5-H) ppm.

$^4J_{2,6} = 1.6$ Hz, $^3J_{5,6} = 7.9$ Hz, $^3J_{8,9} = 7.1$ Hz, $^3J_{11,12} = 7.1$ Hz, $^3J_{13,14} = 7.6$ Hz, $^3J_{17,18} = 6.9$ Hz.

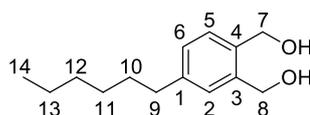
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$, 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.04$, 14.10 & 14.12 (9, 12 & 18-C), 22.58 & 31.60 (16 & 17-C), 28.83 (15-C), 30.95 (14-C), 35.68 (13-C), 61.39 & 61.55 (8 & 11-C), 128.58 (2-C), 128.99 (4-C), 129.16 (5-C), 130.65 (6-C), 133.90 (3-C), 146.78 (1-C), 167.39 (7-C), 168.24 (10-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 306 (5, [C₁₈H₂₆O₄]⁺), 261 (41, [C₁₆H₂₁O₃]⁺), 233 (100, [C₁₅H₂₁O₂]⁺), 189 (7, [C₁₂H₁₃O₂]⁺), 162 (16, [C₁₀H₁₀O₂]⁺).

C₁₈H₂₆O₄ (306.40) gef.: C: 70.49, H: 8.407
 ber.: C: 70.56, H: 8.55, O: 20.89

5.6.13 Reduktion zum 4-Hexyl-1,2-bishydroxymethylbenzol

Nach AAV 3 legt man unter Argonatmosphäre 1.96 g (51.7 mmol, 4.3 Äq.) LAH und 42.2 mL abs. THF vor. Nach Abkühlen werden 4.02 g (12.0 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hexyldiethylphthalat in 10.5 mL abs. THF zugespritzt. Nach vollendeter Zugabe wird 3 h zum Rückfluss erhitzt. Es wird weiterhin nach AAV verfahren, um 2.60 g des Rohprodukts zu erhalten und anschließend über eine Säulenchromatographie mit PE und EE aufgereinigt. Letztendlich werden 2.27 g (10.2 mmol, 78%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.38$ (PE/EE = 7:3).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.884$ (t, 14-H₃), 1.25-1.37 (m, 11-13-H₆), 1.55-1.65 (m, 10-H₂), 2.603 (t, 9-H₂), 2.84 (b, O-H₂), 4.718 & 4.726 (s & s, 7 & 8-H₄), 7.130 (dd, 6-H), 7.178 (d, 2-H), 7.255 (5-H) ppm.

$^4J_{2,6} = 1.5$ Hz, $^3J_{5,6} = 7.6$ Hz, $^3J_{9,10} = 7.7$ Hz, $^3J_{13,14} = 6.9$ Hz.

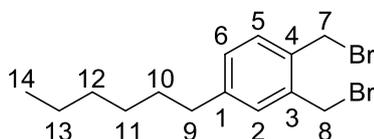
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.08$ (14-C), 22.59 & 31.71 (12 & 13-C), 29.01 (11-C), 31.38 (10-C), 35.61 (9-C), 64.14 (7-C), 64.47 (8-C), 128.44 (6-C), 129.81 (2-C), 129.95 (5-C), 136.63 (4-C), 139.37 (3-C), 143.42 (1-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 222 (2, [C₁₄H₂₂O₂]⁺), 204 (100, [C₁₄H₂₁O]⁺).

C₁₄H₂₂O₂ (222.32) gef.: C: 75.50, H: 10.04
 ber.: C: 75.63, H: 9.97, O: 14.39

5.6.14 Synthese von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol

AAV 2 folgend werden unter Argon bei RT 36.5 mL (36.5 mmol, 1 M, 4.0 Äq.) einer PBr_3 -Lösung in abs. DCM vorgelegt und über einen Zeitraum von 5 min mit einer Lösung von 2.03 g (9.14 mmol, 1.0 Äq.) 4-Hexyl-1,2-bishydroxymethylbenzol in 15 mL abs. DCM versetzt. Die erhaltene Lösung wird daraufhin für 19 h zum Rückfluss erhitzt. Hierbei scheidet sich ein gelber Festkörper an der Kolbenwand ab. Anschließend wird nach kurzem Abkühlen mit 120 mL PE verdünnt und mit weiteren 500 mL einer 7:3 PE/DCM-Mischung über eine Kieselgel-Fritte eluiert. Man trennt die Eluenten nach farblosen und gelben Fraktionen. Nach Entfernen des Lösungsmittels der ersten, farblosen Fraktion werden 2.90 g (8.32 mmol, 91%) eines farblosen Öls als Rohprodukt erhalten. Dieses ist Elementaranalysenrein.



$R_f = 0.84$ (PE/EE = 1:1), 0.71 (PE/ Et_2O = 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.890$ (t, 14- H_3), 1.26-1.38 (m, 11-13- H_6), 1.56-1.64 (m, 10- H_2), 2.586 (t, 9- H_2), 4.649 & 4.660 (s & s, 7 & 8- H_4), 7.116 (dd, 6-H), 7.177 (d, 2-H), 7.271 (d, 5-H) ppm.

$^4J_{2,6} = 1.8$ Hz, $^3J_{5,6} = 7.8$ Hz, $^3J_{9,10} = 7.8$ Hz, $^3J_{13,14} = 6.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.07$ (14-C), 22.57, 28.98 & 31.66 (11-13-C), 30.27 & 30.30 (7 & 8-C), 31.08 (10-C), 35.53 (9-C), 129.48 (6-C), 131.09 (5-C), 131.15 (2-C), 133.73 (4-C), 16.37 (3-C), 144.65 (1-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 348 (2, $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2]^+$), 277 (2, $[\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2]^+$), 267 (100, $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}]^+$), 197 (15, $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}]^+$), 188 (24, $[\text{C}_{16}\text{H}_{20}]^+$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ (348.12)	gef.:	C: 48.38,	H: 5.804
	ber.:	C: 48.3,	H: 5.79, Br: 45.91

5.6.15 Polymerisation des 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol

Nach AAV 6 wird eine Lösung von 504 mg (1.45 mmol, 1.0 Äq.) 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol in THF mittels Kältebad auf -78°C abgekühlt. Die Zugabe von $\text{KO}t\text{-Bu}$

erfolgt unter Bestrahlung bei 450 W mit einer Quecksilberdampf Lampe. Über 6 h erwärmt sich das Gemisch hierbei auf RT. Nach der Aufarbeitung nach AAV werden 114 mg (37%) eines gelben Festkörpers erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 303 K) δ = 0.63-1.00 (b), 1.00-1.45 (b), 1.45-1.82 (b), 2.07-2.74 (b), 6.5-7.66 (b) ppm.

GPC siehe Abbildung 3.10, $M_n = 7004$, $M_w = 25464$, PDI = 3.6.

5.6.16 Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol bei -78°C

Mit einem Kryostaten wird nach AAV 6 eine Lösung von 504 mg (1.45 mmol, 1.0 Äq.) 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol auf -78°C abgekühlt. Anschließend wird unter Bestrahlung mit einer Leistung von 450 W KO_t-Bu zugegeben. Die Aufarbeitung nach 2.5 h nach AAV liefert 178 mg (57%) eines gelben Festkörpers.

GPC siehe Abbildung 3.11, $M_n = 4590$, $M_w = 12580$, PDI = 2.7.

5.6.17 Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol bei -50°C

Eine Umsetzung nach AAV 6 von 206 mg (0.59 mmol, 1.0 Äq.) 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol in einer Lösung von THF bei -50°C unter Belichtung mit 450 W mit KO_t-Bu liefert nach Aufarbeitung 47 mg (37%) eines gelben Festkörpers.

GPC siehe Abbildung 3.11, $M_n = 7039$, $M_w = 239140$, PDI = 34.

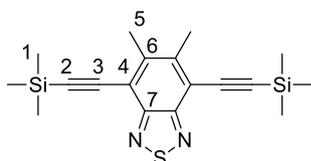
5.6.18 Polymerisation von 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol bei -25°C

Die Polymerisation von 210 mg (0.60 mmol, 1.0 Äq.) 1,2-Bisbrommethyl-4-(2-Ethyl)hexylbenzol nach AAV 6 bei -25°C durch Belichtung mit 450 W und Zugabe von KO_t-Bu führt zur Isolierung von 20 mg (15%) eines gelben Festkörpers.

GPC siehe Abbildung 3.11, $M_n = 7614$, $M_w = 299270$, PDI = 37.

5.6.19 Synthese des 5,6-Dimethyl-4,7-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Es werden 20 g (62.1 mmol, 1.0 Äq.) 4,7-Dibrom-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol, 301 mg (1.58 mmol, 3 mol%) CuI, 448 mg (0.62 mmol, 1 mol%) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ und 969 mg (3.66 mmol, 6 mol%) Triphenylphosphan vorgelegt und in 310 mL Et_3N gelöst. Anschließend werden 25.8 mL (186 mmol, 3.0 Äq.) TMS-Acetylen hinzugegeben und die Reaktionsmischung 2 h auf 60°C erwärmt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird die gelbe Suspension in 300 mL EE gegeben über Celite filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 300 mL Et_2O aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird erneut vom Lösungsmittel befreit und der Festkörper im Vakuum getrocknet. Es werden 22.1 g (61.8 mmol, 99%) des Produkts erhalten.



$R_f = 0.82$ (PE/EE = 1:1)

$mp = 177.0^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.334$ (s, 1- H_{18}), 2.596 (s, 5- H_6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = 0.36$ (1-C), 19.53 (5-C), 100.16 (2-C), 106.95 (3-C), 115.38 (4-C), 144.16 (6-C), 153.48 (7-C) ppm.

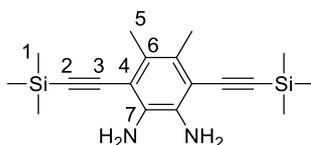
EI-MS m/z (%): 356 (60, $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SSi}_2]^+$), 341 (100, $[\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{SSi}_2]^+$), 163 (10, $[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{S}]^+$).

HR-EI-MS: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SSi}_2$ ber.: 356.1199
gef.: 356.11936

5.6.20 Reduktive Desulfurierung zum 2-Amino-3,6-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-4,5-dimethylanilin

Es werden 4.70 g (122 mmol, 2.0 Äq.) LAH in 530 mL abs. THF suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Anschließend werden 20.0 g (56.1 mmol, 1.0 Äq.) 5,6-Dimethyl-4,7-bis(2-

(trimethylsilyl)ethynyl)-2,1,3-benzo-thiadiazol in 220 ml abs. THF gelöst und langsam hinzugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird 2 h bei 0°C gerührt. Dabei wird die graue Suspension zunächst lila, schließlich dunkelbraun. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion werden bei 0°C 5.5 ml einer 15%igen KOH-Lösung hinzugegeben und weitere 15 min gerührt. Dann wird die entstandene Suspension langsam auf Wasser gegossen und schließlich die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 100 mL Et₂O extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Es wird über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 16.8 g (51.1 mmol, 91%) des Produkts als gelber Feststoff erhalten.



$R_f = 0.66$ (PE/EE = 1:1)

$mp = 151.6^\circ\text{C}$

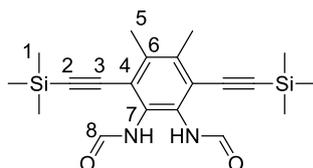
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.254$ (s, 1-H₁₈), 2.279 (s, 5-H₆), 4.826 (s, N-H₄) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 1.35$ (1-C), 18.40 (5-C), 103.60 (2-C), 104.77 (3-C), 108.46 (4-C), 126.05 (6-C), 135.39 (7-C) ppm.

ESI-MS m/z (%): 329.6 [C₁₈H₂₈N₂Si₂+H⁺], 657.6 [C₃₆H₅₆N₄Si₄+H⁺].

5.6.21 Formylierung zum 3,6-Bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-4,5-dimethylbenzol-1,2-diformamid

Es werden 14.0 g (42.6 mmol, 1.0 Äq.) 2-Amino-3,6-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-4,5-dimethylanilin in 55 mL abs. Et₂O gelöst und auf 0°C abgekühlt. Dann werden 15 mL (165 mmol, 3.5 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid hinzugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Während der Reaktion fällt ein heller Feststoff aus der Lösung aus, der nach Beendigung der Reaktion filtriert und mit kaltem Et₂O gründlich gewaschen wird. Abschließend wird der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet. Es werden 11.7 g (30.3 mmol, 71%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.10$ (PE/EE = 2:1)

$mp = 211-212^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.274$ („t“, 1- H_{18}), 2.423 („d“, 5- H_6), 7.726 („dd“, N- H_2), 8.325 („t“, 8- H_2) ppm.

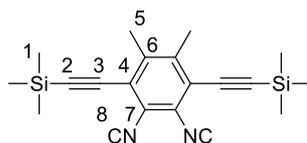
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = 0.25$ (1-C), 18.85 (5-C), 99.25 & 100.58 (2-C), 106.51 & 108.34 (3-C), 118.54-121.42 (4-C), 129.44-130.28 (7-C), 138.02-139.00 (6-C), 159.10-163.79 (8-C) ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$: (384.17)	ber.:	C:62.45	H:7.34	N:7.28
	gef.:	C:62.51	H:7.16	N:7.31

ESI-MS m/z (%):407.4 [$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}+\text{Na}^+$].

5.6.22 Dehydratisierung zur Darstellung des 3,6-Bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-4,5-dimethylbenzol-1,2-diisocyanids

Man löst zunächst 11.0 g (28.6 mmol, 1.0 Äq.) 3,6-Bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-4,5-dimethylbenzol-1,2-diformamid bei 0°C in 280 mL abs. THF und 40 mL Et_3N . Anschließend werden langsam 8 mL (85.0 mmol, 3.0 Äq.) POCl_3 hinzugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 0°C gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz auf 500 mL einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 100 mL Et_2O extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Diese werden zwei Mal mit je 50 mL einer gesättigten NaCl -Lösung, anschließend nochmals mit einer gesättigten Na_2EDTA -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Abschließend wird die gelbe Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wobei beige-braune Kristalle als Rohprodukt erhalten werden. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt, sodass 10.4 g (theoretische Ausbeute: 9.96 g) Rohausbeute des Produkts erhalten werden. Zur besseren Reinheit und nachfolgenden Umsetzung wird möglichst zeitnah aus PE/DCM kristallisiert.



$R_f = 0.71$ (PE/EE = 2:1)

$mp = 164-165^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.315$ (s, 1- H_{18}), 2.447 (s-5- H_6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = 0.25$ (1-C), 19.23 (5-C), 97.96 (2-C), 110.17 (3-C), 122.06 (4-C), 124.05 (7-C), 141.33 (6-C), 174.38 (8-C) ppm.

HR-EI-MS: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_2$ ber.: 348.1478

gef.: 348.14412

5.7 Arbeiten zur 3,10-difunktionalisierten Dibenzo[*a,h*]anthracenen

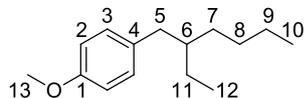
5.7.1 Synthese von 4-(2-Ethylhexyl)anisol

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[282] werden zur Herstellung des Grignard-Reagenzes 2.13 g (32.6 mmol, 1.6 Äq.) Magnesium mit 10 mL abs. THF benetzt und mit einer geringen Menge Iod versetzt. Es wird bis zur Entfärbung gerührt, um dem Gemisch anschließend 5.72 ml (6.18g, 32.0 mmol, 1.6 Äq.) 2-Ethylhexylbromid tropfenweise zuzuführen. Hierbei wird die Intensität der Reaktion durch die Tropfgeschwindigkeit reguliert. Nach vollendeter Zugabe wird mit 10 mL abs. THF verdünnt und für 6.5 h zum Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen wird die überstehende schwarze Lösung mit einer Suspension aus 4.36 g (32.0 mmol, 1.6 Äq.) ZnCl_2 in 10 mL versetzt. Hierbei erhitzt sich das Gemisch deutlich. Anschließend wird erneut mit 10 mL abs. THF verdünnt und mit 4.95 mL (3.72 g, 32.0 mmol, 1.6 Äq.) TMEDA versetzt. Hierbei wird eine klare Lösung erhalten.

Die Lösung des Zink-Organyls wird schließlich zu einer bei 55°C gerührten Lösung von 2.51 mL (3.74 g, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromanisol und 423 mg (0.60 mmol, 3 mol%) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ in 40 mL abs. THF über einen Zeitraum von 17 min gespritzt. Das Gemisch wird bei angegebener Temperatur für 2 d gerührt, um anschließend mit 100 mL PE und 100 mL einer ges. NH_4Cl -Lösung versetzt zu werden. Nach Separation der Phasen wird die organische Phase mit 100 mL einer ges. Na_2EDTA -Lösung sowie mit 100 mL einer ges.

NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird im Vakuum destilliert. Hierbei werden 3.84 g (17.4 mmol, 87%) des reinen Produkts als farbloses Öl erhalten.



$R_f = 0.40$ (PE/Et₂O = 97:3).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.83-0.91$ (m, 10 & 12-H₆), 1.21-1.33 (m, 7-9 & 11-H₈), 1.47-1.55 (m, 6-H), 2.456 (dd, 5-H), 2.483 (dd, 5'-H), 3.789 (s, 13-H₃), 6.814 (d, 2-H₂), 7.057 (d, 3-H₂) ppm.

³J_{2,3} = 8.6 Hz, ³J_{5,6} = 7.0 Hz, ³J_{5',6} = 7.0 Hz, ²J_{5,5'} = 17.4 Hz.

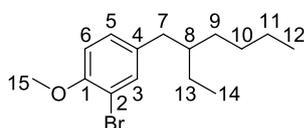
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 10.78$ & 14.11 (10 & 12-C), 23.87 & 28.87 (8 & 9-C), 25.37 & 32.30 (7 & 11-C), 39.16 (5-C), 41.21 (6-C), 55.22 (13-C), 113.50 (2-C), 130.01 (3-C), 133.90 (4-C), 157.58 (1-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 220 (13, [C₁₅H₂₄O]⁺), 135 (2, [C₉H₁₁O]⁺), 121 (100, [C₈H₉O]⁺), 91 (3, [C₇H₇]⁺), 77 (2, [C₆H₅]⁺), 57 (3, [C₄H₉O]⁺), 32 (24, [CH₄O]⁺), 28 (97, [C₂H₄]⁺).

HR-EI-MS: C₁₅H₂₄O ber.: 220.1827
gef.: 220.18161

5.7.2 Bromierung zum 2-Brom-4-(2-ethyl)hexylanisol

In Anlehnung an die Literatur^[245] wird eine Lösung von 1.32 g (5.97 mmol, 1.0 Äq.) 4-(2-Ethylhexyl)anisole in 1 mL MeCN in eine Lösung von 1.28 g (7.17 mmol, 1.2 Äq.) NBS in 22 mL MeCN gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in genügend PE aufgenommen, filtriert und mit viel PE gewaschen. Das Filtrat wird erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt destilliert man anschließend über ein Kugelrohr und reinigt mit PE säulenchromatographisch auf. Es werden 1.71 g (5.72 mmol, 96%) des Produkts als farbloses Öl erhalten.



$R_f = 0.46$ (PE/Et₂O = 97:3).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.84-0.91$ (m, 12 & 14-H₆), 1.19-1.32 (9-11 & 13-H₈), 1.47-1.54 (m, 8-H), 2.426 (dd, 7-H), 2.461 (dd, 7'-H), 3.870 (s, 15-H₃), 6.804 (d, 6-H), 7.028 (dd, 5-H), 7.325 (d, 3-H) ppm.

$^4J_{3,5} = 2.0$ Hz, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz, $^3J_{7,8} = 7.0$ Hz, $^3J_{7',8} = 7.2$ Hz, $^2J_{7,7'} = 17.2$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 10.74$ & 14.09 (12 & 14-C), 23.01 & 28.81 (10 & 11-C), 25.32 & 32.22 (9 & 13-C), 38.88 (7-C), 41.10 (8-C), 56.26 (15-C), 111.26 (2-C), 111.72 (6-C), 129.01 (5-C), 133.77 (3-C), 135.62 (4-C), 153.86 (1-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 298 (33, [C₁₅H₂₃BrO]⁺), 213 (6, [C₉H₁₀BrO]⁺), 199 (100, [C₈H₈BrO]⁺), 298 (33, [C₁₅H₂₃BrO]⁺), 185 (3, [C₇H₆BrO]⁺), 77 (12, [C₆H₅]⁺), 57 (10, [C₄H₉O]⁺).

HR-EI-MS: C₁₅H₂₃BrO ber.: 298.0932
gef.: 298.09321

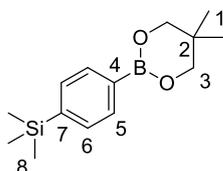
5.7.3 *in-situ*-Herstellung einer 1,3,2-Dioxoborinan-Lösung

Es werden in Anlehnung an die Vorschrift nach Percec^[242] 1.1 g (10.0 mmol, 1.0 Äq.) wasserfreies Neopentylglykol in 5 mL abs. Toluol gelöst. Anschließend wird auf 0°C gekühlt und 1 mL (10.0 mmol, 1.0 Äq.) Boran-Dimethylsulfid-Komplex langsam hinzuge tropft. Es wird weitere 30 min bei 0°C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt und so lange gerührt, bis die Gasentwicklung abgeklungen ist. Anschließend wird die Lösung ohne weitere Behandlung oder Analytik für die Borylierung verwendet.

5.7.4 Synthese von 5,5-Dimethyl-2-(4-trimethylsilylphenyl)-1,3,2-dioxoborinan

Es werden 245 mg (0.45 mmol, 0.1 Äq.) (dppp)NiCl₂ und 188 mg (0.45 mmol, 0.1 Äq.) dppp eingewogen, für zehn Minuten evakuiert und anschließend mit Argon gespült. Zu den beiden Feststoffen werden 5 mL abs. Toluol, 2 mL (13.6 mmol, 3.0 Äq.) Et₃N und 0.8 mL (4.5 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromtrimethylsilylbenzol hinzugefügt und schließlich die *in-situ*-hergestellte Neopentylglykolboranlösung hinzuge tropft. Die rötliche Suspension wird zum Rückfluss erhitzt und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn vollständiger Umsatz angezeigt wird, werden 10 mL einer ges. NH₄Cl-Lösung zur grünlichen Suspension hinzugegeben und die wässrige Phase drei Mal mit DCM extrahiert. Die

organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wird auf *n*-Hexan umkristallisiert, wobei 649 mg (2.48 mmol, 55%) eines farblosen Feststoffs als Produkt erhalten werden können.



Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[283]

$R_f = 0.45$ (PE:Et₂O = 9:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.267$ (s, 8-H₉), 1.021 (s, 1-H₆), 3.766 (s, 3-H₄), 7.522 (d, 5-H₂), 7.703 (d, 6-H₂) ppm.

³J_{5,6} = 8.1 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = -0.92$ (8-C), 22.18 (1-C), 32.21 (2-C), 72.58 (3-C), 132.85 (5-C), 133.33 (6-C), 143.67 (7-C) ppm, 4-C nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz, 300 K): $\delta = 26.90$ ppm.

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 60 MHz, 300 K): $\delta = -4.13$ ppm.

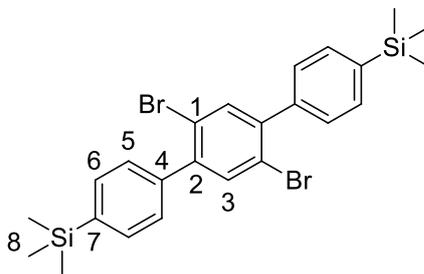
5.7.5 Synthese von 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-dibrombenzol

Es werden 1.46 g (3.00 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Dibrom-2,5-diiodobenzol, 1.28 g (6.6 mmol, 2.2 Äq.) 4-TMS-Phenylboronsäure sowie 173 mg (0.15 mmol, 5 mol%) (Ph₃P)₄Pd unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit 20 mL abs. THF versetzt. Die gerührte Lösung wird anschließend mit einer Lösung aus 3.56 g (25.8 mmol, 8.6 Äq.) Kaliumcarbonat in 18 mL H₂O versetzt und zum Rückfluss erhitzt.

Nach 23 h Reaktionszeit werden weitere 125 mg (0.64 mmol, 0.2 Äq.) 4-TMS-Phenylboronsäure sowie 122 mg (0.1 mmol, 3.5 mol%) (Ph₃P)₄Pd hinzugegeben und für weitere 19 h erhitzt.

Nach Abkühlen auf RT wird das Gemisch mit 100 mL MTBE sowie mit 100 mL H₂O versetzt und die erhaltenen Phasen separiert. Es wird mit 60 mL H₂O gewaschen und mit 100 mL MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 150 mL einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Filtration vom Lösungsmittel befreit.

Es wird auf Kieselgel immobilisiert, um über eine Glasfritte mit Kieselgel aufgereinigt zu werden. Es wird mit PE eluiert, um 1.10 g (2.07 mmol, 69%) des reinen Produkts zu erhalten.



$R_f = 0.23$ (PE).

$mp = 249-253^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.323$ (s, 8- H_{18}), 7.438 (d, 5- H_4), 7.611 (d, 6- H_4), 7.640 (s, 3- H_2) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = -1.11$ (8-C), 121.27 (1-C), 128.50 (5-C), 133.14 (6-C), 135.31 (3-C), 139.77 (4-C), 140.51 (7-C), 142.86 (2-C) ppm.

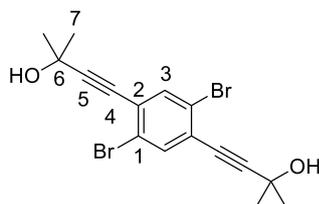
EI-MS m/z (%): 532 (40, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Si}_2^+$), 517 (100, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{Si}_2^+$).

HR-EI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Si}_2$ ber.: 530.0095
gef.: 530.00828

5.7.6 Sonogashirakupplung zum 1,6-Dibrom-2,5-bis(3-methylbut-1-in-3-ol)benzol

Im Gegensatz zur Literaturvorschrift^[274] werden 19.5 g (40.0 mmol, 1.0 Äq.) Dibromdiodbenzol, 561 mg (0.80 mmol, 2 mol%) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ sowie 304 mg (1.60 mmol, 4 mol%) CuI unter Argonatmosphäre vorgelegt. Es wird mit 120 ml abs. Et_3N versetzt und unter Rühren auf 50°C erhitzt. Anschließend gibt man in einer Portion 8.16 mL (7.07 g, 84.0 mmol, 2.1 Äq.) 2-Hydroxy-2-methylbut-3-in zu, woraufhin sich das Gemisch zügig schwarz färbt. Nach kurzer Zeit beginnt ein farbloser Feststoff auszufallen. Es wird für 16 h erhitzt und nach Abkühlen mit 400 mL DCM sowie 300 mL einer Na_2EDTA -Lösung versetzt. Die Phasen werden separiert und nach Waschen mit 300 mL H_2O sowie 300 mL einer ges. NaCl -Lösung die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des

Lösungsmittels werden die 17.7 g Rohprodukt auf 25 g SiO₂ immobilisiert. Es wird mit PE/Et₂O über eine Säulenchromatographie aufgereinigt, um 13.7 g (34.3 mmol, 86%) des reinen Produkts zu erhalten.



$R_f = 0.43$ (PE/Et₂O = 6:4).

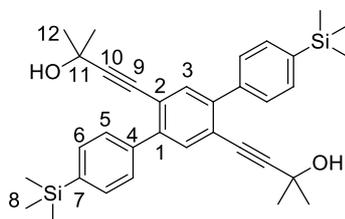
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[274]

C₁₆H₁₆Br₂O₂ (400.11)	gef.:	C: 48.1,	H: 4.013,	N: 0.0
	ber.:	C: 48.03,	H: 4.03,	N: 0.0, Br: 38.94

5.7.7 Suzukikupplung zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(3-hydroxy-3-methylbutinyl)benzol

Es werden 10.6 g (26.5 mmol, 1.0 Äq.) 1,6-Dibrom-2,5-bis(3-hydroxy-3-methylbutinyl)-benzol, 12.8 g (66.2 mmol, 2,5 Äq.) 4-TMS-Phenylboronsäure, 2.29 g (1.99 mmol, 7.5 mol%) (Ph₃P)₄Pd sowie 520 mg (1.99 mmol, 7.5 mol%) Triphenylphosphan unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit 400 mL entgastem abs. Toluol und 132 mL entgastem abs. EtOH versetzt und unter Rühren gelöst. Parallel werden 36.6 g (264 mmol, 10.0 Äq.) K₂CO₃ in 132 mL entgastem H₂O gelöst. Die wässrige Lösung wird schnell der organischen Lösung zugespritzt und das Gemisch mittels Heizpilz zum Rückfluss erhitzt.

Nach 18 h wird auf RT abkühlen gelassen, um anschließend die Phasen im Scheidetrichter zu trennen. Die wässrige Phase wird mit 600 mL EE extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen mit 800 mL H₂O und 600 mL einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na₂SO₄, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 22.7 g eines schwarzen Festkörpers erhalten. Es wird auf 41,5 g SiO₂ immobilisiert und über eine Säulenchromatographie mit PE/EE aufgereinigt um 14.2 g (26.4 mmol, 99%) des reinen Produkts zu erhalten.



$R_f = 0.31$ (PE/EE = 8:2).

$mp = 239-240^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.311$ (s, 8-H₁₈), 1.465 (s, 12-H₁₂), 1.872 (b, O-H₂), 7.548 (s, 3-H₂), 7.588 (s, 5 & 6-H₈) ppm.

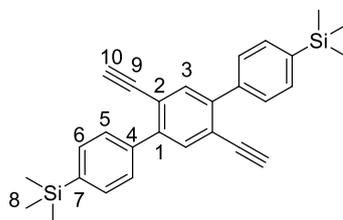
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = -1.11$ (8-C), 30.97 (12-C), 65.60 (11-C), 81.45 (9-C), 98.05 (10-C), 121.22 (2-C), 128.41 & 132.86 (5 & 6-C), 139.65 & 142.48 (1 & 4-C), 139.99 (7-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 538 (72, $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Si}_2^+$), 523 (16, $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{Si}_2^+$), 505 (16, $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}_2^+$), 480 (16, $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}^+$), 422 (11, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Si}_2^+$), 407 (41, $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{OSi}^+$), 375 (32, $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{OSi}^+$), 73 (100, $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$).

HR-EI-MS: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Si}_2$ ber.: 538.2722
gef.: 538.27399

5.7.8 Entschützung zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-diethynylbenzol

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[244] werden 216 mg (0,4 mmol, 1,0 Äq.) 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(3-hydroxy-3-methyl)butinylbenzol, 170 mg (0,8 mmol, 2,0 Äq.) K_3PO_4 sowie 45 mg (0,8 mmol, 2,0 Äq.) KOH unter Argonatmosphäre vorgelegt. Es wird mit 16 mL abs. Toluol versetzt und unter Rühren für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT filtriert man über SiO_2 und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Es werden 79 mg (0,39 mmol, 98%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.57$ (PE/ Et_2O = 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.323$ (s, 8-H₁₈), 3.250 (s, 10-H₂), 7.607 & 7.631 (d & d, 5 & 6-H₈), 7.650 (s, 3-H₂) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.2$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ = -1.09 (8-C), 81.86 (10-C), 82.28 (9-C), 121.06 (2-C), 128.34 & 133.15 (5 & 6-C), 135.08 (3-C), 139.22 & 142.78 (1 & 4-C), 140.14 (7-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 422 (31, [C₂₈H₃₀Si₂]⁺), 407 (100, [C₂₇H₂₇Si₂]⁺), 349 (5, [C₂₅H₂₁Si]⁺), 73 (45, [C₃H₉Si]⁺).

HR-EI-MS: C₂₈H₃₀Si₂ ber.: 422.1886
gef.: 422.18783

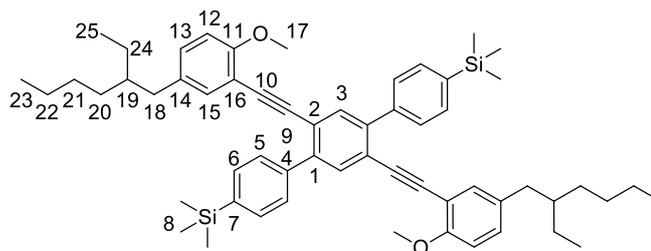
5.7.9 Synthese von 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(2-(2-methoxy-5-(2-ethylhexyl))phenylethynyl)benzol

5.7.9.1 Ausgehend von 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(3-hydroxy-3-methylbutinyl)benzol

Es werden 107 mg (0.20 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(3-hydroxy-3-methylbutinyl)benzol, 14 mg (0.02 mmol, 10 mol%) (Ph₃P)₂PdCl₂, 3.8 mg (0.02 mmol, 10 mol%) CuI sowie 29 mg (0.44 mmol, 2.2 Äq.) gepulvertes KOH unter Argonatmosphäre vorgelegt. Das Gemenge wird mit einer Lösung von 131 mg (0.44 mmol, 2.2 Äq.) 2-Brom-4-(2-ethyl)hexylanisol in 1 mL abs. Toluol versetzt. Nach Zugabe von 1 mL abs. Et₃N wird für 7 d auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit EE verdünnt, die organische Phase mit einer ges. Na₂EDTA, mit H₂O sowie mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 207 mg Rohprodukt erhalten. Es wird über eine Kieselgelsäule mit PE/Et₂O eluiert, um 53 mg (0.06 mmol, 31%) des nicht reinen Produkts zu erhalten.

5.7.9.2 Ausgehend von 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-diethynylbenzol

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[284] werden 84.5 mg (0.20 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-diethynylbenzol, 23 mg (0.02 mmol, 10 mol%) (Ph₃P)₄Pd sowie 3.8 mg (0.02 mmol, 10 mol%) CuI unter Argon vorgelegt. Es wird eine Lösung von 195 mg (0.65 mmol, 3.3 Äq.) 2-Brom-4-(2-ethyl)hexylanisol in 1.6 mL abs. THF zugespritzt und anschließend mit 0.4 mL abs. Et₃N versetzt. Nach Erhitzen für 2 d mit einem 70°C warmen Ölbad wird mit EE verdünnt und mit H₂O sowie einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet, um 19 mg (0.02 mmol, 11%) des nicht sauberen Produkts zu erhalten.



$R_f = 0.61$ (PE/Et₂O = 9:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.341$ (s, 8-H₁₈), 0.83-0.93 (m, 23 & 25-H₁₂), 1.19-1.35 (m, 20-22 & 24-H₁₆), 1.47-1.55 (m, 19-H₂), 2.412 (dd, 18-H₂), 2.449 (dd, 18'-H₂), 3.808 (s, 17-H₆), 6.675 (d, 12-H₂), 7.042 (dd, 13-H₂), 7.101 (d, 15-H₂), 7.645 (d, 6-H₄), 7.775 (s, 3-H₂), 7.879 (d, 5-H₄) ppm.

³ $J_{5,6} = 7.9$ Hz, ³ $J_{12,13} = 8.4$ Hz, ⁴ $J_{13,15} = 2.2$ Hz, ² $J_{18,18'} = 13.7$ Hz, ³ $J_{18,19} = 7.3$ Hz, ³ $J_{18',19} = 7.0$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = -1.03$ (8-C), 10.73 & 14.10 (23 & 25-C), 23.04, 25.28, 28.85 & 32.28 (20-22 & 24-C), 39.05 (18-C), 41.02 (19-C), 55.78 (17-C), 90.74 (10-C), 92.89 (9-C), 110.52 (12-C), 112.19 (16-C), 121.79 (2-C), 128.72 (5-C), 130.46 (13-C), 132.91 (6-C), 133.72 (14-C), 133.87 (15-C), 134.23 (3-C), 139.43 (7-C), 139.90 (4-C), 141.78 (1-C), 158.24 (11-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 858 (100, [C₅₈H₇₄O₂Si₂]⁺), 843 (5, [C₅₇H₇₁O₂Si₂]⁺), 828 (3, [C₅₆H₆₈O₂Si₂]⁺), 759 (2, [C₅₁H₅₉O₂Si₂]⁺), 716 (7, [C₄₈H₅₂O₂Si₂]⁺), 73 (20, [C₃H₉Si]⁺).

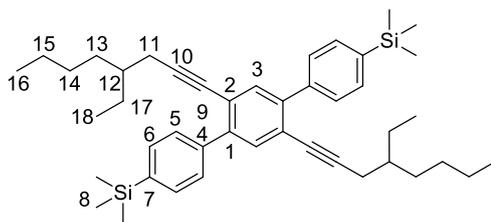
HR-EI-MS: C₅₆H₆₈O₂Si₂ (Fragmentation) ber.: 828.4757

gef.: 828.47519

5.7.10 Substitution zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(4-ethyl)octynyl-benzol

Es werden 86 mg (0.20 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-diethynylbenzol in 1 mL abs. THF gelöst und im Eisbad mit 137 mg (2.96 mmol/g, 0.41 mmol, 2.0 Äq.) *n*-BuLi in *n*-Hexan versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit 90 μ L (98 mg, 0.51 mmol, 2.5 Äq.) 2-Ethylhexylbromid in 5 mL abs. DMF versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird mit Et₂O verdünnt und mit H₂O und einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wird mit PE/Et₂O säulenchromatographisch aufgereinigt, um 6 mg

(0.01 mmol, 5%) des Produkts zu erhalten. Nebenbei werden 17 mg (0.03 mmol, 16%) des einfach substituierten Zwischenprodukts erhalten.



$R_f = 0.41$ (PE/Et₂O = 9:1).

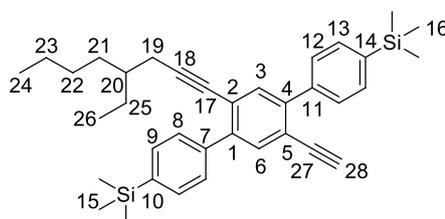
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.311$ (s, 8-H₁₈), 0.809 (t, 18-H₆), 0.870 (t, 16-H₆), 1.15-1.31 (m, 13-15 & 17-H₁₆), 1.35-1.42 (m, 12-H₂), 2.279 (dd, 11-H₂), 2.324 (dd, 11'-H₂), 7.508 (s, 3-H₂), 7.564 (d, 6-H₄), 7.604 (d, 5-H₄) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.1$ Hz, $^3J_{11,12} = 5.6$ Hz, $^3J_{11',12} = 5.4$ Hz, $^2J_{11,11'} = 16.8$ Hz, $^3J_{15,16} = 6.9$ Hz, $^3J_{17,18} = 7.4$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = -0.01$ (8-C), 12.24 (18-C), 15.19 (16-C), 23.99 (15-C), 24.21 (11-C), 27.07 (17-C), 30.18 (14-C), 33.88 (13-C), 39.82 (12-C), 81.79 (9-C), 94.47 (10-C), 122.90 (2-C), 129.53 (5-C), 134.00 (6-C), 135.22 (3-C), 140.31 (7-C), 141.40 (4-C), 143.10 (1-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 646 (49, [C₄₄H₆₂Si₂]⁺), 631 (3, [C₄₃H₅₉Si₂]⁺), 547 (6, [C₃₇H₄₇Si₂]⁺), 57 (76, [C₄H₉]⁺).

HR-EI-MS: C₄₄H₆₂Si₂ ber.: 646.4389
gef.: 646.43903



$R_f = 0.33$ (PE/Et₂O = 9:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.315$ & 0.318 (s & s, 15 & 16-H₁₈), 0.814 (t, 26-H₃), 0.873 (t, 24-H₃), 1.16-1.32 (m, 21-23 & 25-H₈), 1.36-1.45 (m, 20-H), 2.290 (dd,

19-H), 2.335 (dd, 19'-H), 3.110 (s, 28-H), 7.542 (s, 3-H), 7.56-7.65 (m, 6, 8, 9, 12 & 13-H₉) ppm.

$^3J_{19,20} = 5.7$ Hz, $^3J_{19',20} = 5.4$ Hz, $^2J_{19,19'} = 17.0$ Hz, $^3J_{23,24} = 6.8$ Hz, $^3J_{25,26} = 7.4$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = -1.09$ (15 & 16-C), 11.16 (26-C), 14.10 (24-C), 22.90 (23-C), 23.33 (19-C), 26.00 (25-C), 29.07 (22-C), 32.80 (21-C), 38.70 (20-C), 80.15 (17-C), 81.14 (28-C), 82.90 (27-C), 94.27 (18-C), 119.49 (5-C), 123.36 (2-C), 128.36, 128.40, 132.97 & 133.07 (8, 9, 12 & 13-C), 134.34 (3-C), 134.87 (6-C), 139.51 & 139.61 (10 & 14-C), 139.84 & 139.91 (7 & 11-C), 142.12 (1-C), 142.66 (4-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 534 (100, [C₃₆H₄₆Si₂]⁺), 519 (34, [C₃₄H₄₃Si₂]⁺), 461 (2, [C₃₃H₃₇Si]⁺), 435 (25, [C₂₉H₃₁Si₂]⁺).

HR-EI-MS: C₃₆H₄₆Si₂ ber.: 534.3137
gef.: 534.31502

5.7.11 Kupplung zum 1,4-Dibrom-2,5-bis(octinyl)benzol

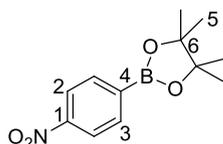
In Anlehnung an die Literatur^[259] werden 18 g (36.9 mmol, 1.0 Äq.) Dibromdiiodbenzol, 703 mg (3.7 mmol, 10 mol%) CuI, 518 mg (0.7 mmol, 2 mol%) (Ph₃P)₂PdCl₂ und 744 mg (2.3 mmol, 6 mol%) TBAB vorgelegt und in 56 mL abs. THF, 84 mL abs. Toluol und 84 mL *i*-Pr₂NH gelöst. Schließlich werden langsam 10.8 mL (73.8 mmol, 2.0 Äq.) Octin hinzugegeben. Die Reaktion wird 50°C bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Es werden 100 mL Chloroform hinzugefügt und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird zunächst mit 50 mL einer 5%-igen Salzsäure, dann mit 50 mL H₂O und schließlich zwei Mal mit 50 mL einer 5%-igen NH₄Cl-Lösung gewaschen. Nachdem ein letztes Mal mit 50 mL H₂O gewaschen wird, wird die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es werden 19 g eines gelben Feststoffs als Rohprodukt erhalten, das zunächst mittels Flashsäulenchromatographie mit PE aufgereinigt wird. Das erhaltene gelbe Pulver wird aus Ethanol und Methanol umkristallisiert um 10.3 g (22.9 mmol, 62%) zu erhalten.

$R_f = 0.87$ (PE/Et₂O = 9:1).

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[259]

5.7.12 Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-Nitrophenyl)-1,3,2-dioxaborolan

Es werden 400 mg (2 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromnitrobenzol, 704 mg (2.8 mmol, 1.4 Äq.) Bis(pinacolato)diboran, 583 mg (5.9 mmol, 3.0 Äq.) KOAc und 38 mg (0.05 mmol, 0.03 Äq.) (dppf)PdCl₂ in 12 mL abs. 1,4-Dioxan suspendiert und zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach 2 h wird die lachsfarbene Suspension mit 20 mL dest. H₂O versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 50 mL Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 513 mg eines rotbraunen Feststoffs als Rohausbeute erhalten. Das Rohprodukt wird auf eine Kieselgel-Fritte gegeben und das Produkt mit PE:Et₂O = 9:1 als Laufmittel eluiert. Die farblose Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wobei 398 mg (1.62 mmol, 81%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten werden können.



Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[285]

$R_f = 0.83$ (PE:Et₂O = 9:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 1.365$ (s, 5-H₁₂), 7.958 (d, 3-H₂), 8.188 (d, 2-H₂) ppm.

³J_{2,3} = 8.7 Hz.

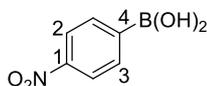
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 25.12$ (5-C), 84.83 (6-C), 122.54 (2-C), 135.83 (3-C), 150.048 (1-C) ppm, 4-C nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz, 303 K): $\delta = 30.47$ ppm.

5.7.13 Hydrolyse zur 4-Nitrophenylboronsäure

Es werden in Anlehnung an die Literaturvorschrift^[286] 199 mg (0.8 mmol, 1.0 Äq.) 4-Nitrophenylboronsäurepinakolester in 0.7 mL H₂O und 0.7 mL THF vorgelegt und 513 mg (2.4 mmol, 3.0 Äq.) NaIO₄ hinzugefügt. Es wird bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt, wobei die farblose Suspension langsam beige wird. Schließlich wird 1 mL 2 N Salzsäure hinzugetropft und die Reaktion anschließend dünnschichtchromatographisch verfolgt.

Nachdem die Reaktion beendet ist, werden 10 mL EE hinzugefügt und die wässrige Phase drei Mal mit je 10 mL EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die gewünschte Boronsäure kann als eierschalenfarbener Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden.



Die analytischen Daten entsprechen dabei denen der Literatur.^[285]

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz, 300 K): δ = 8.013 (d, 3-H₂), 8.176 (d, 2-H₂), 8.477 (s, O-H₂) ppm.

$^3J_{2,3}$ = 8.7 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ = 122.06 (2-C), 135.19 (3-C), 149.74 (1-C) ppm. 4-C nicht beobachtet.

EI-MS m/z (%): 447 (100, [C₁₈H₁₂B₃N₃O₉]⁺), 401 (90, [C₁₈H₁₂B₃N₂O₇]⁺).

ESI-MS m/z (%): 190.8 [C₆H₆BNO₄+Na⁺].

5.7.14 Suzukikupplung zum 1,4-Bis(4-Nitrophenyl)-2,5-dioctinylbenzol

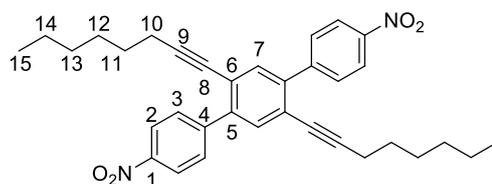
5.7.14.1 *Unter Verwendung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-Nitrophenyl)-1,3,2-dioxaborolan*

100 mg (0.22 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Dibrom-2,5-di-1-octinylbenzol, 138 mg (0.55 mmol, 2.5 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-Nitrophenyl)-1,3,2-dioxaborolan, 469 mg (4.42 mmol, 20 Äq.) Na₂CO₃ sowie 25 mg (0.02 mmol, 10 mol%) (PPh₃)₄Pd werden in einem entgasten Gemisch aus 9 mL abs. Toluol, 2.3 mL abs. EtOH und 2.3 mL H₂O zum Rückfluss erhitzt. Nach 2 d wird das Reaktionsgemisch nach Erkalten mit 10 mL H₂O versetzt und drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum einer Säulenchromatographie unterzogen, um 43 mg (0.08 mmol, 36%) eines hellgelben Feststoffs zu erhalten.

5.7.14.2 *Verwendung der 4-Nitrophenylboronsäure*

Es werden zunächst 9 mL abs. Toluol, 2 mL abs. EtOH und 2 mL H₂O entgast. Das Lösungsmittelgemisch wird anschließend zu 100 mg (0.2 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Dibrom-2,5-di-1-octinylbenzol, 92 mg (0.5 mmol, 2.5 Äq.) 4-Nitroboronsäure, 487 mg (4.4 mmol, 20.0 Äq.)

Na₂CO₃, 26 mg (0.02 mmol, 0.1 Äq.) (PPh₃)₄Pd und 6 mg (0.02 mmol, 0.1 mmol) Triphenylphosphan hinzugegeben, wobei eine leicht grünliche Suspension entsteht. Die Reaktion wird auf 80°C erwärmt und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn die Reaktion beendet ist, werden 10 mL H₂O hinzugefügt und die wässrigen Phasen drei Mal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Na₂SO₄ getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es werden 206 mg braunes Öl als Rohausbeute erhalten. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Flash-Säulenchromatographie. Es werden 87.3 mg (0.15 mmol, 74%) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.



$R_f = 0.25$ (PE:Et₂O = 95:5).

$mp = 119-120^\circ\text{C}$.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.862$ (t, 15-H₆), 1.182-1.307 (m, 12-14-H₁₂), 1.466 (,quint', 11-H₄), 2.308 (t, 10-H₄), 7.537 (s, 7-H₂), 7.786 (d, 3-H₄), 8.293 (d, 2-H₄) ppm.

³J_{2,3} = 8.9 Hz, ³J_{10,11} = 7.1 Hz, ³J_{14,15} = 7.1 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.19$ (15-C), 19.75 (10-C), 22.72 (14-C), 28.45 (11-C), 28.75 (12-C), 31.50 (13-C), 79.00 (8-C), 97.04 (9-C), 122.35 (6-C), 123.44 (2-C), 130.30 (3-C), 134.14 (7-C), 141.16 (5-C), 146.28 (4-C), 147.59 (1-C) ppm.

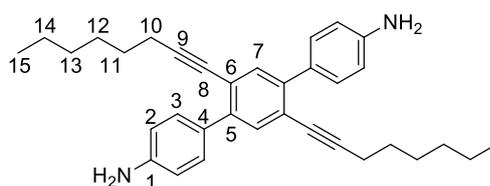
EI-MS m/z (%): 536 (100, [C₃₄H₃₆N₂O₄]⁺), 493 (10, [C₃₁H₂₉N₂O₄]⁺), 349 (40, [C₂₆H₂₃N]⁺).

C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₄ : (536.27)	ber.:	C:76.09	H:6.76	N:5.22
	gef.:	C:76.23	H:6.903	N:4.947

5.7.15 Reduktion zum 1,4-Bis(4-Aminophenyl)-2,5-diocetylbenzol

Es werden 30 mg (0.06 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Bis(4-Nitrophenyl)-2,5-diocetylbenzol in 0.3 mL EtOH gelöst und 53 mg (0.45 mmol, 8.0 Äq.) elementares Zinn und 0.04 mL (0.45 mmol, 8.0 Äq.) konz. Salzsäure hinzugegeben. Die grünliche Suspension wird auf 80°C erwärmt und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Während der Reaktion wechselt die Farbe langsam

nach gelb. Nachdem die Reaktion beendet ist, werden 2 mL einer 15%-igen KOH-Lösung hinzugefügt und nochmals kurz bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und gut mit DCM gewaschen. Die wässrige Phase wird anschließend drei Mal mit je 5 mL DCM extrahiert und die organischen Phasen schließlich vereint. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei werden 30.7 mg eines gelben Feststoffs als Rohprodukt erhalten. Dieses wird zunächst zweimal durch Flash-Säulenchromatographie und schließlich zwei Mal über eine präparative HPLC aufgereinigt, wobei 17.9 mg (0.04 mmol, 67%) eines gelbbraunen Öls erhalten werden. Dieses enthält allerdings noch geringe Spuren an Verunreinigungen.



$R_f = 0.65$ (CyH:EE = 1:1 + 1% DMEA).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.891$ (t, 15- H_6), 1.224-1.382 (m, 12-14- H_{12}), 1.508 (p, 11- H_4), 2.317 (t, 10- H_4), 3.722 (bs, $N\text{-H}_4$), 6.715 (d, 2- H_4), 7.446 (s, 7- H_2), 7.457 (d, 3- H_4) ppm.

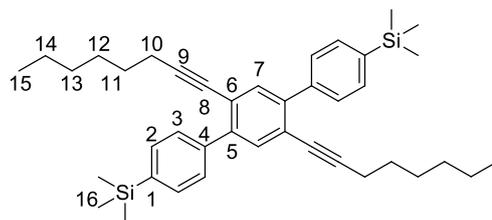
$^3J_{2,3} = 8.6$ Hz, $^3J_{10,11} = 7.0$ Hz, $^3J_{14,15} = 7.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.43$ (15-C), 20.02 (10-C), 22.93 (14-C), 28.94 (11-C), 28.87 (12-C), 31.79 (13-C), 80.81 (8-C), 94.50 (9-C), 114.82 (2-C), 121.70 (6-C), 130.56 (3-C), 130.60 (4-C), 134.11 (7-C), 141.57 (5-C), 146.03 (1-C) ppm.

5.7.16 Suzukikupplung zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(octinyl)-benzol

Es werden 4.7 g (10.4 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Dibrom-2,5-bis(octinyl)benzol, 5.1 g (26.0 mmol, 2.5 Äq.) 4-Trimethylsilylphenylboronsäure, 22 g (208 mmol, 20.0 Äq.) Na_2CO_3 , 1.2 g (1.04 mmol, 0.1 Äq.) $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ und 273 mg (1.04 mmol, 0.1 mmol) Ph_3P in eine entgaste Mischung von 430 mL abs. Toluol, 110 mL abs. Ethanol und 110 mL H_2O gegeben. Die Reaktion wird auf 80°C erwärmt und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion werden 100 mL H_2O hinzugefügt und die wässrigen Phasen drei Mal mit jeweils 200 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es werden 11.7 g Rohprodukt erhalten. Die weitere Aufreinigung geschieht durch Flash-Säulenchromatographie mit PE, um 6.9 g eines gelben Feststoffs zu erhalten, welcher im Folgenden zwei Mal aus ca. 50 mL

Ethanol umkristallisiert wird. Dabei werden 4.4 g (7.47 mmol, 72%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.6$ (PE/Et₂O = 90:1).

$mp = 105.5^\circ\text{C}$

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.312$ (s, 16-H₁₈), 0.877 (t, 15-H₆), 1.200-1.350 (m, 12-14-H₁₂), 1.472 (p', 11-H₄), 2.308 (t, 10-H₄), 7.515 (s, 7-H₂), 7.567 (d, 2-H₄), 7.630 (d, 3-H₄) ppm.

³J_{2,3} = 8.3 Hz, ³J_{10,11} = 7.0 Hz, ³J_{14,15} = 7.1 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = -0.71$ (16-C), 14.44 (15-C), 19.99 (10-C), 22.91 (14 C), 28.71 (11-C), 28.87 (12-C), 31.76 (13-C), 80.37 (8-C), 95.16 (9-C), 122.06 (6-C), 128.80 (3-C), 133.23 (2-C), 134.46 (7-C), 139.71 (4-C), 140.52 (1-C), 142.27 (5-C) ppm.

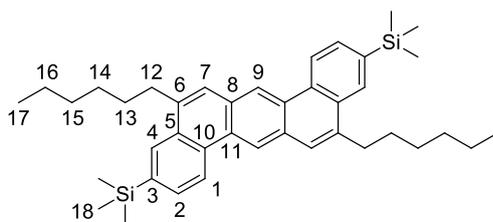
²⁹Si-NMR (CDCl₃, 60 MHz, 300 K): -4.08 ppm.

EI-MS m/z (%): 590 (50, [C₄₀H₅₄Si₂]⁺), 575 (10, [C₃₉H₅₁Si₂]⁺), 519 (10, [C₃₅H₄₅Si₂]⁺), 73 (100, [Si(CH₃)₃]⁺).

C₄₀H₅₄Si₂ : (590.38)	gef.:	C:81.00,	H:9.182	
	ber.:	C:81.29,	H:9.21	Si: 9.50

5.7.17 Cyclisierung zum 5,12-Dihexyl-3,10-bis(trimethylsilyl)dibenz[a,h]-anthracen

Es werden 1.00 g (1.69 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bis(octynyl)-benzol unter Argonatmosphäre mit 6.8 mL abs. NMP sowie 303 μL (2.03 mmol, 1.2 Äq.) DBU versetzt und anschließend für 95 h auf 200°C erhitzt. Nach Abkühlen des Gemischs wird mit MeOH versetzt und filtriert. Nach Kristallisation aus EtOH werden 419 mg (710 μmol , 42%) eines blass gelben kristallinen Festkörpers als Produkt erhalten.



$mp = 104^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.414$ (s, 18- H_{18}), 0.933 (t, 17- H_6), 1.347-1.464 (m, 15 & 16- H_8), 1.51-1.59 (m, 14- H_4), 1.890 (tt, 13- H_4), 3.220 (t, 12- H_4), 7.792 (s, 7- H_2), 7.835 (d, 2- H_2), 8.282 (s, 4- H_2), 8.866 (d, 1- H_2), 9.044 (s, 9- H_2) ppm.

$^3J_{1,2} = 8.3$ Hz, $^3J_{12,13} = 7.7$ Hz, $^3J_{16,17} = 7.7$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = 0.80$ (18-C), 14.81 (17-C), 23.68 (16-C), 30.60 (14-C), 31.25 (13-C), 32.77 (15-C), 34.57 (12-C), 122.22 (9-C), 123.56 (1-C), 127.40 (7-C), 129.77 (11-C), 130.78 (4-C), 131.45 (10-C), 131.66 (2-C), 131.95 (6-C), 132.65 (8-C), 137.79 (5-C), 139.65 (3-C) ppm.

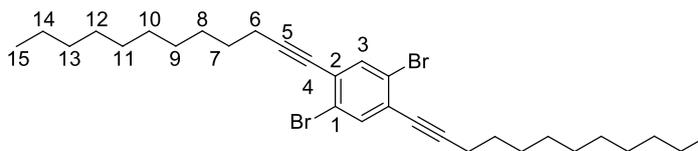
EI-MS m/z (%): 590 (100, $[\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{Si}_2]^+$), 519 (30, $[\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{Si}_2]^+$), 73 (90, $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$).

$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{Si}_2$ (590.38)	gef.:	C: 65.47	H: 7.39	N: 0.00
	ber.:	C: 81.29	H: 9.21	N: 0.00

5.7.18 Synthese des 1,4-Dibrom-2,5-bisdodecinylnbenzol

Unter Argonatmosphäre werden 27.0 g (55.4 mmol, 1.0 Äq.) Dibromdiiodbenzol, 527 mg (2.77 mmol, 5 mol%) CuI, 777 mg (1.11 mmol, 2 mol%) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ und 1.07 g (3.32 mmol, 0.06 Äq.) TBAB eingewogen und in 84 mL abs. THF, 126 ml abs. Toluol und 126 ml *i*-Pr₂NH gelöst. Es werden 24.8 mL (116 mmol, 2.1 Äq.) Dodecin langsam zugetropft. Die Reaktion wird 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 150 mL Chloroform sowie 75 mL einer 5%-igen Salzsäure hinzugefügt und die Mischung in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird mit 75 mL dest. Wasser, zwei Mal mit je 75 mL einer 5%-iger NH_4Cl -Lösung und erneut mit 75 mL H_2O gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und nach Filtration im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Es werden 33 g des gelben Rohprodukts als Feststoff erhalten, welcher mittels Flashsäulenchromatographie mit PE aufgereinigt wird. Die erhaltenen 29.7 g werden zwei

Mal aus 150 mL *n*-Hexan umkristallisiert, um 20 g (35.4 mmol, 64%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.58$ (PE).

$mp = 55-57^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.884$ (t, 15- H_6), 1.237-1.352 (m, 9-14- H_{24}), 1.437-1.509 (m, 8- H_4), 1.585-1.659 (m, 7- H_4), 2.454 (t, 6- H_4), 7.585 (bs, 3- H_2) ppm.

$^3J_{6,7} = 7.1$ Hz, $^3J_{15,14} = 6.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = 14.24$ (15-C), 19.83 (6-C), 22.82 (14-C), 28.57 (7-C), 29.03 (8-C), 29.26 (9-C), 29.46 (10-C), 29.69 (12-C), 29.75 (11-C), 32.07 (13-C), 78.45 (4-C), 98.48 (5-C), 123.59 (1-C), 126.61 (2-C), 136.27 (3-C) ppm.

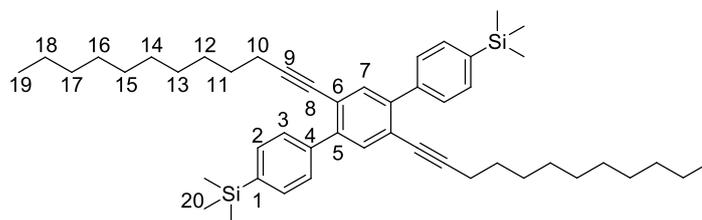
EI-MS m/z (%): 564 (100, $[\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{Br}_2]^+$), 465 (35, $[\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{Br}_2]^+$), 154 (36, $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}]^+$), 81 (42, $[\text{Br}]^+$), 43 (48, $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$).

C₃₀H₄₄Br₂ (564.49)	gef.:	C: 63.32,	H: 7.71,	N: 0.00
	ber.:	C: 63.83,	H: 7.86,	N: 0.00

5.7.19 Suzukikupplung zum 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bisdodecynyl-benzol

Es werden 14.1 g (25.0 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Dibrom-2,5-bisdodecynylbenzol, 12.1 g (62.5 mmol, 2.5 Äq.) 4-TMS-Phenylboronsäure, 26.5 g (250 mmol, 10.0 Äq.) Na_2CO_3 , 2.2 g (1.90 mmol, 7.6 mol%) $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ sowie 491 mg (1.88 mmol, 7.5 Äq.) PPh_3 unter Argon vorgelegt. Anschließend wird das Gemisch mit 375 mL abs. Toluol, 125 mL abs. EtOH sowie 125 mL H_2O versetzt und für 17 h mittels Heizpilz unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionskontrolle via Dünnschichtchromatographie vollständigen Umsatz indiziert wird dem Reaktionsgemisch erlaubt auf RT abzukühlen, woraufhin es mit 200 mL H_2O sowie 200 mL Et_2O versetzt wird. Nach Separation der Phasen wird die organische Phase mit 200 mL H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es werden 30.7 g eines schwarzen Rohprodukts erhalten. Nach

Immobilisierung auf SiO₂ wird flash-säulenchromatographisch mit PE aufgereinigt. Nach erneuter Umkristallisation aus *n*-Hexan werden 9.34 g (13.3 mmol, 53%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.34$ (PE/Et₂O = 998:2).

$mp = 70-72^\circ\text{C}$.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.318$ (s, 20-H₁₈), 0.885 (t, 19-H₆), 1.218-1.368 (m, 12-18-H₂₈), 1.413-1.517 (m, 11-H₄), 2.379 (t, 10-H₄), 7.525 (s, 7-H₂), 7.572 (d, 2-H₄), 7.642 (d, 3-H₄) ppm.

³J_{2,3} = 8.0 Hz, ³J_{10,11} = 6.9 Hz, ³J_{19,18} = 7.0 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 0.25$ (20-C), 14.40 (19-C), 19.89 (10-C), 22.98 (18-C), 28.63 (11-C), 29.12, 29.43, 29.59, 29.80, 29.88 & 32.18 (12-17-C), 80.28 (8-C), 95.08 (9-C), 121.98 (6-C), 128.69 (3-C), 133.11 (2-C), 134.36 (7-C), 139.60 (1-C), 140.42 (4-C), 142.16 (5-C) ppm.

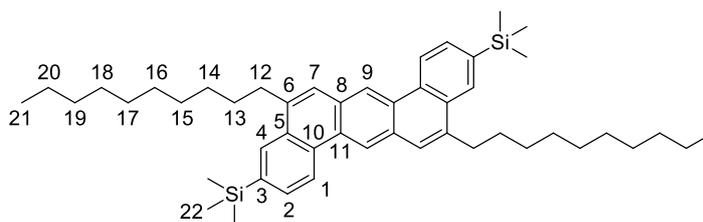
EI-MS *m/z* (%): 703 (100, [C₄₈H₇₀Si₂]⁺), 148 (18, [C₉H₁₂Si]⁺), 130 (29, [C₁₀H₁₀]⁺), 73 (90, [C₃H₉Si]⁺).

C₄₈H₇₀Si₂ (703.26)	gef.:	C: 81.25	H: 9.89	N: 0.00
	ber.:	C: 81.98	H: 10.03	N: 0.00

5.7.20 Cyclisierung zum 5,12-Didecyl-3,10-bis(trimethylsilyl)dibenz[*a,h*]-anthracen

Es werden 2.58 g (3.67 mmol, 1.0 Äq.) 1,4-Bis(4-Trimethylsilyl)phenyl-2,5-bisdodecynylbenzol unter Argonatmosphäre in 14.7 mL abs. NMP gelöst und bei RT mit 657 μL (670 mg, 4.41 mmol, 1.2 Äq.) dest. DBU versetzt. Es wird mittels Metallbad für 3 d auf 210°C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 30 mL MeOH versetzt, wobei ein gelblicher Festkörper ausfällt. Nach Filtration und Waschen mit MeOH werden 2.62 g des Rohprodukts erhalten. Es wird in heißem EtOH aufgenommen und filtriert. Anschließend wird aus Toluol

umkristallisiert, um 803 mg (1.14 mmol, 31%) eines hellgelben feinkristallinen Festkörpers zu erhalten.



$R_f = 0.35$ (PE).

$mp = 152-157^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.412$ (s, 22- H_{18}), 0.882 (t, 21- H_6), 1.23-1.59 (m, 14-20- H_{28}), 1.887 (,quint', 13- H_4), 3.173 (t, 12- H_4), 7.789 (s, 7- H_2), 7.835 (d, 2- H_2), 8.279 (s, 4- H_2), 8.866 (d, 1- H_2), 9.043 (s, 9- H_2) ppm.

$^3J_{1,2} = 8.0$ Hz, $^3J_{12,13} = 7.7$ Hz, $^3J_{20,21} = 7.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 303 K) $\delta = -0.96$ (22-C), 14.09 (21-C), 22.67, 29.35, 29.62, 2*29.66, 29.93 & 31.92 (14-20-C), 30.24 (13-C), 33.60 (12-C), 121.24 (9-C), 122.49 (1-C), 126.40 (7-C), 128.87 (11-C), 129.92 (4-C), 130.70 (2-C), 130.50, 130.70 & 131.01 (5,8 & 10-C), 136.81 (6-C), 138.69 (3-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 703 (100, $[\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{Si}_2]^+$), 687 (2, $[\text{C}_{47}\text{H}_{67}\text{Si}_2]^+$), 630 (4, $[\text{C}_{45}\text{H}_{61}\text{Si}_2]^+$), 575 (19, $[\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{Si}_2]^+$), 503 (2, $[\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Si}]^+$), 73 (10, $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$), 43 (2, $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$).

HR-EI-MS: $\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{Si}_2$ ber.: 702.5011
gef.: 702.5011

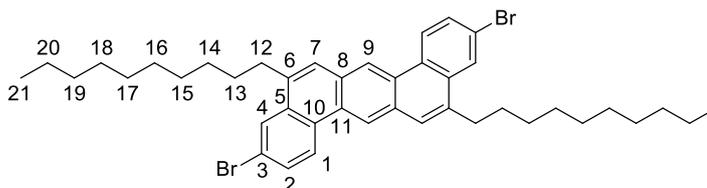
$\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{Si}_2$ (703.24) gef.: C: 81.58, H: 9.907, N: 0.0
ber.: C: 81.98, H: 10.03, Si: 7.99

5.7.21 Desilylierende Bromierung zum 5,12-Didecyl-3,10-dibromdibenz[*a,h*]-anthracen

Es werden 540 mg (0.77 mmol, 1.0 Äq.) 5,12-Didecyl-3,10-bis(trimethylsilyl)dibenz[*a,h*]-anthracen sowie 151 mg (1.54 mmol, 2.0 Äq.) NaOAc unter Argonatmosphäre mit 154 mL abs. THF versetzt und die erhaltene Suspension mittels Eisbad gekühlt. Anschließend wird mit einer frisch präparierten Lösung von 165 μL (3.23 mmol, 4.2 Äq.) Brom in 1 mL abs.

THF versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktion nach 3 h Rühren durch Zugabe von 150 mL H₂O die Reaktion unterbrochen. Nach Filtration werden 539 mg des Rohprodukts erhalten.

Zur Verbesserung des Umsatzes wird erneut unter Argonatmosphäre mit 151 mg (1.54 mmol, 2.0 Äq.) NaOAc in 154 mL abs. THF suspendiert und erneut mit einer frischen Lösung von 165 µL (33.23 mmol, 4.2 Äq.) Brom in 1 mL abs. THF versetzt. Nach Rühren über Nacht wird mit 150 mL H₂O versetzt und nach Filtration aus CHCl₃ und anschließend aus Toluol umkristallisiert, um 227 mg (0.32 mmol, 42%) des kristallinen reinen Produkts zu erhalten.



mp = 159-161°C.

¹H-NMR (TCE-D₂, 500 MHz, 353 K) δ = 0.468 (t, H₆), 0.81-1.08 (m, H₂₈), 1.08-1.15 (m, H₄), 1.458 (,quint', H₄), 2.669 (t, H₄), 7.363 (d, H₂), 7.380 (d, H₂), 7.817 (d, H₂), 8.307 (d, H₂), 8.545 (s, H₂) ppm.

¹³C-NMR (TCE-D₂, 125 MHz, 353 K) δ = 13.85 (CH₃), 22.43 (CH₂), 29.08 (CH₂), 29.32 (CH₂), 29.40 (CH₂), 29.58 (CH₂), 31.86 (CH₂), 32.94 (CH₂), 121.24 (CH), 124.99 (CH), 127.09 (CH), 129.25 (CH).

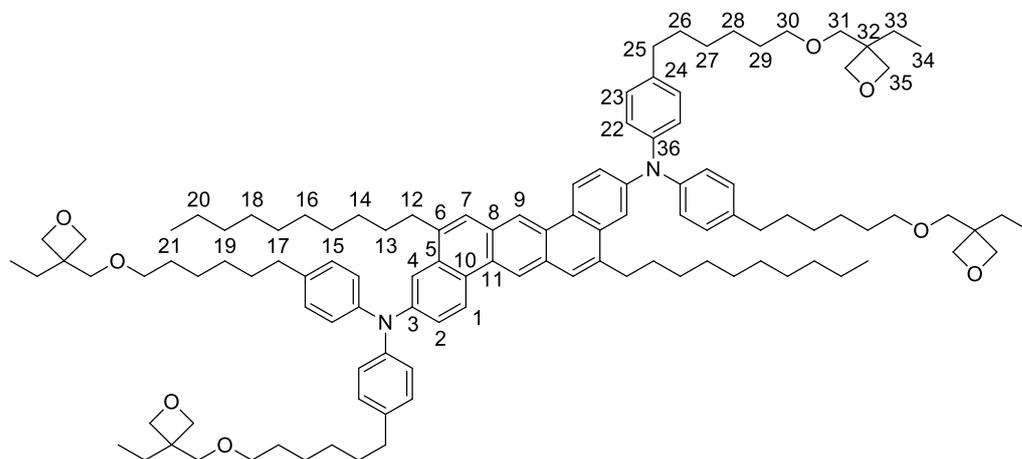
EI-MS m/z (%): 716 (100, [C₄₄H₅₂Br₂]⁺), 636 (3, [C₄₂H₅₂Br]⁺), 589 (29, [C₃₃H₃₃Br₂]⁺), 509 (3, [C₃₃H₃₄Br]⁺), 462 (12, [C₂₄H₁₄Br₂]⁺), 57 (3, [C₄H₉]⁺), 43 (7, [C₃H₇]⁺).

HR-EI-MS: C₄₄H₅₂⁷⁹Br₂ ber.: 714.2430
gef.: 714.2433

5.7.22 Buchwald-Kupplung zum Tetrakis-*N,N,N',N'*-(4-(3-ethyl(oxetan-3-methoxy)hexyl)phenyl)-3,10-diamino-5,10-didecyldibenzo[*a,h*]anthracen

Es werden 100 mg (0.14 mmol, 1.0 Äq.) 3,10-Dibrom-5,10-didecyl[*a,h*]dibenzoanthracen, 6 mg (26.7 µmol, 19 mol%) Pd(OAc)₂, sowie 87.2 mg (0.91 mmol, 6.5 Äq.) NaOt-Bu unter Argonatmosphäre vorgelegt und anschließend mit 115 µL (115 µmol, 0.8 Äq.) einer 1 M Lösung von Tri-*t*-butylphosphan in Toluol sowie 260 mg (0.46 mmol, 3.3 Äq.) Bis(4-(3-ethyl(oxetan-3-methoxy)hexyl)phenyl)amin in 1.12 mL entgastem abs. Toluol zugefügt und

das Gemisch im 130°C warmen Ölbad für 4 d erhitzt. Anschließend wird mit DCM und H₂O versetzt. Die Phasen werden separiert. Es wird mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels 390 mg des Rohprodukts erhalten. Nach säulenchromatographischer Trennung werden 124 mg (73.5 µmol, 53%) des reinen Produkts erhalten.



$R_f = 0.28$ (PE/Et₂O = 2:8).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) $\delta = 0.896$ (t, 34-H₁₂), 1.210 (t, 21-H₆), 1.23-1.33 & 1.35-1.46 (m, 14-20, 27 & 28-H₄₄), 1.51-1.69 (m, 13, 26 & 29-H₂₀), 1.753 (q, 33-H₈), 2.598 (t, 25-H₈), 2.846 (t, 12-H₄), 3.470 (t, 30-H₈), 3.539 (s, 31-H₈), 4.386 (d, 35-H₈), 4.459 (d, 35'-H₈), 7.089 (d, 23-H₈), 7.122 (d, 22-H₈), 7.408 (dd, 2-H₂), 7.617 (d, 4-H₂), 7.660 (s, 7-H₂), 8.666 (d, 1-H₂), 8.823 (s, 9-H₂) ppm.

³J_{1,2} = 8.9 Hz, ⁴J_{2,4} = 2.2 Hz, ³J_{12,13} = 7.5 Hz, ³J_{20,21} = 7.0 Hz, ³J_{22,23} = 8.8 Hz, ³J_{25,26} = 7.5 Hz, ³J_{29,30} = 6.6 Hz, ³J_{33,34} = 7.4 Hz, ³J_{35,35'} = 5.8 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) $\delta = 8.20$ (34-C), 15.26 (21-C), 22.69, 26.07, 26.78, 29.22, 29.40, 29.55, 29.71, 29.79, 31.48, 31.94 & 35.36 (14-20 & 26-29-C), 30.28 (13-C), 33.80 (12-C), 35.36 (25-C), 43.47 (32-C), 71.62 (30-C), 73.48 (31-C), 78.61 (35-C), 117.24 (4-C), 120.49 (9-C), 122.16 (2-C), 124.07 (1-C), 124.54 (22-C), 125.37 (10-C), 126.70 (7-C), 128.20 (11-C), 129.17 (23-C), 130.00 (8-C), 132.42 (5-C), 136.38 (6-C), 137.59 (24-C), 145.50 (36-C), 146.85 (3-C) ppm.

6 Anhang

6.1 Literatur

- [1] R. Wannita, DigitalTrends, **2015**, *Want a paper-thin OLED TV that sticks on the wall with magnets? LG's got it*, <http://www.digitaltrends.com/home-theater/lg-display-55-inch-flat-oled-panel-sticks-to-wall-with-magnet/>, **19.05.2015**
- [2] J. Purcher, patentlyapple, **2014**, *Apple Patent Reveals Future Flexible Displays Incorporating Key Bendable Metal Traces*, <http://www.patentlyapple.com/patently-apple/2014/05/apple-patent-reveals-future-flexible-displays-incorporating-key-bendable-metal-traces.html>, **22.05.2014**
- [3] Samsung, **2015**, *Galaxy S 6*, <http://www.samsung.com/de/consumer/mobile-devices/smartphones/galaxy-s/SM-G920FZKADBT>, **08.09.2015**
- [4] J.-H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T.-H. Li, S. Sahoo, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2974-3002.
- [5] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys. Chim. Biol.* **1953**, *50*, 64-68.
- [6] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043.
- [7] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- [8] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591-2611.
- [9] Nobelprize.org, **2000**, *The Nobel Prize in Chemistry 2000*, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/, **09.07.2015**
- [10] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- [11] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656-1666.
- [12] Y. Maruyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *171*, 287 - 303.
- [13] C. i. d. l'éclairage, **2015**, <http://www.cie.co.at/>, **08.09.2015**
- [14] G. Liaptsis, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 359-365.
- [15] J.-H. Jou, Y.-S. Wang, C.-H. Lin, S.-M. Shen, P.-C. Chen, M.-C. Tang, Y. Wei, F.-Y. Tsai, C.-T. Chen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12613-12618.
- [16] Y. Abe, K.-i. Onisawa, S. Aratani, M. Hanazono, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 641-643.
- [17] J.-W. Kang, D.-S. Lee, H.-D. Park, Y.-S. Park, J. W. Kim, W.-I. Jeong, K.-M. Yoo, K. Go, S.-H. Kim, J.-J. Kim, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3714-3719.
- [18] B. J. Chen, X. W. Sun, Y. K. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3017-3019.
- [19] I. Tanaka, Y. Tabata, S. Tokito, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 073501.
- [20] M. H. Tsai, H. W. Lin, H. C. Su, T. H. Ke, C. C. Wu, F. C. Fang, Y. L. Liao, K. T. Wong, C. I. Wu, *Adv. Mat.* **2006**, *18*, 1216-1220.
- [21] S. Valouch, C. Hönes, S. W. Kettlitz, N. Christ, H. Do, M. F. G. Klein, H. Kalt, A. Colmann, U. Lemmer, *Organic Electronics* **2012**, *13*, 2727-2732.
- [22] Z.-Y. Liu, S.-R. Tseng, Y.-C. Chao, C.-Y. Chen, H.-F. Meng, S.-F. Horng, Y.-H. Wu, S.-H. Chen, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 426-430.
- [23] H.-F. Chen, S.-J. Yang, Z.-H. Tsai, W.-Y. Hung, T.-C. Wang, K.-T. Wong, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8112-8118.
- [24] T. D. Anthopoulos, J. P. J. Markham, E. B. Namdas, I. D. W. Samuel, S.-C. Lo, P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4824-4826.

- [25] W.-Y. Hung, T.-H. Ke, Y.-T. Lin, C.-C. Wu, T.-H. Hung, T.-C. Chao, K.-T. Wong, C.-I. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 064102.
- [26] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 197-199.
- [27] S.-J. Su, T. Chiba, T. Takeda, J. Kido, *Adv. Mat.* **2008**, *20*, 2125-2130.
- [28] S.-J. Su, Y. Takahashi, T. Chiba, T. Takeda, J. Kido, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1260-1267.
- [29] E. Ahmed, T. Earmme, S. A. Jenekhe, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3889-3899.
- [30] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676-1686.
- [31] K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5551-5556.
- [32] C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 2679-2681.
- [33] B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2235-2250.
- [34] D. F. O'Brien, P. E. Burrows, S. R. Forrest, B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 1108-1112.
- [35] M. Malagoli, M. Manoharan, B. Kippelen, J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 283-290.
- [36] M. Malagoli, J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 13-17.
- [37] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2160-2162.
- [38] Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulović, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Science* **1997**, *276*, 2009-2011.
- [39] H. Vestweber, W. Rieß, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 181-185.
- [40] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, R. Richert, H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8276-8281.
- [41] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5447-5454.
- [42] J. Lee, N. Chopra, S.-H. Eom, Y. Zheng, J. Xue, F. So, J. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 123306.
- [43] G. Liaptsis, D. Hertel, K. Meerholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9563-9567.
- [44] Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mat.* **1994**, *6*, 677-679.
- [45] P. Fenter, F. Schreiber, V. Bulović, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 521-526.
- [46] P. F. Smith, P. Gerroir, S. Xie, A. M. Hor, Z. Popovic, M. L. Hair, *Langmuir* **1998**, *14*, 5946-5950.
- [47] H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, A. Okada, *Chem. Comm.* **1996**, 2175-2176.
- [48] D. E. Loy, B. E. Koene, M. E. Thompson, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 245-249.
- [49] K. Naito, A. Miura, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6240-6248.
- [50] M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442-461.
- [51] P. J. Low, M. A. J. Paterson, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, R. Brook, B. Brown, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2304-2315.
- [52] Y.-J. Cheng, M.-H. Liao, H.-M. Shih, P.-I. Shih, C.-S. Hsu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5968-5976.
- [53] S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2067-2069.
- [54] A. Elschner, F. Bruder, H. W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 139-143.
- [55] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mat.* **2000**, *12*, 481-494.
- [56] C. Murawski, K. Leo, M. C. Gather, *Adv. Mat.* **2013**, *25*, 6801-6827.
- [57] X. Yang, X. Xu, G. Zhou, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 913-944.
- [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] T. Matsushima, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 063306.
- [60] J. Huang, J.-H. Su, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10977-10989.

- [61] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799-801.
- [62] R. Kim, S. Lee, K.-H. Kim, Y.-J. Lee, S.-K. Kwon, J.-J. Kim, Y.-H. Kim, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 4664-4666.
- [63] Z.-Q. Wang, C. Xu, W.-Z. Wang, L.-M. Duan, Z. Li, B.-T. Zhao, B.-M. Ji, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 662-667.
- [64] H. Park, J. Lee, I. Kang, H. Y. Chu, J.-I. Lee, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2695-2700.
- [65] 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.
- [66] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428.
- [67] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241*, 89-96.
- [68] S. Son, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, M. E. Galvin, *Science* **1995**, *269*, 376-378.
- [69] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982-1984.
- [70] S. Pfeiffer, H.-H. Hörhold, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1870-1878.
- [71] S. R. Amrutha, M. Jayakannan, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1119-1129.
- [72] J. J. M. Halls, D. R. Baigent, F. Cacialli, N. C. Greenham, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Thin Solid Films* **1996**, *276*, 13-20.
- [73] D. G. H. Ballard, P. A. Holmes, A. Nevin, D. L. Twose, I. M. Shirley, *Vol. 0243065* (Ed.: ICI), Great Britain, **1987**.
- [74] D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *Macromolecules* **1988**, *21*, 294-304.
- [75] D. L. Gin, V. P. Conticello, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10507-10519.
- [76] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **1992**, *51*, 383-389.
- [77] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mat.* **1992**, *4*, 36-37.
- [78] Y. Yang, Q. Pei, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 934-939.
- [79] J. L. Bredas, G. B. Street, B. Themans, J. M. Andre, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1323-1329.
- [80] X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1832-1908.
- [81] D. Neher, *Macromol. Rapid Comm.* **2001**, *22*, 1365-1385.
- [82] L.-H. Xie, C.-R. Yin, W.-Y. Lai, Q.-L. Fan, W. Huang, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1192-1264.
- [83] Q. Zhao, S.-J. Liu, W. Huang, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1580-1590.
- [84] Y. Zhu, K. M. Gibbons, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2007**, *40*, 804-813.
- [85] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1565-1567.
- [86] A. Babel, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7759-7764.
- [87] U. Giovanella, C. Botta, F. Galeotti, B. Vercelli, S. Battiato, M. Pasini, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5322-5329.
- [88] F.-I. Wu, D. S. Reddy, C.-F. Shu, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269-274.
- [89] M.-C. Hung, J.-L. Liao, S.-A. Chen, S.-H. Chen, A.-C. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14576-14577.
- [90] F. Montilla, R. Mallavia, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 71-78.
- [91] G. Zeng, W.-L. Yu, S.-J. Chua, W. Huang, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6907-6914.
- [92] A. Haugeneder, U. Lemmer, U. Scherf, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 354-358.
- [93] 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.
- [94] I. Prieto, J. Teetsov, M. A. Fox, D. A. Vanden Bout, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 520-523.
- [95] L. M. Herz, R. T. Phillips, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 13691-13697.

- [96] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules* **1998**, *32*, 361-369.
- [97] 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*, 373-378.
- [98] K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, B. S. Nehls, F. Galbrecht, D. Q. Gao, U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 364-370.
- [99] M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell, D. G. Lidzey, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 765-781.
- [100] A. P. Kulkarni, X. Kong, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8689-8701.
- [101] X. Gong, D. Moses, A. J. Heeger, S. Xiao, *Synth. Met.* **2004**, *141*, 17-20.
- [102] X. H. Yang, D. Neher, C. Spitz, E. Zojer, J. L. Bredas, R. Guntner, U. Scherf, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 6832-6839.
- [103] L. Romaner, A. Pogantsch, P. Scandiucci de Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer, E. J. W. List, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 597-601.
- [104] V. R. Nikitenko, J. M. Lupton, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 5973-5977.
- [105] E. J. W. List, M. Gaal, R. Guentner, P. S. de Freitas, U. Scherf, *Synth. Met.* **2003**, *139*, 759-763.
- [106] I. Franco, S. Tretiak, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 403-408.
- [107] E. Zojer, A. Pogantsch, E. Hennebicq, D. Beljonne, J.-L. Bredas, P. S. d. Freitas, U. Scherf, E. J. W. List, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6794-6802.
- [108] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 477-487.
- [109] J. M. Lupton, M. R. Craig, E. W. Meijer, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4489-4491.
- [110] J. M. Lupton, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 366-368.
- [111] E. J. W. List, R. Guentner, P. S. d. Freitas, U. Scherf, *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 374-378.
- [112] C. D. Yang, H. Scheiber, E. J. W. List, J. Jacob, K. Müllen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5213-5221.
- [113] B. He, H. K. Tian, Y. H. Geng, F. S. Wang, K. Müllen, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 773-776.
- [114] Y.-H. Chen, H.-H. Chou, T.-H. Su, P.-Y. Chou, F.-I. Wu, C.-H. Cheng, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 8865-8867.
- [115] J. Kwak, Y.-Y. Lyu, H. Lee, B. Choi, K. Char, C. Lee, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6351-6355.
- [116] Z. B. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, Z. W. Liu, Z. H. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 073310.
- [117] S.-J. Su, E. Gonmori, H. Sasabe, J. Kido, *Adv. Mat.* **2008**, *20*, 4189-4194.
- [118] Y. Kawamura, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 017404.
- [119] Z. D. Popovic, H. Aziz, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 013510.
- [120] C. Ganzorig, M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3137-3139.
- [121] Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Nature* **1999**, *397*, 414-417.
- [122] P. K. H. Ho, J.-S. Kim, J. H. Burroughes, H. Becker, S. F. Y. Li, T. M. Brown, F. Cacialli, R. H. Friend, *Nature* **2000**, *404*, 481-484.
- [123] J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Khan, A. Kohler, R. H. Friend, *Nature* **2001**, *413*, 828-831.
- [124] J.-Y. Hu, Y.-J. Pu, F. Satoh, S. Kawata, H. Katagiri, H. Sasabe, J. Kido, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2064-2071.
- [125] D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, J. P. Spindler, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 124510.
- [126] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234-238.
- [127] M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10348-10351.
- [128] F. Huang, Y.-J. Cheng, Y. Zhang, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4495-4509.

- [129] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature* **2003**, *421*, 829-833.
- [130] M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 191-200.
- [131] O. Nuyken, R. Böhner, C. Erdmann, *Macromol. Symp.* **1996**, *107*, 125-138.
- [132] A. Köhnen, N. Riegel, J. H. W. M. Kremer, H. Lademann, D. C. Müller, K. Meerholz, *Adv. Mat.* **2009**, *21*, 879-884.
- [133] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1289-1295.
- [134] Y. K. Chong, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7761-7762.
- [135] G. Greczynski, T. Kugler, W. R. Salaneck, *Thin Solid Films* **1999**, *354*, 129-135.
- [136] T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 353-356.
- [137] T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 153-154.
- [138] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.
- [139] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223-237.
- [140] R. Grisorio, G. P. Suranna, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3149-3152.
- [141] J. W. Ciszek, J. M. Tour, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2801-2803.
- [142] M. Y. Jo, J. H. Bae, G. E. Lim, Y. E. Ha, H. E. Katz, J. H. Kim, *Synth. Met.* **2013**, *176*, 41-46.
- [143] R. He, L. Yu, P. Cai, F. Peng, J. Xu, L. Ying, J. Chen, W. Yang, Y. Cao, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2921-2928.
- [144] Z. Chen, P. Cai, L. Zhang, Y. Zhu, X. Xu, J. Sun, J. Huang, X. Liu, J. Chen, H. Chen, Y. Cao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4966-4974.
- [145] G. Li, C. Kang, C. Li, Z. Lu, J. Zhang, X. Gong, G. Zhao, H. Dong, W. Hu, Z. Bo, *Macromol. Rapid Comm.* **2014**, *35*, 1142-1147.
- [146] B. N. Boden, K. J. Jardine, A. C. W. Leung, M. J. MacLachlan, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1855-1858.
- [147] S. B. Heidenhain, R. R. Owoare, G. Watts, J. N. Pillow, Cambridge Display Technology Limited, UK; Sumitomo Chemical Co., Ltd. **2015**, p. 52pp.
- [148] H. Meier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399-1420.
- [149] F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [150] A. Smakula, *Z. Phys. Chem.* **1934**, *25*, 90-98.
- [151] C. O. Parker, P. E. Spoerri, *Nature* **1950**, *166*, 603-603.
- [152] G. Dyker, J. Körning, W. Stirner, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 149-154.
- [153] B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279-2288.
- [154] M.-Y. Lü, K.-L. Wang, F. Cai, H.-Y. Wang, Q.-M. Wang, *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 2241-2248.
- [155] J. M. W. Chan, S. E. Kooi, T. M. Swager, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2789-2793.
- [156] M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4578-4593.
- [157] M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1676-1686.
- [158] J. D. Tovar, T. M. Swager, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 215-222.
- [159] A. Fürstner, V. Mamane, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6264-6267.
- [160] H.-C. Shen, J.-M. Tang, H.-K. Chang, C.-W. Yang, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10113-10116.
- [161] T.-A. Chen, T.-J. Lee, M.-Y. Lin, S. M. A. Sohel, E. W.-G. Diau, S.-F. Lush, R.-S. Liu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1826-1833.
- [162] K. Kitazawa, T. Kochi, M. Nitani, Y. Ie, Y. Aso, F. Kakiuchi, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 300-302.

- [163] B. S. Shaibu, S.-H. Lin, C.-Y. Lin, K.-T. Wong, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1054-1061.
- [164] A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1169-1171.
- [165] J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1184-1194.
- [166] A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7236-7237.
- [167] E. Elmalem, F. Biedermann, K. Johnson, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17769-17777.
- [168] H.-H. Zhang, C.-H. Xing, Q.-S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13156-13159.
- [169] R. Grisorio, P. Mastroilli, G. P. Suranna, *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 4304-4310.
- [170] A. Sui, X. Shi, H. Tian, Y. Geng, F. Wang, *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 7072-7080.
- [171] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- [172] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- [173] H. S. Freeman, J. R. Butler, L. D. Freedman, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4975-4978.
- [174] R. S. Schreiber, W. B. Reid, R. W. Jackson., *Org. Synth.* **1951**, *31*, 29.
- [175] B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15914-15917.
- [176] B. P. Fors, D. A. Watson, M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13552-13554.
- [177] D. Maiti, B. P. Fors, J. L. Henderson, Y. Nakamura, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 57-68.
- [178] S. Kuhl, Y. Fort, R. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6169-6177.
- [179] M. S. Bayerl, T. Braig, O. Nuyken, D. C. Müller, M. Groß, K. Meerholz, *Macromol. Rapid Comm.* **1999**, *20*, 224-228.
- [180] T. Braig, PhD thesis, Technische Universität München (München), **2000**.
- [181] M. Bayerl, PhD thesis, Technische Universität München (München), **2000**.
- [182] E. Bacher, M. Bayerl, P. Rudati, N. Reckefuss, C. D. Müller, K. Meerholz, O. Nuyken, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1640-1647.
- [183] T. Wiesner, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2010**.
- [184] K. Wang, Q. Wang, R. Huang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8416-8421.
- [185] A. A. O. Sarhan, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2730-2744.
- [186] L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3474-3477.
- [187] K. L. Wang, Y. N. Hu, Z. Li, M. Wu, Z. H. Liu, B. Su, A. Yu, Y. Liu, Q. M. Wang, *Synthesis* **2010**, 1083-1090.
- [188] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1966**, *4*, 1337-1349.
- [189] M. S. Viciu, E. D. Stevens, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 3752-3755.
- [190] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [191] T. Schwalm, J. Wiesecke, S. Immel, M. Rehahn, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8842-8854.
- [192] L. Hontis, M. Van Der Borgh, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **1999**, *40*, 6615-6617.
- [193] K. Alder, M. Fremery, *Tetrahedron* **1961**, *14*, 190-200.
- [194] E. Migirdicyan, J. Baudet, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7400-7404.
- [195] K. L. Tseng, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4840-4842.
- [196] W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman, H. Hermann, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3892-3903.
- [197] C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3280-3288.
- [198] K. Chino, T. Takata, T. Endo, *Macromol. Rapid Comm.* **1996**, *17*, 339-345.
- [199] K. Chino, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 844-850.
- [200] K. Chino, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3434-3439.

- [201] K. Chino, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1555-1563.
- [202] K. Chino, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6715-6720.
- [203] K. Chino, T. Takata, T. Endo, *Macromol. Rapid Comm.* **1996**, *17*, 163-168.
- [204] J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3199-3246.
- [205] L. A. Errede, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 949-954.
- [206] 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.
- [207] P. An, Z.-F. Shi, W. Dou, X.-P. Cao, H.-L. Zhang, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4364-4367.
- [208] S. Kim, A. Oehlhof, B. Beile, H. Meier, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 1023-1033.
- [209] M. Rehahn, T. Schwalm, S. Immel, S. Nickel, Technische Universitaet Darmstadt, Germany . **2011**, p. 20pp.; Chemical Indexing Equivalent to 154:565649 (DE).
- [210] H. Meier, H. J. Gugel, H. Kolshorn, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1976**, *31*, 1270-1278.
- [211] V. Rittscher, S. Kuch, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Comm.* **2016**, *37*, 814-819.
- [212] C. A. Zuniga, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 658-681.
- [213] G. A. Molander, A. R. Brown, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9681-9686.
- [214] S. Darses, G. Michaud, J.-P. Genêt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 1875-1883.
- [215] S. Darses, G. Michaud, J.-P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5045-5048.
- [216] R.-H. Lee, Y.-Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 3459-3468.
- [217] S. H. Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2005-2007.
- [218] K. Okumoto, Y. Shirota, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 699-707.
- [219] R. A. Widenhoefer, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1996**, *15*, 2755-2763.
- [220] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217-7218.
- [221] M. H. Ali, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2560-2565.
- [222] Q. Shen, T. Ogata, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6586-6596.
- [223] B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7369-7370.
- [224] B. P. Fors, N. R. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5766-5768.
- [225] S. Urgaonkar, J.-H. Xu, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8416-8423.
- [226] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954-6971.
- [227] C. Sambigioglio, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525-3550.
- [228] N. A. Bumagin, E. V. Luzikova, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 271-273.
- [229] 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.* **2007**, *20*, 413-422.
- [230] W.-F. Su, Y. Chen, *Polymer* **2011**, *52*, 3311-3317.
- [231] W.-F. Su, Y. Chen, *Polymer* **2011**, *52*, 77-85.
- [232] M. S. Liu, Y.-H. Niu, J.-W. Ka, H.-L. Yip, F. Huang, J. Luo, T.-D. Kim, A. K. Y. Jen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9570-9580.
- [233] Y. Long, H. Chen, Y. Yang, H. Wang, Y. Yang, N. Li, K. Li, J. Pei, F. Liu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6501-6509.
- [234] J. Carreras, M. Patil, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**.
- [235] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556-4575.
- [236] D. Kang, J. Kim, S. Oh, P. H. Lee, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5636-5639.
- [237] T. Nakae, R. Ohnishi, Y. Kitahata, T. Soukawa, H. Sato, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1617-1619.
- [238] J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petušková, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18815-18823.
- [239] 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.
- [240] Y.-H. Kim, S.-K. Ahn, H. S. Kim, S.-K. Kwon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4288-4296.

- [241] S. H. Chanteau, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8750-8766.
- [242] B. M. Rosen, C. Huang, V. Percec, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2597-2600.
- [243] D. A. Wilson, C. J. Wilson, B. M. Rosen, V. Percec, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4879-4882.
- [244] A. Smeyanov, A. Schmidt, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2809-2816.
- [245] S. Narita, T. Ogura, T. Usuki, *J. Chem.* **2013**, *2013*, 5.
- [246] E. Busseron, J.-J. Cid, A. Wolf, G. Du, E. Moulin, G. Fuks, M. Maaloum, P. Polavarapu, A. Ruff, A.-K. Saur, S. Ludwigs, N. Giuseppone, *ACS Nano* **2015**, *9*, 2760-2772.
- [247] J. Cui, Y.-L. Wong, M. Zeller, A. D. Hunter, Z. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14438-14442.
- [248] P. C. Too, S. Chiba, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 7634-7636.
- [249] R. M. Gay, F. Manarin, C. C. Schneider, D. A. Barancelli, M. D. Costa, G. Zeni, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5701-5706.
- [250] Q. Li, W. Zhang, O. Š. Miljanić, C.-H. Sue, Y.-L. Zhao, L. Liu, C. B. Knobler, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2009**, *325*, 855-859.
- [251] Y. Yamaguchi, T. Ochi, S. Miyamura, T. Tanaka, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4504-4505.
- [252] J.-W. Cho, H. Yoo, J.-E. Lee, Q. Yan, D. Zhao, D. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3895-3901.
- [253] M. Myahkostupov, V. Prusakova, D. G. Oblinsky, G. D. Scholes, F. N. Castellano, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8634-8644.
- [254] Q. Yan, D. Zhao, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3426-3429.
- [255] D.-L. An, Q. Chen, Z.-Y. Zhang, H. Yan, J.-K. Fang, Q. Su, W.-R. Dong, A. Orita, J. Otera, *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 3092-3100.
- [256] R. Choudhury, A. Barman, R. Prabhakar, V. Ramamurthy, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 398-407.
- [257] M. Buck, J. M. Chong, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5825-5827.
- [258] C. Nieto-Oberhuber, P. Pérez-Galán, E. Herrero-Gómez, T. Lauterbach, C. Rodríguez, S. López, C. Bour, A. Rosellón, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 269-279.
- [259] T. Kashiki, S. Shinamura, M. Kohara, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2473-2475.
- [260] C. A. Merlic, M. E. Pauly, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11319-11320.
- [261] E. Soriano, J. Marco-Contelles, *Organometallics* **2006**, *25*, 4542-4553.
- [262] Y. Wang, D. J. Burton, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5295-5298.
- [263] M. Hempe, TU Darmstadt **2016**.
- [264] W. Vanormelingen, A. Smeets, E. Franz, I. Asselberghs, K. Clays, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4282-4287.
- [265] T. Nagata, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8960-8967.
- [266] M. Shimizu, I. Nagao, Y. Tomioka, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8096-8099.
- [267] A. Matsumoto, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6557-6559.
- [268] M. Ghaemy, M. Barghamadi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 3464-3471.
- [269] X. Zhang, X. Ji, S. Jiang, L. Liu, B. L. Weeks, Z. Zhang, *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1891-1896.
- [270] X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, X. M. Ding, X. Y. Hou, X. M. Zhang, X. Q. He, S. T. Lee, *Adv. Mat.* **2000**, *12*, 265-269.
- [271] Y.-J. Lee, H. Lee, Y. Byun, S. Song, J.-E. Kim, D. Eom, W. Cha, S.-S. Park, J. Kim, H. Kim, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 5674-5677.
- [272] G. Nenna, M. Barra, A. Cassinese, R. Miscioscia, T. Fasolino, P. Tassini, C. Minarini, D. della Sala, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 123511.

-
- [273] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Sixth Edition ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**.
- [274] M. Modjewski, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4656-4659.
- [275] M. Hamburger, TU Darmstadt **2009**.
- [276] L. I. Krimen, *Org. Synth.* **1970**, *50*, 1.
- [277] M. J. Frampton, H. Akdas, A. R. Cowley, J. E. Rogers, J. E. Slagle, P. A. Fleitz, M. Drobizhev, A. Rebane, H. L. Anderson, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5365-5368.
- [278] J. Zoń, P. Miziak, N. Amrhein, R. Gancarz, *Chemistry & Biodiversity* **2005**, *2*, 1187-1194.
- [279] S. Huo, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 423-425.
- [280] R. W. Creceley, J. M. Read, Jr., R. S. Butler, J. H. Goldstein, *Spectrochim. Acta, Part A* **1968**, *24*, 685-694.
- [281] R. R. Jadhav, S. N. Huddar, K. G. Akamanchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 6779-6783.
- [282] A. Krasovskiy, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3818-3821.
- [283] M. Tobisu, Y. Kita, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8152-8153.
- [284] P.-A. Bouit, A. Escande, R. Szűcs, D. Szieberth, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6524-6527.
- [285] J. Takaya, S. Tadami, K. Ukai, N. Iwasawa, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2697-2700.
- [286] A. Granzhan, T. Riis-Johannessen, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5647-5650.

Tobias Wiesner
Heidelberger Str. 72
64285 Darmstadt

Darmstadt,

Eidesstattliche Erklärung

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

Tobias Wiesner
Heidelberger Str. 72
64285 Darmstadt

Darmstadt,

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebensauf

Tobias Wiesner

Persönliche Daten

Adresse Heidelberg Str. 72
64285 Darmstadt

Nationalität Deutsch

Bildungsweg und berufliche Laufbahn

- Seit 01/2011 **wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Reggelin
Organische Chemie | Technische Universität Darmstadt
- Ausarbeitung einer Promotion über den Rahmen des BMBF Projekts OLED-3D hinaus | *Design und Synthese quervernetzbarer organische Halbleiter*
 - Durchführung moderner Synthesemethoden
 - Umgang mit gängigen analytischen Methoden (NMR, MS, HPLC, GPC und weiteren)
 - Retrosynthetische Analyse komplexer organischer Verbindungen sowie deren Übersetzung in Synthesestrategien
 - Betreuung von Studenten in Praktika und Bachelorarbeit
 - Erstellen sowie Betreuen von Übungen und Klausuren
- 05|2010 - 12|2010 **Diplomarbeit**
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Reggelin
Organische Chemie | Technische Universität Darmstadt
Synthese neuartiger, quervernetzbarer, phenanthroider Monomere zur Herstellung von OLED-Polymeren
Urteil: sehr gut
- 10|2005-12|2010 **Studium Chemie** mit Abschluss als Dipl. Ing.
Technische Universität Darmstadt
Urteil: sehr gut mit Auszeichnung
- 1994 - 2004 **Abitur** Max Plank Gymnasium | Rüsselsheim
-