

Technische Universität München
Institut für Technische Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

Neue Polymere für organische LEDs auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylen)en

René Fáber

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken
2. apl.-Prof. Dr. U. Boesl-von Grafenstein
3. Prof. A. Staško, DrSc.
Slowakische Technische Universität,
Bratislava, Slowakische Republik

Die Dissertation wurde am 15. 1. 2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 15. 2. 2001 angenommen.

Meiner Frau Mária

Manželke Márii

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1998 bis Januar 2001 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken, sowie am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität Bratislava unter der Leitung von Herrn Prof. Ing. A. Staško, DrSc.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Bereitstellung eines hervorragend ausgestatteten Arbeitsplatzes und vor allem das Vertrauen und die Freiheit, Thematik und Schwerpunkte meiner Dissertation in weitem Rahmen selbst weiterentwickeln zu können.

Genauso herzlich möchte ich meinem Betreuer in Bratislava Prof. Ing. A. Staško, DrSc. für seine stete Diskussionsbereitschaft, ein beispielhaft gutes Arbeitsklima und seine verständnisvolle, entgegenkommende Art, die mich während meiner Promotion begleitet hat und zum Erfolg dieser Arbeit wesentlich beigetragen hat, danken.

Ganz herzlich danke ich Frau Dr.-Ing. H. Samarian für ihre große Hilfsbereitschaft und für ihren täglichen Arbeitsansatz möchte ich meine Bewunderung aussprechen. Sehr zu Dank verpflichtet bin ich ihr insbesondere auch für die gründliche Durchsicht des Manuskripts.

Meinen Freunden und Laborkollegen Thomas Frasch und Peter Persigehl danke ich herzlich für ihre Freundschaft und Unterstützung sowie ihr stetes Interesse am Fortgang und Gelingen dieser Arbeit.

Den Mitgliedern der „LED-Crew“, Dr. G. F. Mielke, Dr. T. Braig, Dr. M. Bayerl und Dipl.-Chem. Markus Rojahn, danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

Besonders will ich mich bei Herrn Dr.-Ing. P. Rapta für die zahlreiche Diskussionen und Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Cyclovoltammetrie und der EPR-Spektroskopie bedanken.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn PD Dr. Klaus Meerholz und seiner Arbeitsgruppe am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere Herrn David Müller danke ich für zahlreiche Diskussionen und Messungen.

Ich danke Herrn Dr. W. Rogler und Herrn Dr. A. Kanitz von der Siemens AG in Erlangen für ihr Interesse an der Arbeit und die fachlichen Diskussionen auf dem Themengebiet „organische Leuchtdioden“.

Mein Dank gilt ferner dem gesamten Lehrstuhl in Garching für Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, für die Durchführung diverser analytischer Routinemessungen und das hohe Maß an Kollegialität.

Der Bayerischen Forschungsstiftung möchte ich an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung während meiner Doktorarbeit danken.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie, allen voran meiner Frau Mária für ihre fortwährende Unterstützung danken.

INHALT

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	3
2.1	Arbeitsprinzip von OLEDs	3
2.1.1	Physikalisches Prinzip einer Einschicht-OLED	3
2.1.2	Ladungsträgerinjektion	3
2.1.3	Ladungsträgertransport	5
2.1.4	Excitonenbildung und Emission	6
2.1.5	Mehrschicht-OLEDs	7
2.2	In OLEDs eingesetzte Materialien	9
2.2.1	Elektrodenmaterialien	9
2.2.2	Niedermolekulare organische Ladungstransportmaterialien	11
2.2.3	Leuchtdioden aus Polymeren (PLEDs)	13
2.3	Die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung zur Synthese von Poly(<i>p</i>-phenylen)en	16
2.3.1	Allgemeines zur PPP-Synthese	16
2.3.2	Die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung	17
2.4	Angewandte Methoden	20
2.4.1	Cyclovoltammetrie	20
2.4.2	Elektronen-Paramagnetische-Resonanz (EPR)	22
3	ZIELSETZUNG	26
4	FLUORENYLIDEN-VERKNÜPFTE TRIARYLAMINE	27
4.1	Motivation	27
4.2	Elektrochemische und spektroskopische Charakterisierung	30

5	POLYMERE AUF DER BASIS VON FLUORENYLIDEN-VERKNÜPFTEN OLIGO(<i>P</i>-PHENYLEN)EN	42
5.1	Motivation und Konzept	42
5.2	Zielstrukturen	46
5.3	Retrosynthetische Überlegungen	48
5.4	Polymere auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften <i>p</i> -Terphenylen	50
5.4.1	Synthese von 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren	50
5.4.2	Synthese von 1,3-Propandiol-Diester von <i>p</i> -Phenyldiborsäure	50
5.4.3	Synthese von 1,3-Propandiol-Diestern von 2,5-Bis(alkoxy)-1,4-phenyldiborsäuren	51
5.4.4	Synthese der Polymere mit <i>p</i> -Terphenyl-Chromophoren	52
5.4.5	Synthese von Modellverbindungen	55
5.4.6	Charakterisierung der Polymeren	56
5.5	Polymere auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften <i>p</i> -Pentaphenylen	59
5.5.1	Synthese von <i>p</i> -Terphenyl-Monomer mit einem hexyloxysubstituierten Phenylring	60
5.5.2	Synthese von <i>p</i> -Terphenyl-Monomeren mit drei alkoxy-substituierten Phenylringen	61
5.5.3	Synthese des <i>p</i> -Diborsäureesters des 9,9-Diphenylfluoren	63
5.5.4	Synthese der Polymere mit <i>p</i> -Pentaphenyl-Chromophoren	64
5.5.5	Charakterisierung der Polymeren	67
5.6	Eigenschaften der Polymere	68
5.6.1	Thermisches Verhalten	68
5.6.2	Optische Eigenschaften	70
6	ZUSAMMENFASSUNG	79
7	EXPERIMENTELLER TEIL	85
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	85
7.2	Geräte und Hilfsmittel	85

7.3	Synthesen -----	87
7.3.1	9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren 2-----	87
7.3.2	1,3-Propandiol-Diester von <i>p</i> -Phenyldiborsäure 5-----	88
7.3.3	1,3-Propandiol-Diester von 2,5-Bis(butyloxy)-1,4-phenyldiborsäure 12-----	89
7.3.4	1,3-Propandiol-Diester von 2,5-Bis(hexyloxy)-1,4-phenyldiborsäure 13-----	91
7.3.5	Polymer P1-----	92
7.3.6	Polymer P2-----	93
7.3.7	Polymer P3-----	94
7.3.8	9,9-Bis(<i>p</i> -biphenyl)fluoren 16-----	95
7.3.9	9,9-Bis(<i>p</i> -terphenyl)fluoren 17-----	96
7.3.10	2',5'-Dihexyloxy-4,4''-dibromo- <i>p</i> -terphenyl 18-----	97
7.3.11	Propandiol-Diester von 2',5'-Dihexyloxy- <i>p</i> -terphenyl-4,4''-bis(borsäure) 19--	98
7.3.12	2,5,2',5',2'',5''-Hexabutoxy-4,4''-dibromo- <i>p</i> -terphenyl 20-----	99
7.3.13	2,5,2',5',2'',5''-Hexahexyloxy-4,4''-dibromo- <i>p</i> -terphenyl 21-----	100
7.3.14	9,9-Bis(4-phenyldiborsäure)fluoren 24-----	101
7.3.15	9,9-Bis[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl]fluoren 25----	103
7.3.16	Polymer P4-----	104
7.3.17	Polymer P5-----	105
7.3.18	Polymer P6-----	106
8	ANHANG -----	108
8.1	Strukturformeln der chemischen Verbindungen -----	108
8.1.1	In OLEDs eingesetzte Materialien-----	108
8.1.2	Die charakterisierten Triarylaminderivaten-----	109
8.1.3	In PLEDs eingesetzte Materialien-----	110
8.1.4	Polymere mit nicht- π -konjugierten Einheiten in der Hauptkette-----	111
8.1.5	In der vorliegenden Arbeit verwendeten niedermolekularen Verbindungen----	112
8.1.6	Die Modellverbindungen-----	114
8.1.7	In der vorliegenden Arbeit hergestellten Polymeren-----	115
8.2	Publikationen -----	117
9	LITERATURVERZEICHNIS -----	118

Abkürzungsverzeichnis

A	Absorbanz
Abb.	Abbildung
AE	Arbeitselektrode
Alq ₃	Tris(8-oxychinolinato)aluminium
cd	Candela
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
d. Th.	der Theorie
E_A	Elektronenaffinität
E_F	Fermi-Energie
E_i	Anfangspotential
EI	Elektronenstoßionisation
EL	Elektrolumineszenz
EML	<i>Emitting Layer</i> (Emissionsschicht)
EPR	Elektronen-Paramagnetische-Resonanz
eq.	<i>equivalents</i> (Äquivalente)
ESR	Elektronenspinresonanz
$E(t)$	Potential
ETL	<i>Electron Transporting Layer</i> (Elektronentransportschicht)
E^0	Standardpotential
E_λ	Umkehrpotential
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)

HTL	<i>Hole Transporting Layer</i> (Lochtransportschicht)
I	Kernspin
I_E	Ionisierungsenergie
I_{EPR}	Intensität des EPR-Signals
IR	Infrarot (-Spektroskopie)
$i(t)$	Strom
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (Indium-Zinn-Oxid)
J	Kopplungskonstante in Hz (NMR)
Kap.	Kapitel
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> (Flüssigkristall-Anzeige)
LED	Light Emitting Diode (Leuchtdiode)
lm	Lumen
LPPP	Leiterartiges Poly(<i>p</i> -phenylen)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	Multipllett (NMR)
MEH-PPV	Poly[(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy- <i>p</i> -phenylen)vinylen]
MTDATA	4,4',4''-Tris[<i>N</i> -(3-methylphenyl)- <i>N</i> -phenylamino]triphenylamin
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (kernmagnetische Resonanz)
α -NPD	<i>N,N'</i> -Bis(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> (organische Leuchtdiode)
p	para
PANI	Polyanilin
PBD	2-(4-Biphenyl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid
$\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]$	Bis(tri- <i>o</i> -tolylphosphin)palladium(II)chlorid
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Palladium(II)acetat
$\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$	Bis(triphenylphosphin)palladium(II)acetat

Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0)
PDI	Polydispersitätsindex ($PDI = \overline{M}_w / \overline{M}_n$)
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PF	Polyfluoren
PLED	<i>Polymer Light-Emitting Diode</i> (Polymer-Leuchtdiode)
ppm	parts per milion
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
PSS	Poly(styrolsulfonsäure)
q	Quartett (NMR)
qn	Quintett (NMR)
R	elektrischer Widerstand
RE	Referenzelektrode
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
SCE	<i>Standard Calomel Electrode</i> (Standardkalomelektrode)
sext	Sextett (NMR)
t	Triplett (NMR)
TBAPF ₆	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
TPA	Triphenylamin
TPB	<i>N,N'</i> -Diphenyl- <i>N,N'</i> -bis(<i>m</i> -tolyl)benzidin
TPD	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraarylbenzidin
UV/VIS	Absorptionsspektroskopie im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichts

vgl.	vergleiche
δ	chemische Verschiebung in ppm (NMR)
λ_{\max}	Absorptionsmaximum (UV/VIS)
μ	Ladungsträgermobilität
v	Potentialänderungsgeschwindigkeit
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR)
Φ	Austrittsarbeit
χ	Injektionsbarriere

1 Einleitung

In den letzten Jahren erfahren mobile Informations- und Kommunikationstechnologien wie Internet, Notebooks, elektronische Terminplaner (*personal digital assistants*) oder Mobiltelefone eine rasante Entwicklung. Bei diesen Technologien besteht ein Trend zu immer leichteren und leistungsfähigeren Geräten. Die dafür erforderlichen Flachbildschirme (*flat panel displays*) stellen also einen bedeutenden Markt dar. Beherrschend im Bereich der Flachbildschirme sind derzeit sogenannte *liquid crystal displays* (LCDs). Diese weisen jedoch einige Nachteile auf: zum einen benötigen LCDs eine Hintergrundbeleuchtung, zum anderen ist der Blickwinkel eingeschränkt^[1, 2, 3].

Organische Leuchtdioden (*organic light emitting diodes*, OLEDs) sind eine Alternative zu LCDs. Sie zeichnen sich durch eine hohe Leuchtkraft über den gesamten sichtbaren Spektralbereich, einen uneingeschränkten Blickwinkel und Ansprechzeiten im Videofrequenzbereich aus^[1, 2, 3]. Über die Elektrolumineszenz (EL) in organischen Materialien, die Grundlage für OLEDs ist, wurde erstmals 1953 berichtet^[4]. Mitte der sechziger Jahre wandte man sich der organischen EL im Rahmen intensiver Untersuchungen an Molekülkristallen vom Anthracentyp erneut zu^[5, 6]. Unter Anwendungsgesichtspunkten wurde die organische EL erst über 30 Jahre später (1987) mit der Vorstellung von OLEDs, die bei Spannungen um 10 V betrieben werden konnten, wieder aufgegriffen^[7, 8]. Eine rasante Entwicklung auf diesem Gebiet setzte allerdings erst ein, als 1990 FRIEND *et al.* berichteten, dass sich auch π -konjugierte Polymere wie Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) für den Einsatz in organischen Leuchtdioden eignen^[9]. Diese Arbeiten weckten die Hoffnung, dass man die Vorteile von Polymeren, wie beispielsweise mechanische Festigkeit bei gleichzeitiger Biegsamkeit, vielfältige Verarbeitungsmöglichkeiten, niedrige Kosten und chemisch einstellbare Eigenschaften, für die Herstellung billiger, großflächiger Anzeigen oder leichter und möglicherweise sogar flexibler Farbbildschirme nutzen könnte^[1, 2, 10]. Heute werden bereits erste OLEDs als Displays in Autoradios der Firma Pioneer eingebaut^[11]. Philips hat ebenfalls marktreife Polymer-LEDs (PLEDs) angekündigt^[2, 12]. Auch weitere Unternehmen wie Seiko-Epson^[1, 2], Cambridge Display Technology (CDT, die Forschungsfirma der Erfinder der PLED), die Hoechst-Ausgliederung Covion und Siemens^[12] arbeiten an der Markteinführung von OLEDs. Die Siemens AG hat beispielsweise zusammen mit Covion eine Geldkarte vorgestellt, auf der eine OLED-Anzeige den jeweiligen Betrag anzeigt^[12, 13].

Inzwischen wurden OLEDs entwickelt, die gemeinsam den gesamten sichtbaren Spektralbereich überdecken und je nach emittierter Wellenlänge mit Lichtleistungen von

20lm/W die Effizienz gewöhnlicher Glühlampen erreichen^[2, 14]. Während herkömmliche Kathodenstrahlröhren eine Helligkeit von ca. 100cd/m² aufweisen^[14], übertreffen OLEDs diese mit maximalen Helligkeiten von über 10000cd/m² um Größenordnungen. Eine Herausforderung für die meisten OLEDs stellt jedoch nach wie vor die für Anwendungen geforderte Lebensdauer von mindestens 10000 Betriebsstunden dar^[1].

2 Grundlagen

2.1 Arbeitsprinzip von OLEDs

2.1.1 Physikalisches Prinzip einer Einschicht-OLED

Im einfachsten Fall besteht eine organische Leuchtdiode aus einem elektrolumineszierenden organischen Material, das sich in Sandwich-Geometrie zwischen zwei geeigneten Elektroden befindet. Abb. 2.1 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen OLED.

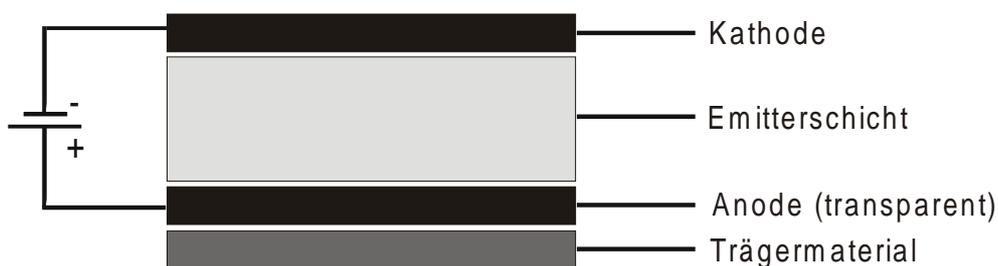


Abb. 2.1 Schematischer Aufbau einer einfachen organischen Leuchtdiode

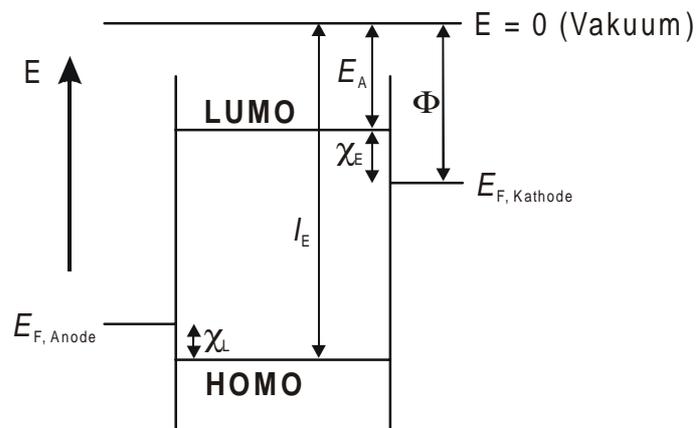
Grundlage der Funktionsweise organischer Leuchtdioden ist das physikalische Phänomen der Elektrolumineszenz^[15, 16, 17]. Für die Erscheinung der Elektrolumineszenz spielen folgende vier physikalisch-chemische Vorgänge eine wesentliche Rolle:

- Injektion der Ladungsträger in das aktive Material
- Ladungsträgertransport
- Rekombination von Elektronen und sogenannten Löchern unter Excitonenbildung
- Zerfall des angeregten Zustandes in den Grundzustand unter Lichtemission

2.1.2 Ladungsträgerinjektion

Eine Leuchterscheinung innerhalb der aktiven Schicht kann nur erreicht werden, wenn Elektronen aus dem Kathodenmaterial in die organische Schicht wandern und auf der Anodenseite Elektronen aus der organischen Schicht in die Anode übertragen werden. Dabei muss eine Energiebarriere χ überwunden werden. Die Elektronen, deren Energie etwa der Fermi-Energie der Kathode ($E_{F, \text{Kathode}}$) entspricht, wandern in das LUMO des aktiven Materials, das heißt, sie springen in das energetisch niedrigste noch freie Molekülorbital.

Analog werden Elektronen aus dem HOMO, dem höchsten besetzten Molekülorbital der organischen Verbindung, in die Anode transferiert. Sie befindet sich energetisch auf dem Fermi-Niveau der Anode ($E_{F, \text{Anode}}$). Anders formuliert: Ladungslöcher werden aus der Anode in das HOMO des organischen Materials übertragen. Die Energiedifferenz zwischen der Fermi-Energie E_F und der Energie des HOMOs beziehungsweise LUMOs entspricht näherungsweise der jeweiligen Barriere χ_E bzw. χ_L . Die energetischen Verhältnisse entlang dem Querschnitt einer einfachen Einschicht-OLED ohne angelegte äußere Spannung sind in Abb. 2.2 dargestellt.



E_A : Elektronenaffinität	Φ : Austrittsarbeit
E_F : Fermi-Energie	χ_L : Injektionsbarriere für Löcher
I_E : Ionisierungsenergie	χ_E : Injektionsbarriere für Elektronen

Abb. 2.2 Energetische Verhältnisse entlang des Querschnitts einer einfachen OLED ohne angelegte Spannung. Die Energieordinate bezieht sich auf die Energie der Elektronen, für Ladungslöcher zeigt sie in die entgegengesetzte Richtung.

Durch ein angelegtes elektrisches Feld werden die Energieniveaus des organischen Materials verzerrt^[15, 17, 18, 19]. Aufgrund der elektrostatischen Anziehung nimmt der Energieinhalt der Ladungsträger in Richtung auf die Gegenelektrode ab.

Abhängig von der Materialauswahl von Elektrode und Emitter ist es möglich, dass die Energiebarriere χ an einer der Elektroden gegen Null geht oder sogar negativ wird. Solche Erscheinungen werden als Ohmsche Kontakte bezeichnet^[20]. In den meisten OLEDs ist die Injektionsbarriere für die Elektronen χ_E deutlich größer als die Energiebarriere für die Löcher χ_L . Das hat zur Folge, dass Löcher wesentlich schneller in das organische Material injiziert werden als Elektronen. Aus diesem Grund ist die Dichte der Ladungslöcher, die als

Majoritätsladungsträger bezeichnet werden, groß gegenüber der Dichte der Elektronen, die man entsprechend als Minoritätsladungsträger bezeichnet.

2.1.3 Ladungsträgertransport

Nach der Injektion der Ladungsträger in die organische Schicht wandern sowohl Elektronen als auch Löcher unter dem Einfluss des elektrischen Feldes, das sich zwischen beiden Elektroden aufbaut, auf die jeweilige Gegenelektrode zu. Der Ladungstransport kann als eine Reihe von Redoxreaktionen unter strukturell identischen Reaktionspartnern verstanden werden^[20]. Dabei betrachtet man Löcher als positiv geladene Spezies (Radikalkationen $M^{\bullet+}$) und negative Ladungsträger als negativ geladene Spezies (Radikalanionen $M^{\bullet-}$). Beim Lochtransport wandern formal Löcher von der Anode zur Kathode, wobei allerdings Elektronen auf die Anode zu wandern (Abb. 2.3).

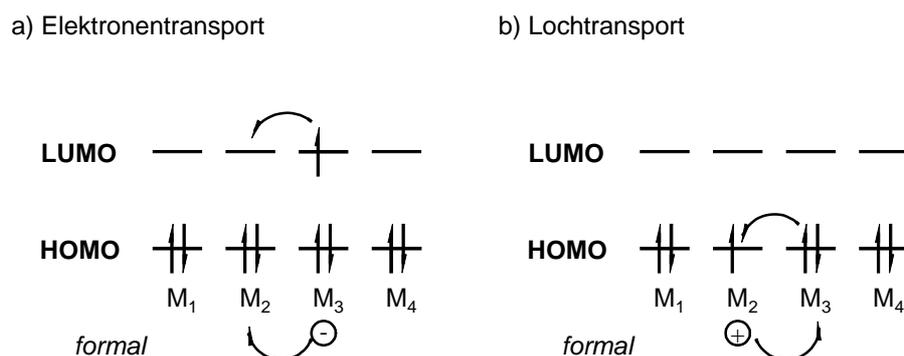


Abb. 2.3 Schematische Darstellung des Ladungsträgertransports durch einen Hüpfprozess: a) Elektronentransport und b) Lochtransport.

Dieser Mechanismus des Ladungsträgertransports wird als Hüpfprozess (*hopping*) bezeichnet. Hierfür ist charakteristisch, dass (im Gegensatz z. B. zur Ionenleitung) kein Massetransport stattfindet. Für theoretische Überlegungen werden oftmals raumladungsbegrenzte (*space charge limited*) Bedingungen (auch „SCL-Bedingungen“) herangezogen^[20, 21]. Diese sind gegeben, wenn es sich bei Anode und Kathode um Ohmsche Kontakte handelt, so dass sie als unbegrenzt Ladungsträgerreservoir dienen, und der Stromfluss von der Ladungsträgermobilität im organischen Material begrenzt wird. Solche Bedingungen sind allerdings in der Praxis selten gegeben. Die Mobilität von Löchern μ_L liegt in vielen organischen Materialien mit ungefähr $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ etwa zwei Größenordnungen über der Elektronenbeweglichkeit μ_E ^[20].

2.1.4 Excitonenbildung und Emission

Die Rekombination von Elektronen mit Löchern kann als bimolekulare Reaktion der beiden Ladungsträgerarten aufgefasst werden^[21, 22]. Dementsprechend können hohe Excitonenbildungsgeschwindigkeiten durch hohe Ladungsträgerkonzentrationen erzielt werden. Durch Rekombination eines Radikalkations mit einem Radikalanion entsteht ein formal ungeladenes biradikalisches Exciton,



das aufgrund der Coulombanziehung eine niedrigere Gesamtenergie als die getrennten Radikationen besitzt^[18]. Bei der Rekombination von Löchern und Elektronen können Singulett- und Triplettexcitonen gebildet werden. Das durch die Rekombination gebildete Exciton kann dann unter Lichtemission zerfallen



Das angeregte Molekül sendet dabei ein Lichtquant aus, dessen Energie von dem HOMO-LUMO Abstand abhängt. Diese Energiedifferenz bestimmt auch die Farbe bzw. die Wellenlänge des emittierten Lichts. Eine Emission von Licht ist theoretisch nur aus Singulettzuständen möglich, da die Emission aus Triplettzuständen spinumkehrverboten ist^[23, 24]. Aus einer einfachen Spin-Statistik ergibt sich, dass ein Triplettzustand mit dreimal größerer Wahrscheinlichkeit gebildet wird als ein Singulettzustand, d. h. die Bildungswahrscheinlichkeit für ein Singulettexciton beträgt nur 25 %^[17].

Neben dem erwünschten Zerfall unter Lichtemission stehen dem Exciton weitere Reaktionswege offen. Die Rekombination kann durch eine feldinduzierte Dissoziation wieder rückgängig gemacht werden. Auch aus diesem Grund werden beim Betrieb von LEDs niedrige Spannungen angestrebt^[21, 25, 26]. Ferner kann ein Energietransfer in Fallenzustände erfolgen^[27]; dieser Transfer ist durch Tunneln möglich oder durch sogenannten Förster-Transfer, bei dem keine Überlappung von Anfangs- und Endwellenfunktion notwendig ist^[28]. Die Excitonenlöschung durch nichtstrahlende Fallenzustände kann stark vermindert werden, wenn die Matrix mit Chromophoren dotiert wird, die selbst als „strahlende Excitonenfallen“ fungieren. So können deutlich höhere Elektrolumineszenzquantenausbeuten erzielt werden^[29, 30]. Eine Löschung des Excitons ohne Lichtemission kann schließlich auch an Metallkontakten auftreten^[31, 32, 33, 34, 35], oder das Exciton kann durch *internal conversion* und nachfolgende Schwingungsrelaxation strahlungslos relaxieren^[24]. Die Löschung von Excitonen durch Metalle oder strukturelle Defekte^[36] wird häufig als *quenching* bezeichnet.

2.1.5 Mehrschicht-OLEDs

Die Rekombination ist eine bimolekulare Reaktion; ihre Geschwindigkeit ist damit von den Konzentrationen der beteiligten Ladungsträger abhängig. Bei geringen Konzentrationen können die Ladungsträger das Material zur Gegenelektrode durchwandern, ohne einem Rekombinationspartner zu begegnen, und werden dort entladen. Ein sehr wirkungsvoller Ansatz, die Rekombinationswahrscheinlichkeit zu erhöhen, ist die Erzeugung mindestens einer Energiebarriere innerhalb der Leuchtdiode. Diese Barriere verhindert für wenigstens eine Ladungsträgerart das Durchwandern der Diode und bewirkt, dass sich diese Ladungsträgerart vor der Energiebarriere ansammelt^[17, 22, 37]. Eine innere Energiebarriere kann durch einen zweischichtigen OLED-Aufbau aus einer lochtransportierenden Schicht (*hole transporting layer*, HTL) und einer elektronentransportierenden Schicht (*electron transporting layer*, ETL) erzeugt werden (Abb. 2.4).



Abb. 2.4 Schematischer Aufbau einer Zweischicht-OLED

Die energetischen Verhältnisse entlang des Querschnitts einer solchen Zweischicht-OLED bei angelegter Spannung sind in Abb. 2.5 schematisch wiedergegeben^[38].

An der Grenzschicht zwischen den beiden Schichten existieren zwei innere Energiebarrieren: eine Energiebarriere χ_L für die Löcher und eine Energiebarriere χ_E für die Elektronen. Die Höhe der Energiebarriere ergibt sich für die Elektronen aus der Differenz der LUMO-Energien und für die Löcher aus der Differenz der HOMO-Energien an der Grenzschicht. Dadurch sammeln sich insbesondere die Majoritätsladungsträger, also die Ladungslöcher, an der inneren Grenzfläche entsprechend Abb. 2.5 an: Die Lochdichte an der inneren Grenzfläche wird erhöht, womit auch die Wahrscheinlichkeit für eine bimolekulare Rekombination mit Elektronen und somit die Diodeneffizienz zunimmt. Gegenüber Einschicht-OLEDs, bei denen die Rekombinationszone nahe der Metallkathode lokalisiert ist^[15, 17, 37, 39], wird der Ort der Excitonbildung und Lichtemission ins Innere der Diode verlagert. Das Problem des

quenching durch die Metallkathode [31, 32, 33, 34, 35] wird so stark vermindert, wodurch die Diodeneffizienz erhöht wird.

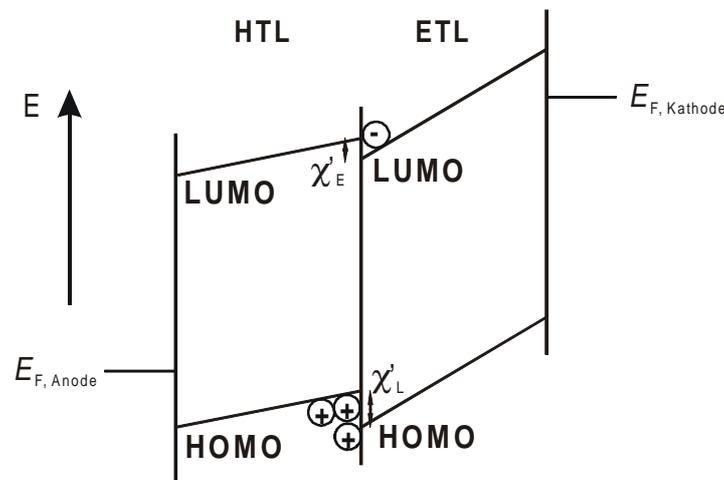


Abb. 2.5 Energetische Verhältnisse entlang einer Zweischicht-OLED mit den inneren Energiebarrieren χ'_L für Löcher und χ'_E für Elektronen bei angelegter Spannung (nach Lit.^[38]).

Die Ansammlung positiver Ladungsträger im Inneren der Diode bewirkt eine Umverteilung des elektrischen Feldes, anschaulich in Abb. 2.5 durch die unterschiedliche Steigung der Energieniveaus über den Diodenquerschnitt zu erkennen. Das elektrische Feld vor der Anode wird abgeschwächt, während sich vor der Kathode ein größeres Feld aufbaut. Das stärkere elektrische Feld erleichtert die Elektroneninjektion und erniedrigt daher die *turn-on*-Spannung. Im abgeschwächten Feld vor der Anode sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen im Lochtransportmaterial, so dass es zu geringeren Energieverlusten kommt^[17, 22, 37, 39].

Die konsequente Weiterentwicklung der Zweischicht-Dioden besteht im Aufbau von Mehrschicht-OLEDs, in die eine Emitterschicht zwischen Loch- und Elektronentransportschicht eingebaut ist^[29, 40, 41], oder die Lochinjektion über ein energetisch kaskadiertes Mehrschichtsystem erfolgt^[42, 43, 44, 45].

2.2 In OLEDs eingesetzte Materialien

2.2.1 Elektrodenmaterialien

Die Elektroden sind für die Injektion der Ladungsträger in das organische Material verantwortlich; dabei muss die Energiebarriere χ überwunden werden. Wichtig ist eine Abstimmung der Austrittsarbeit der Elektroden auf das angrenzende organische Material. In einer organischen LED ist die Höhe der Injektionsbarriere für die Majoritätsladungsträger (im allgemeinen die Defektelektronen bzw. Löcher) für die Betriebsspannung ausschlaggebend, während die Injektionsbarriere für die Minoritätsladungsträger die Effizienz der Diode bestimmt. In Dioden mit hoher Effizienz bei niedriger Betriebsspannung sollten beide Barrieren möglichst klein, im Idealfall Null, sein^[15].

Für die Elektroneninjektion an der Kathode eignen sich Materialien mit niedriger Austrittsarbeit. Aus diesem Grund werden unedle Metalle verwendet. Häufig werden Aluminium, Magnesium-Silber-Legierungen oder Calcium als Kathodenmaterial eingesetzt. Bei der Herstellung einer OLED wird das verwendete Metall aus dem Vakuum auf die letzte Schicht aufgedampft. In Abb. 2.6 sind die Energieniveaus verschiedener Kathodenmaterialien dargestellt^[15, 46].

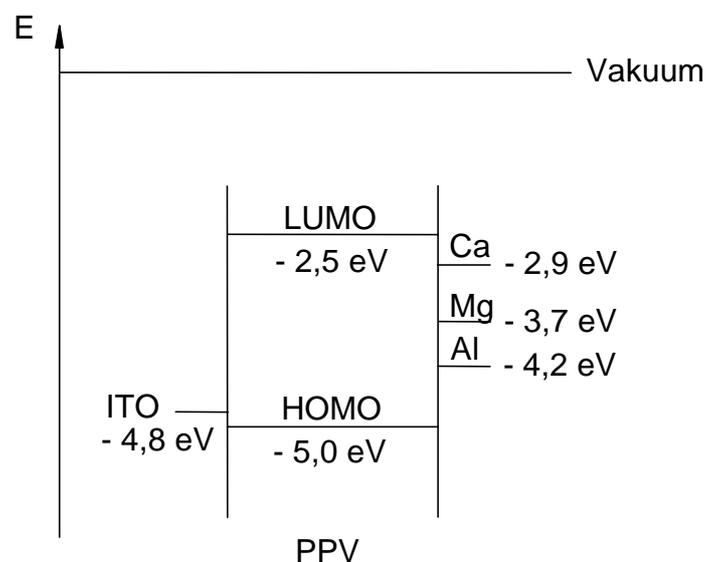
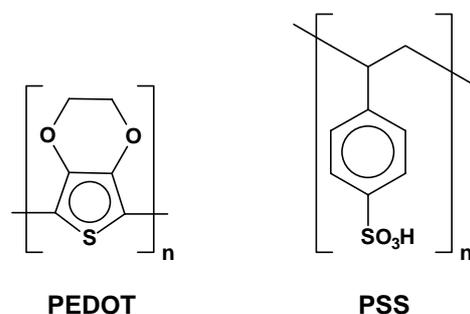


Abb. 2.6 Energieniveauschema mit den Orbitalenergien von Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) und den Austrittsarbeiten einiger gängiger Elektrodenmaterialien (nach Lit.^[15, 46]).

Umgekehrt erfordert die Lochinjektion ein Anodenmaterial mit hoher Austrittsarbeit. Dafür hat sich im wesentlichen Indium-Zinn-Oxid (ITO) durchgesetzt^[15, 47], obwohl auch andere Materialien untersucht wurden^[48, 49, 50]. Weiterhin ist ITO über den gesamten sichtbaren Spektralbereich transparent, so dass das emittierte Licht die Diode über die Anode verlassen kann. Neben der gängigen Auftragung auf Glas ist auch der Einsatz von Polyester als Substrat möglich; dadurch können flexible Leuchtdioden hergestellt werden. Dabei wurde neben ITO auch Poly(anilin) (PANI) als Anode verwendet^[51, 52]. Die Natur der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem lichtemittierenden organischen Material ist ausschlaggebend für die Diodenhelligkeit, -effizienz und -lebensdauer. Diese Grenzfläche wurde und wird deshalb intensiv untersucht^[1, 33, 34, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66].

Die Eigenschaften des als Anode eingesetzten ITO können sehr unterschiedlich sein. So variieren sowohl die Rauigkeit als auch die Austrittsarbeit stark und sind auch von der Vorbehandlung des ITO abhängig^[1, 2, 47, 67]. Analog zur Kathode versucht man deshalb auch hier, die Eigenschaften der Anode durch eine Modifizierung der ITO-Oberfläche zu verbessern und reproduzierbarer zu gestalten. Als Beschichtung haben sich insbesondere p-dotierte leitende Polymere bewährt, so z. B. Polyanilin (PANI)^[57, 58, 59, 67] oder Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT, Baytron P[®]), das mit Poly(styrolsulfonsäure) (PSS) dotiert ist (Schema 2.1)^[1, 2, 57, 58, 59].



Schema 2.1 Strukturformeln der für die Anodenbeschichtung verwendeten Polymere Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) und Poly(styrolsulfonsäure) (PSS).

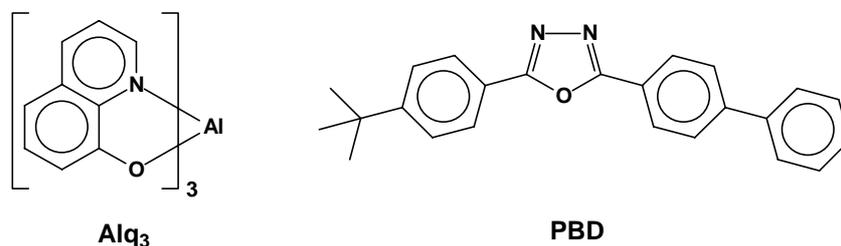
Die Beschichtung gleicht die Unebenheiten der ITO-Oberfläche aus und glättet sie auf diese Art und Weise. Dadurch wird auch die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen in der OLED herabgesetzt. Wie auch die Salzsichten auf der Kathodenseite, wirkt das aufgebraachte Polymer als zusätzliche Lochtransportschicht und erleichtert die Lochinjektion^[1, 2, 57]. Weiterhin werden durch die Beschichtung Oberflächenreaktionen, die auf ITO beobachtet

wurden, und die Diffusion von Ionen aus dem ITO in die organische Schicht^[60, 61, 62] unterdrückt. Die Lebensdauer der Dioden steigt dadurch stark an. Die Austrittsarbeit von PEDOT ist vom Beladungsgrad abhängig und kann somit voreingestellt werden^[63].

2.2.2 Niedermolekulare organische Ladungstransportmaterialien

Für den Aufbau von mehrschichtigen Dioden werden sowohl für Elektronen als auch für Ladungslöcher spezielle Ladungstransportmaterialien benötigt. Diese Lochtransportmaterialien müssen reversibel Radikalkationen ausbilden können und somit als Elektronendonoren fungieren. Demnach sollten sie ein niedriges Ionisationspotential bei niedriger Elektronenaffinität besitzen^[17, 20, 68, 69, 70]. Die niedrige Elektronenaffinität ist wichtig, damit die Lochtransportschicht möglichst keine Elektronen zur Anode wandern lässt (elektronenblockierende Funktion). Umgekehrt sollten Elektronentransportverbindungen eine hohe Elektronenaffinität und als Löcherblockierendes Material eine hohe Ionisationsenergie besitzen. Die hier vorgestellten Verbindungen eignen sich vorzugsweise zum Aufbau der gewünschten amorphen Schichten durch Aufdampfen aus der Gasphase (Sublimation).

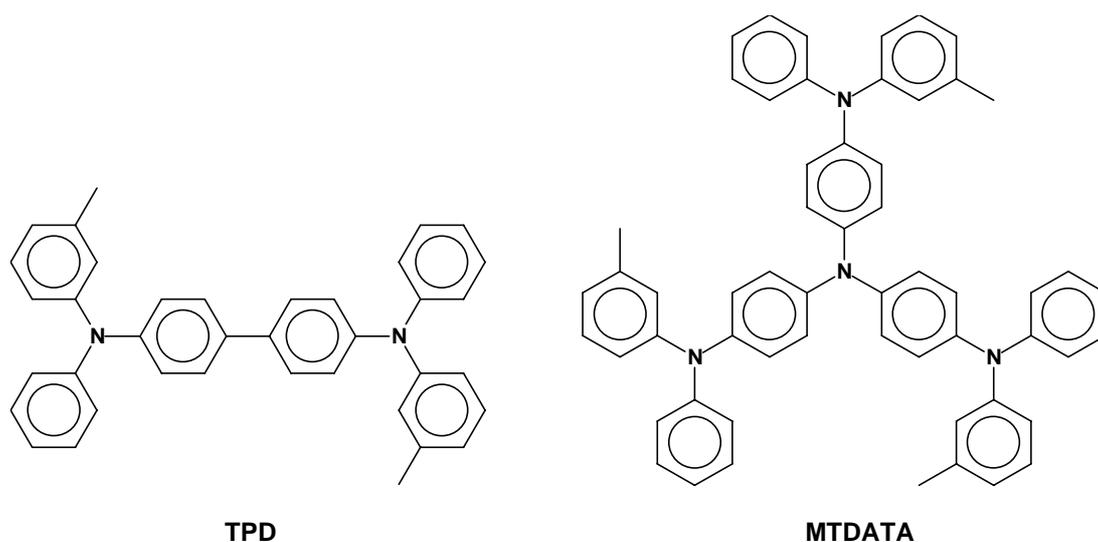
Das gebräuchlichste Elektronentransportmaterial ist der Tris(8-oxychinolinato)aluminiumkomplex (Alq_3) (Schema 2.2), der auch ein effizienter Emitter für grün leuchtende OLEDs ist^[4, 69, 71, 72]. Stark elektronendefizitäre Heterozyklen wie 1,2,4-Triazole^[73], Chinoxaline^[74] oder Oxadiazole^[69], zu denen das häufig verwendete 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) (Schema 2.2) zählt, wurden ebenfalls zum Elektronentransport eingesetzt.



Schema 2.2 Als Elektronentransportmaterialien häufig eingesetzte niedermolekulare Verbindungen: Tris(8-oxychinolinato)aluminium (Alq_3) und 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD).

Die heute gebräuchlichsten niedermolekularen Lochtransportverbindungen gehören zur Klasse der Triarylamine. Da unsubstituierte Triarylamine anodisch irreversibel zum

Dimerisierungsprodukt *N,N,N',N'*-Tetraarylbenzidin oxidiert werden^[75, 76] und ein hohes und daher ungünstiges Ionisationspotential aufweisen, finden gewöhnlich nur *N,N,N',N'*-Tetraarylbenzidin und vor allem seine Derivate als Lochtransportmaterialien Verwendung. Diese *N,N,N',N'*-Tetraarylbenzidine wurden als Triphenylamin-Dimere (TPDs^[77]) bezeichnet. Mittlerweile steht die Abkürzung TPD, wie auch in dieser Arbeit, im allgemeinen nur für einen Vertreter dieser Substanzklasse, den gängigen Lochleiter *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (Schema 2.3).



Schema 2.3 Bekannte Lochtransportverbindungen auf der Basis von Triarylaminen: *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (TPD) und 4,4',4''-Tris[*N*-(3-methylphenyl)-*N*-phenylamino]triphenylamin (MTDATA).

Der Nachteil der Triarylamine liegt in ihren niedrigen Glasübergangstemperaturen, die sie zur morphologischen Schwachstelle im thermischen Verhalten einer Mehrschicht-Diode machen. TPD hat beispielsweise eine Glasübergangstemperatur von 65 °C^[78]. Aufgrund thermischer, nicht lichtemittierender Relaxationsprozesse können sich OLEDs lokal jedoch auf über 100 °C erwärmen^[17, 79]. Morphologische Veränderungen in den organischen Materialien infolge von Aufheizung aufgrund hoher Stromdichten im OLED-Betrieb führen dabei zur Zerstörung der OLEDs^[40, 43, 80, 81].

Durch Substitution des Tetraarylbenzidins mit verschiedenen aromatischen und anderen funktionellen Gruppen konnten Lochtransportverbindungen mit Glasübergangstemperaturen oberhalb von 150 °C hergestellt werden^[78, 69, 70, 82, 83]. Parallel dazu konnte durch die Substitution das Ionisationspotential der Verbindungen variiert werden. Besonders hohe Glasübergangstemperaturen ließen sich mit oligomeren und dendritischen

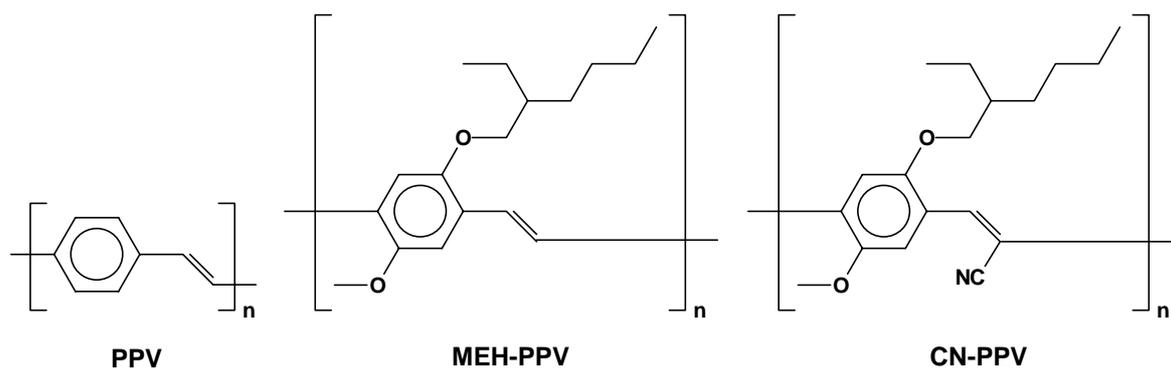
Strukturen^[68, 80, 84, 85, 86, 87, 88] verwirklichen, deren bekanntestes Beispiel das 4,4',4''-Tris[*N*-(3-methylphenyl)-*N*-phenylamino]triphenylamin (MTDATA) (Schema 2.3) ist^[89]. MTDATA wird aufgrund seines niedrigen Ionisationspotentials häufig als Zwischenschicht zwischen TPD und der ITO-Anode eingesetzt^[90, 91]. Der direkte Kontakt mit Alq₃ hat sich für MTDATA als ungeeignet erwiesen, da es mit Alq₃ effizienzmindernde Exciplexe bildet^[90].

2.2.3 Leuchtdioden aus Polymeren (PLEDs)

Neben niedermolekularen Lochtransportverbindungen, die zur Verarbeitung durch Sublimation geeignet sind, gibt es eine Vielzahl polymerer Verbindungen, die mittels Verfahren aus Lösung wie Aufschleudern (*spin-coating*) oder Rakeln zu Filmen verarbeitet werden können. Verglichen mit niedermolekularen Verbindungen zeichnen sich Polymere allgemein durch geringere Kristallisationstendenz und höhere Glasübergangstemperaturen aus^[14]. Das halbleitende Verhalten von konjugierten Polymeren hängt mit den π -Molekülorbitalen, die entlang der Polymerkette delokalisiert sind, zusammen. Aus ihnen lassen sich polymere Leuchtdioden (PLED: *polymer light emitting diode*) mit hervorragenden Eigenschaften herstellen^[1, 9, 10, 59, 92, 93, 94].

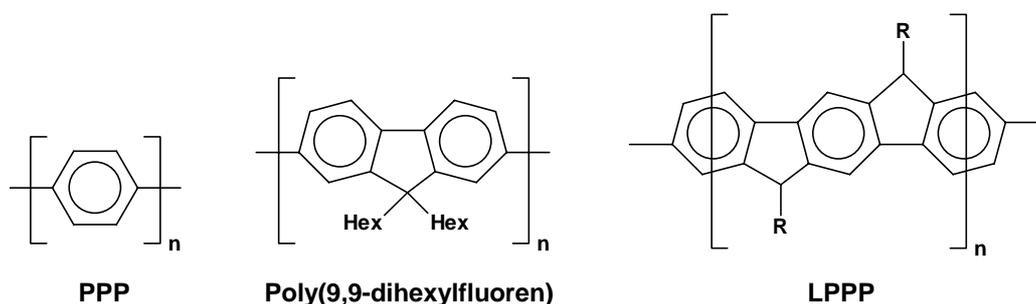
Die erste OLED auf Basis von Polymeren bestand aus einem leitenden und elektrolumineszierenden Polymer mit konjugierter Hauptkette. Hierbei handelt es sich um Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV)^[9, 95], welches aus einem Präpolymer hergestellt wurde (Schema 2.4). PPV ist ein leuchtend gelbes, fluoreszierendes Polymer, dessen Emissionsmaxima im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums bei 551 und 520 nm liegen. Da unsubstituiertes PPV unlöslich ist, wurden lösliche Derivate^[59, 70, 96, 97, 98] wie das Poly[(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-*p*-phenyl)vinyl] (MEH-PPV) (Schema 2.4) hergestellt. Ein mit längeren Alkylketten substituiertes homologes PPV ist seit einiger Zeit bei Philips und Hoechst Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten^[59, 99, 100]. Mit der Einführung elektronenziehender Substituenten wie der Cyanogruppe im CN-PPV (Schema 2.4) wurde die Elektronenaffinität gesteigert und die Elektronenleitfähigkeit erhöht^[1, 2, 58, 101].

Ein weiteres wichtiges konjugiertes Polymer für den Einsatz in PLEDs ist Poly(*p*-phenyl) (PPP, Schema 2.5), welches blaue Elektrolumineszenz zeigt. LEISING *et al.*^[102, 103] beschrieben als erste die Verwendung von PPP für die Emission von blauem Licht ($\lambda_{\max} = 459$ nm). Analog zu PPV wurden auch in PPP Substituenten eingeführt, um lösliche und somit aus Lösung verarbeitbare PPP-Derivate zu erhalten^[59, 104, 105, 106, 107].



Schema 2.4 Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) als elektrolumineszierendes Polymeres der ersten OLED auf Basis von Polymeren, Poly[(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-*p*-phenyl)-vinylen] (MEH-PPV) als ein lösliches PPV-Derivat und das mit Cyanogruppen substituierte CN-PPV mit erhöhter Elektronenaffinität.

Auf einem PPP-Rückgrat basieren auch Poly(fluoren)-Derivate (Schema 2.5) und Copolymere, eine weitere interessante Klasse von Emittern mit großer Bandlücke^[1, 59, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114]. Poly(9,9-dialkylfluoren)e sind synthetisch leicht zugänglich und lassen sich aufgrund ihrer guten Löslichkeit leicht verarbeiten^[115, 116]. Weitere Vorteile sind ihre hohe Emissionsquantenausbeute und ihre hohe thermische und chemische Stabilität. Durch Copolymerisation, z. B. mit Anthracen oder Benzodiazol, lässt sich die Emissionswellenlänge variieren^[117, 118, 119]. In vielen Fällen stellt jedoch Excimer- bzw. Aggregatbildung ein großes Problem dar^[113, 114].



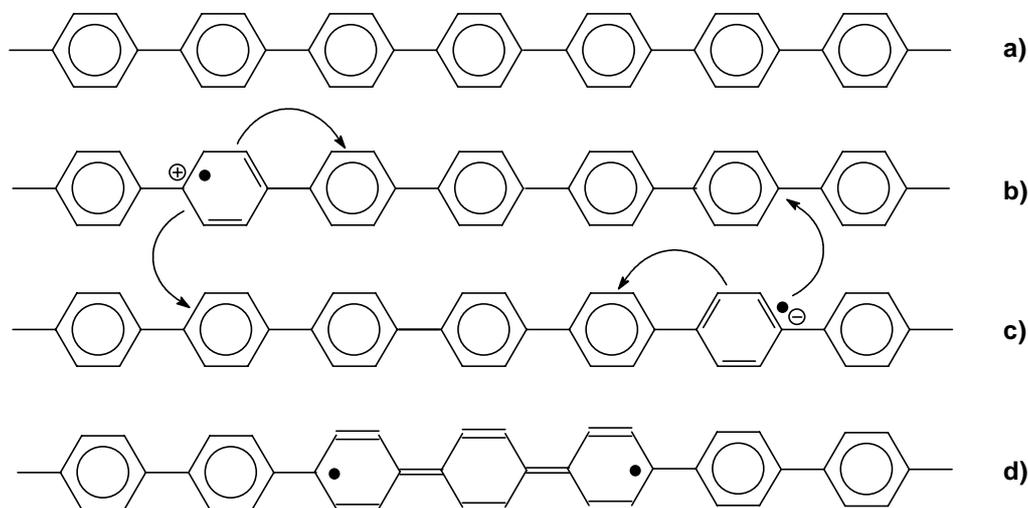
Schema 2.5 Strukturformeln von Poly(*p*-phenylen) (PPP) und des darauf basierenden Poly(9,9-dihexylfluoren)s und des leiterartigen Poly(*p*-phenylen)s.

Ein weiteres auf PPP aufgebautes Polymer ist leiterartiges Poly(*p*-phenylen) (LPPP)^[120]. Während in Polyfluoren nur jede zweite Phenyl-Phenyl-Bindung überbrückt ist, gilt dies in LPPP für jede Bindung zwischen zwei Phenylringen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist in

solchen leiterartigen Polymeren gegenüber den bis dahin beschriebenen Systemen drastisch erhöht^[121].

Entsprechend den niedermolekularen Ladungstransportverbindungen und Emittlern gibt es eine Vielzahl weiterer Ladungstransport- und Elektrolumineszenzpolymere; hier sei auf Übersichtsartikel verwiesen^[1, 59, 70].

Das physikalische Prinzip der polymeren Leuchtdioden lässt sich anhand des Poly(*p*-phenylen)es beschreiben. PPP ist ein π -konjugiertes Polymer, in dem sich Einfach- und Doppelbindungen entlang der Kette abwechseln. Normalerweise wirken die Polymere elektrisch isolierend, weil anders als bei Metallen keine freien Elektronen für den Transport elektrischer Ladung zur Verfügung stehen (Schema 2.6a). Wird ein Elektron aus einem solchen Polymer entnommen, bleibt ein ungepaartes Elektron zurück. Die Schwerpunkte des ungepaarten Elektrons und der positiven Ladung sind räumlich voneinander getrennt und das dazwischenliegende π -Elektronensystem dementsprechend verschoben, so dass das Gerüst der C-Atome lokal leicht verzerrt wird. Diese Gebilde wird als positives Polaron bezeichnet (Schema 2.6b). Analog entstehen negative Polaronen auf der Kette, wenn Elektronen von einer Elektrode injiziert werden (Schema 2.6c).



Schema 2.6 Das Mechanismus der Elektrolumineszenz konjugierten Polymeren: a) neutrale PPP-Kette; b) positives Polaron; c) negatives Polaron und d) Frenkel-Exciton.

Im angelegten elektrischen Feld bewegen sich diese entlang der Polymerkette oder über Kettenwechselprozesse aufeinander zu. Bei ihrem Zusammentreffen entsteht während des Rekombinationsprozesses zunächst ein Frenkel-Exciton (Schema 2.6d). Dieses ist elektrisch neutral und hat eine definierte Energie und Existenzdauer. Beim Übergang in den

Grundzustand (Schema 2.6a) strahlen diese Excitonen die für das jeweilige Material charakteristische Fluoreszenz ab und sind so für Elektrolumineszenz verantwortlich. Die Farbe des emittierten Lichts hängt von der effektiven Konjugationslänge des Polymers ab und lässt sich durch chemische Modifikation des Polymergerüsts zwischen Rot und Blau einstellen^[59]. Das Photolumineszenzspektrum ist im wesentlichen identisch mit dem der Elektrolumineszenz. Ähnlich wie bei niedermolekularen Verbindungen, können auch die Frenkel-Excitonen strahlungslos zerfallen.

2.3 Die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung zur Synthese von Poly(*p*-phenylen)en

2.3.1 Allgemeines zur PPP-Synthese

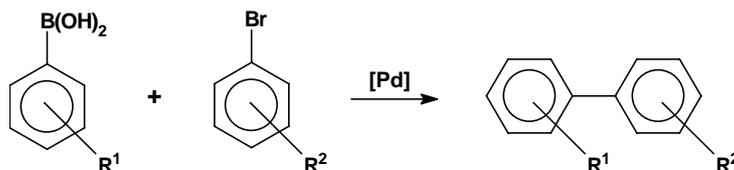
Die Synthese von Poly(*p*-phenylen)en ist im allgemeinen durch Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen möglich, die zu Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen den aromatischen Ringen führen. Die für die Synthese von PPP verwendbaren Methoden können in vier Hauptfamilien eingeteilt werden^[122, 123]:

- Direkte Oxidation von Benzol (Kovacic-Reaktion)^[124, 125]
- Katalytische und thermische Dehydrogenierung von Poly(1,3-cyclohexadien)^[126, 127]
- Metallkatalysierte Kupplungsreaktionen^[128] (Grignard^[129], Ullmann^[130, 131], Wurtz-Fittig^[132], Yamamoto^[133, 134, 135] und Suzuki^[136, 137, 138, 139, 140, 141, 142])
- Elektropolymerisation^[123].

Es ist zu beachten, dass von allen diesen chemischen Prozessen, bis jetzt hauptsächlich Kovacic- und Yamamoto-Reaktionen für die Synthese von PPP verwendet worden sind. Allerdings basieren einige dieser Methoden auf toxischen und luftempfindlichen Organometallverbindungen, die keine empfindlichen funktionellen Gruppen tolerieren, schwer herstellbar und nicht gut lagerfähig sind. Vor kurzem ist ein neuer Impuls für die Synthese von linearen, hochmolekularen und löslichen PPP gegeben worden; die Suzuki-Kupplung von Arylborsäuren mit Arylbromiden, durch die gut definierte verarbeitbare Poly(*p*-phenylen)e darstellbar sind.

2.3.2 Die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung

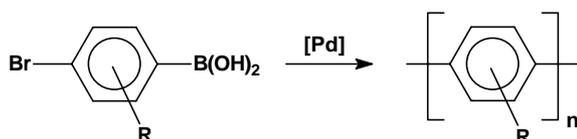
Neue Synthesemöglichkeiten für aus Lösung verarbeitbare Poly(*p*-phenylen)e suchend, fand Anfang der neunziger Jahre eine Forschungsgruppe aus Mainz eine verbesserte Synthese von Poly(*p*-2,5-di-*n*-hexylphenyl) mit Hilfe eines Palladium-Katalysators^[140, 143]. Diese Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation beruhte auf der von SUZUKI^[136] und MILLER^[138] entdeckten Reaktion von verschiedenen Arylbromiden mit Arylborsäuren^[144] (Schema 2.7).



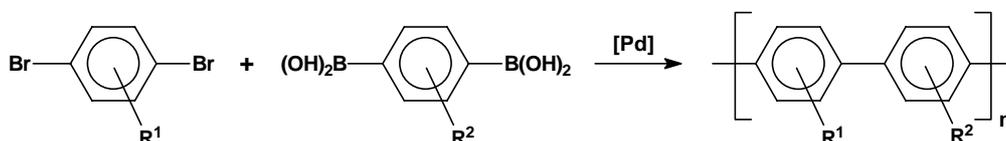
Schema 2.7 Die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung von Arylborsäuren und Arylbromiden.

Wird diese Reaktion zur Synthese von Polymeren eingesetzt, so werden diese durch eine Stufenwachstumsreaktion aufgebaut. Diese Polykondensate können auf zwei Arten aufgebaut werden (Schema 2.8):

AB-Polykondensation



AA/BB-Polykondensation



Schema 2.8 Der Einsatz der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung zum Aufbau von Poly(*p*-phenylen)e kann in Form einer AB-Polykondensation oder einer AA/BB-Polykondensation erfolgen.

Bei der AB-Polykondensation wird ein einziges Monomer eingesetzt, das je eine der zu verknüpfenden Gruppen enthält; im Falle der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung sind dies eine Arylbromid- und eine Arylborsäuregruppe^[140].

Bei der AA/BB-Polykondensation werden zwei Monomere eingesetzt, die jeweils zwei der zu verknüpfenden Funktionalitäten besitzen; im Falle der palladiumkatalysierten Synthese von PPP-Derivaten sind dies *p*-Dibromoaromaten und *p*-Diborsäuren oder ihre Diester^[145, 146]. Diese Reaktion ermöglicht eine Synthese von linearen alternierenden Copolymeren.

Für stöchiometrische Polykondensationsreaktionen beschreibt die vereinfachte Carothers-Gleichung die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades \bar{P}_n vom Umsatz p ^[147]:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-p}. \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Nur für hohe Umsätze p werden hohe Polymerisationsgrade \bar{P}_n und damit hohe Molmassen erhalten. An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, welchen Einfluss die Reinheit der Monomere auf die erzielbaren Polymerisationsgrade nehmen kann.

In Gl. 2.3 wird angenommen, dass die Zusammensetzung der Reaktionsmischung stöchiometrisch in bezug auf die Funktionalitäten A und B ist; bei AB-Polykondensationen ist diese Bedingung zwangsläufig erfüllt. Für nichtstöchiometrische Zusammensetzungen bei AA/BB-Polykondensationen muss Gl. 2.3 um den sogenannten Stöchiometriefaktor r erweitert werden (Carothers-Gleichung, Gl. 2.3)^[147]:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}; \quad r = \frac{n_A}{n_B} \leq 1. \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Hierbei sind n_A und n_B die Stoffmengen der jeweiligen funktionellen Gruppen A bzw. B. Für r kleiner eins werden geringere Molmassen erreicht als bei stöchiometrischem Stoffmengenverhältnis. Ist eines der Monomere verunreinigt, so sind die Stoffmengen der funktionellen Gruppen nicht mehr gleich, und r weicht von 1 ab, was eine Einschränkung der erreichbaren Molmasse bedingt. Dies ist auch der Grund dafür, dass häufig statt Diborsäuren ihre Ester in der Polykondensation verwendet werden, da diese leichter gereinigt werden können^[144].

Die Suzuki-Kupplung ermöglicht die Synthese von PPP-Derivaten mit löslichkeitsfördernden Alkyl-, Aryl- oder Alkoxyseitenketten. Zwar können dabei in der Regel keine hohen Polymerisationsgrade erreicht werden, doch sind die Molmassen der Polymere groß genug (>10 000 g/mol), damit durch Spin-coating robuste Filme für Leuchtdioden hergestellt werden können. Unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0) Pd(PPh₃)₄ als Palladiumkatalysator und negativ geladener Base wie z. B. Natrium- oder Kaliumcarbonat in einer Zweiphasenmischung aus Wasser und einem organischen Lösemittel (Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran) können die gewünschten Polykondensate in Ausbeuten von bis zu

100 % erhalten werden^[140, 141, 145, 146, 148]. Verschiedene Katalysatorsysteme können in der Kupplungsreaktion eingesetzt werden. Am häufigsten wird Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ verwendet, aber auch Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, Bis(tri-*o*-tolylphosphin)palladium(II)chlorid $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ oder Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-acetat $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ haben als effiziente Systeme eine Verwendung gefunden^[137, 149, 150].

Von Suzuki wurde der in Abb. 2.7 gezeigte allgemeine Katalysenzyklus für diese Kupplungsreaktion vorgeschlagen^[137].

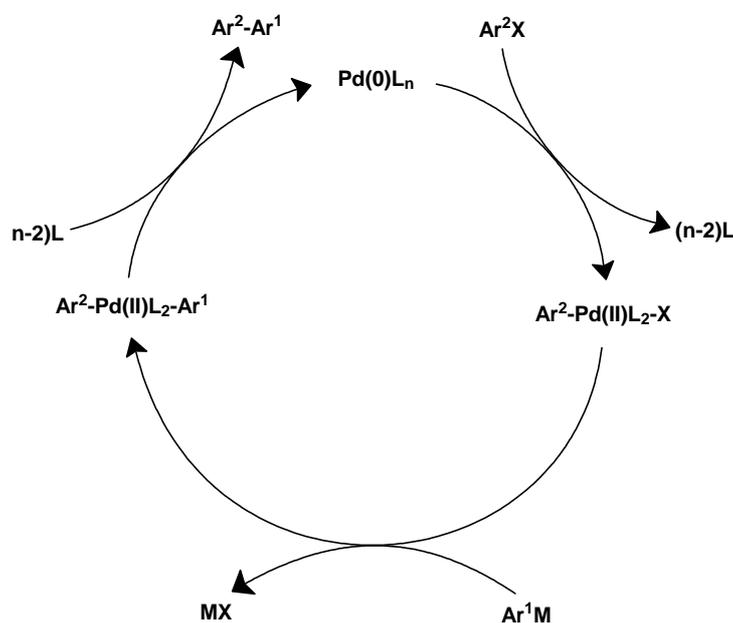


Abb. 2.7 Der vereinfachte Katalysenzyklus der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplungsreaktion (Ar = Aryl, L = Ligand, X = Halogenid (Br), M = Borsäuregruppe) (nach Lit.¹³⁷).

Der erste Schritt des Katalysezyklus ist die oxidative Addition des Arylbromids an den katalytisch aktiven Palladium(0)-Komplex unter Bildung des Organopalladium(II)-Komplexes ($\text{Ar}^2\text{-Pd(II)L}_2\text{-X}$). Die oxidative Addition stellt oft den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Katalysenzyklus dar. Der nächste Schritt des Zyklus ist die Transmetallierung der Borverbindung mit dem Organopalladium(II)-Komplex unter basischen Bedingungen. Aus dem resultierenden Diorganopalladium(II)-Komplex ($\text{Ar}^2\text{-Pd(II)L}_2\text{-Ar}^1$) wird anschließend durch reductive Eliminierung die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ($\text{Ar}^2\text{-Ar}^1$) gebildet. Gleichzeitig wird die katalytisch aktive $\text{Pd}(0)$ -Spezies zurückgebildet.

2.4 Angewandte Methoden

2.4.1 Cyclovoltammetrie

Unter den zahlreichen dynamischen Meßmethoden der elektroanalytischen Chemie, die in den letzten Jahrzehnten entwickelt wurden, hat die Cyclovoltammetrie (CV) eine besonders große Popularität erlangt. Einfach anzuwendende diagnostische Kriterien und eine relativ leicht zugängliche Messtechnik haben die Entwicklung begünstigt. Die Attraktivität der Methode resultiert weiterhin daraus, dass sich aus Cyclovoltammogrammen neben Informationen über die Reversibilität von Redoxprozessen auch Kenntnisse über die Kinetik von heterogenen und homogenen Elektronentransferreaktionen sowie von anschließenden chemischen Reaktionen erhalten lassen^[151,152].

Im üblichen cyclovoltammetrischen Experiment wird eine stationäre Arbeitselektrode (AE) verwendet (Platin, Gold oder Graphit), die in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. Dieser Elektrode wird ausgehend von einem Anfangspotential E_i ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_λ wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt wird.

Die Vorschub- oder auch Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = dE/dt$ [V/s], die im angelsächsischen Sprachraum als „scan“ oder „sweep“-Geschwindigkeit bezeichnet wird, ist eine der wichtigsten Variablen der Cyclovoltammetrie, über die die Zeitskala des Experimentes eingestellt wird.

Da keine absoluten Einzelelektrodenpotentiale gemessen oder eingestellt werden können, ist das Arbeitselektrodenpotential E immer auf eine nicht polarisierte Referenzelektrode (RE) bezogen, z. B. Ag/AgCl oder die gesättigte Kalomelektrode (SCE).

Im Falle hoher Messströme sowie in schlecht leitenden Elektrolyten (aprotische Lösemittel) ist die angelegte Zellspannung nicht mit der Sollspannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode identisch. Der Widerstand R des Elektrolyten bedingt durch den Strom $i(t)$ einen zusätzlichen Potentialabfall, so dass sich das AE-Potential um den Ohmschen Spannungsabfall gegenüber der vorgegebenen Zellspannung verringert. Hohe Ströme, wie sie bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten zu beobachten sind, zerstören die Referenzelektrode. Beide Effekte lassen sich durch den Einsatz von Potentiostaten in Verbindung mit einer Dreielektrodenanordnung weitgehend vermeiden. In dieser Anordnung wird der Strom über die Arbeits- und eine zusätzliche Hilfs- oder Gegenelektrode (Platin) geführt, während die

Bezugselektrode nun aufgrund ihrer hohen Impedanz nahezu stromlos bleibt. Damit der verbleibende nicht kompensierbare iR -Abfall möglichst klein gehalten wird, muss die Referenzelektrode über eine Luggin-Kapillare (Elektrolytbrücke) möglichst nahe an der Arbeitselektrode positioniert werden.

Da in der Cyclovoltammetrie der Massetransport der elektroaktiven Spezies, die an der Elektrode reduziert oder oxidiert wird, ausschließlich durch Diffusion erfolgt, wird der Elektrolytlösung zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Grund- oder Leitelektrolyt ($\approx 0,1 \text{ mol/L}$) zugesetzt. Hierbei haben sich vor allem Tetraalkylammonium-Salze bewährt, wie z. B. Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆). Die Konzentrationen der elektroaktiven Spezies liegen im Regelfall zwischen 10^{-3} und 10^{-4} mol/L .

Sofern das Standardpotential E^0 eines in der Elektrolytlösung vorgelegten elektroaktiven Systems innerhalb des voltammetrisch erfassten Potentialbereiches liegt, fließt über die Elektrode ein Faradayscher Strom. Mit einer Messanordnung wird die Strom-Spannungskurve als ein in seiner Form charakteristisches Cyclovoltammogramm aufgezeichnet (Abb. 2.8a).

Jedes Cyclovoltammogramm charakterisieren folgende Parameter: das kathodische (E_{pc}) und das anodische (E_{pa}) Spitzenpotential, der kathodische (i_{pc}) und der anodische (i_{pa}) Spitzenstrom, das Umkehrpotential (E_{λ}) und das Halbstufenpotential ($E_{1/2}$), wie es in Abb. 2.8a gezeigt ist.

Informativ für die Interpretation einer Redoxprozesse ist die Auswertung der Abstände der Spitzenpotentiale

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}. \quad (\text{Gl. 2.4})$$

ΔE_p ist ein Maß für die Reversibilität des Ladungstransfers. Ein Redoxpaar, in dem die beiden Spezies sehr schnell die Elektronen mit der Arbeitselektrode austauschen, wird als elektrochemisch reversibel bezeichnet. Ein eindeutig reversibler Elektronentransfer ist zum einen durch die von der Konzentration und der Potentialänderungsgeschwindigkeit unabhängigen Werte

$$\Delta E_p = \frac{2,3RT}{nF} = \frac{56,5}{n} \text{ mV (25°C)} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

definiert. Die drei repräsentativen Potential-Strom-Kurven mit den verschiedenen Reversibilitätsgraden sind in der Abb. 2.8b dargestellt.

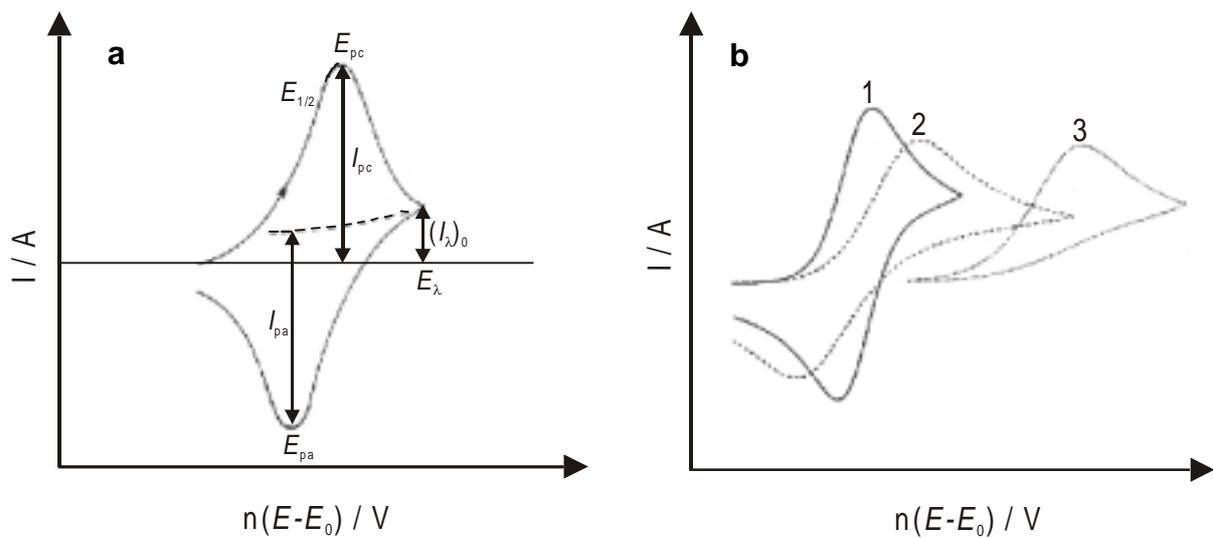


Abb. 2.8 a) Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer (E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} : anodisches Spitzenpotential, E_{λ} : Umkehrpotential, $E_{1/2}$: Mittelwert aus E_{pc} und E_{pa} , I_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, I_{pa} : anodischer Spitzenstrom, $(I_{\lambda})_0$: Strom bei E_{λ})¹⁵¹. b) Cyclovoltammogramme für 1) den reversiblen, 2) den quasireversiblen und 3) den irreversiblen Ladungstransfer.

Abb. 2.8b-2 zeigt einen quasireversiblen Elektronenübergang. Sowohl der Ladungstransfer als auch der Massentransport bestimmen den Strom. Eine typisch irreversible Potential-Strom-Kurve ist in der Abb. 2.8b-3 dargestellt. Der Ladungstransfer an der Elektrode ist extrem langsam. Hier findet man beim Rückscan keine Potentialspitze im Gegenbereich.

2.4.2 Elektronen-Paramagnetische-Resonanz (EPR)

Die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR), auch Elektronenspinresonanz (ESR) genannt, dient der Untersuchung von Molekülen, die ungepaarte Elektronen enthalten. Dabei wird die Feldstärke gemessen, bei der die Elektronen in Resonanz mit einer monochromatischen Strahlung treten^[153]. Auf Moleküle, deren Spins gepaart sind, spricht die EPR nicht an. Die Erzeugung der Radikale ist auch durch *in situ* elektrochemische Methoden oder durch Bestrahlung mit UV-Licht möglich.

Die Energieniveaus des Elektronenspins in einem äußeren, zeitlich konstanten und homogenen Magnetfeld B_0 sind gegeben durch

$$E_{m_s} = g_e \mu_B m_s B, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

wobei μ_B als Bohrsches Magneton und g_e als g-Faktor des freien Elektrons angegeben wird. In der EPR schreibt man üblicherweise $g = (1 - \sigma)g_e$ und bezeichnet g als den g-Wert des Radikals. Wie weit der g-Wert von $g_e = 2,0023$ abweicht, hängt von der Fähigkeit des Radikals lokale Ströme zu induzieren; der Zahlenwert liefert deshalb gewisse Informationen über die elektronische Struktur des Radikals. Die Gleichung 2.7 hat folgende wichtige Bedeutung:

Besitzt das betrachtete Radikalmolekül in seinem Grundzustand ohne Magnetfeld die Energie E_0 , so spaltet sich diese Energie in einem äußeren Magnetfeld B_0 gemäß den beiden erlaubten magnetischen Spinquantzahlen $m_s = \pm 1/2$ in zwei Energierterme auf. Dabei nimmt die Energie eines α -Elektrons mit $m_s = +1/2$ zu und die eines β -Elektrons mit $m_s = -1/2$ ab, wie es schematisch in der Abb. 2.9 gezeigt ist.

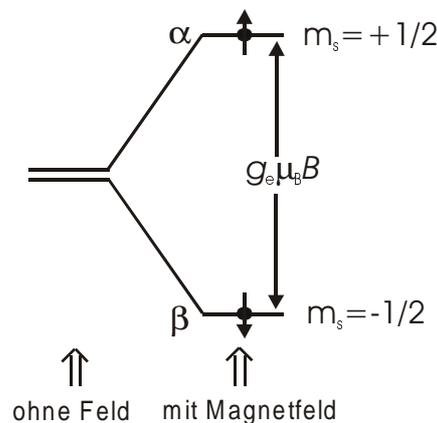


Abb. 2.9 Die Niveaus der Elektronenspins in einem Magnetfeld.

Der Abstand der beiden Energieniveaus ergibt sich zu

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \mu_B B. \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Die Größe der Aufspaltung ist also proportional dem von außen angelegten Magnetfeld B_0 . Wird die Energiedifferenz zwischen den beiden zur Diskussion stehenden Energiertermen in Form von elektromagnetischen Lichtquanten

$$h\nu = g_e \mu_B B \quad (\text{Gl. 2.8})$$

eingestrahlt, so werden magnetische Dipolübergänge zwischen den m_s -Termen induziert. Damit ist die grundlegende Gleichung für die Elektronenresonanz gefunden. Ist die Resonanzbedingung erfüllt, so findet eine starke Strahlungsabsorption statt.

Laut der Resonanzbedingung gibt es zwei Möglichkeiten zur Konstruktion des EPR-Spektrometers. Entweder kann das magnetische Feld B_0 bei konstanter Frequenz ν variiert werden oder das magnetische Feld B_0 bei wechselnder Frequenz ν konstant gehalten werden. Aus experimentellen Gründen wird bei der EPR-Untersuchungen die Frequenz konstant gehalten und das magnetische Feld B_0 variiert. Die meisten EPR-Spektrometer arbeiten mit einem sogenannten Klystronsender (Frequenzgenerator) im X-Band (UHF-Feld), d. h. mit einer Frequenz von *ca.* 10 GHz, entsprechend einer Wellenlänge von 3 cm. Das B_0 -Feld, das in einem Bereich um 0,3 T variiert werden kann, wird gewöhnlich von einem Elektromagneten erzeugt. Die ungewöhnliche Form des Spektrums kommt durch die Detektor-Methode zustande: es wird die erste Ableitung des Absorptionssignals aufgezeichnet (Abb. 2.10).

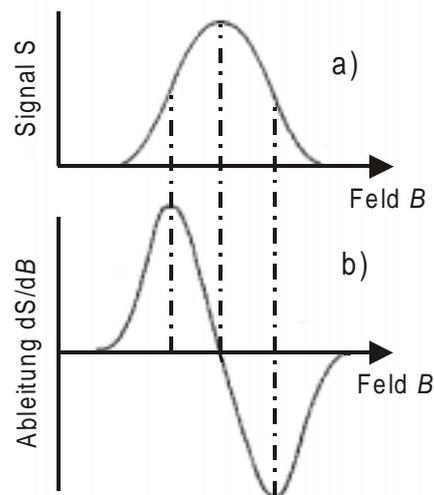


Abb. 2.10 Die erste Ableitung der Absorption nach der Feldstärke. In a) ist die Absorption, in b) für jeden Punkt ihre Ableitung angegeben.

Der wichtigste Aspekt der paramagnetischen Elektronenresonanz ist die Hyperfeinstruktur. Darunter versteht man die magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Momenten der Atomkerne, wobei sich die einzelnen Resonanzlinien in mehrere Komponenten aufspalten. Enthält das Radikal ein Stickstoffatom (mit $I = 1$), so wird das Spektrum in drei Linien gleicher Intensität aufgespalten, weil der ^{14}N -Kern drei erlaubte Spin-Orientierungen hat und jede dieser Orientierungen von einem Drittel der Radikale einer Probe

besetzt wird. Allgemein führt ein Kern mit dem Spin I zu einer Aufspaltung des EPR-Spektrums in $2I + 1$ Hyperfeinstruktur-Linien gleicher Intensität. Enthält ein Radikal mehrere magnetische Kerne, so tragen alle diese Kerne zur Hyperfeinstruktur bei. So sind bei einem Radikal mit n äquivalenten Protonen $n + 1$ Hyperfeinstruktur-Linien mit einer Intensitätsverteilung zu beobachten, die durch das Pascalsche Dreieck bestimmt ist.

3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine neue Klasse von Polymeren für LEDs synthetisiert werden. Es war beabsichtigt, über den Einbau von Chromophoren mit definierter Länge und Struktur in die Polymerkette, die durch eine nicht-konjugierte Einheit elektronisch entkoppelt sind, Polymere herzustellen, die unabhängig vom Polymerisationsgrad eine definierte Konjugationslänge haben. Zur Realisierung dieses Konzeptes sollten konjugierte Oligomere über das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom von Diphenylfluoren verknüpft werden.

Ziel der Arbeit war zunächst die Überprüfung des Konzeptes der Fluorenyliden-Verknüpfung. Eine neue Verbindungsklasse von Lochleitern, die auf Fluorenyliden-verknüpften Triarylaminen basieren, sollte in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Ing. A. Staško, DrSc. (Slowakische Technische Universität, Bratislava) untersucht werden. Geplant war die Charakterisierung der elektronischen sowie optischen und der Redoxeigenschaften neuer Lochtransportmaterialien, die in einer parallelen Arbeit hergestellt wurden, anhand von cyclovoltammetrischen, EPR- und UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen.

Die Zentrale Zielsetzung der Arbeit war die genannte Synthese neuer Polymere auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften Chromophoren, die im Gegensatz zu herkömmlichen voll-konjugierten Polymeren eine definierte Konjugationslänge aufweisen sollten. Zur elektronischen Entkopplung der Chromophoren war der Einsatz der Fluoreneinheit als nicht- π -konjugierte Brücke geplant. Als konjugierter Teil der Polymerkette sollten verschiedene Oligo(*p*-phenylene) mit den erwünschten elektronischen Eigenschaften eingesetzt werden. Durch die Variation der Anzahl der aromatischen Ringe in der Chromophorkette und die Variation der Substituenten sollten die elektronischen Eigenschaften der resultierenden Polymere, vor allem die Farbe des emittierten Lichts beeinflusst werden können.

Die neuen Substanzen sollten insbesondere hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften charakterisiert werden und das Konzept der Fluorenyliden-Verknüpfung überprüft und gegebenenfalls bestätigt werden.

4 Fluorenyliden-verknüpfte Triarylamine

4.1 Motivation

An organische Materialien für praktische Anwendungen in LED-Technologien wird eine ganze Reihe von Anforderungen gestellt. Die eingesetzten Substanzen müssen eine hohe chemische und photochemische Stabilität aufweisen, und zwar sowohl in ihrer neutralen als auch in ihrer radikal-anionischen (Elektronenleiter, Emitter) und radikalkationischen Form (Lochleiter, Emitter)^[17, 20, 154, 155, 156]. Zusätzlich zu diesen Aspekten sind auch eine hohe thermische Stabilität und gute Filmbildnereigenschaften von großer Bedeutung.

Unabdingbar für den Einsatz in der LED-Technologie ist die Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften der eingesetzten Materialien. Ein gängiges analytisches Verfahren sowohl zur Abschätzung der Energien der HOMOs von Lochtransportmaterialien als auch zur Beurteilung der Reversibilität der beobachteten Redoxprozesse ist die Cyclovoltammetrie^[157]. Die Kenntnis der Energien der HOMOs ist eine Voraussetzung für den Aufbau von Multischichtdioden mit energetisch kaskadierten Lochtransportschichten. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass es sich bei der Abschätzung von HOMO-Energien im Festkörper mit Hilfe der Cyclovoltammetrie nur um eine Näherung handelt. Andere Methoden, die ebenfalls zur Abschätzung der HOMO-Energieniveaus eingesetzt werden können, führen häufig zu Abweichungen von den aus Cyclovoltammogrammen abgeschätzten Werten^[78, 158]. Im Hinblick auf lange Diodenlebenszeiten ist auch die Reversibilität eine unabdingbare Voraussetzung. Zusätzlich zur cyclovoltammetrischen Charakterisierung ist die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mit Hilfe der EPR-Spektroskopie sehr informativ. So können detaillierte Erkenntnisse über die Verteilung des ungepaarten Elektrons über das Molekülskelett lochleitender Triarylaminderivate gewonnen werden. Insbesondere interessiert die elektronische Kopplung zwischen den Stickstoffatomen in den Triarylaminen und das Ausmaß der Konjugation im Molekül. Dieses Wissen spielt bei der Beurteilung der Stabilität und Reaktivität der untersuchten Substanzen eine wichtige Rolle. Aus den EPR-spektroskopischen Daten können auch Hinweise auf Mechanismen der Redoxprozesse von Triarylaminen gewonnen werden. Vor allem die Kombination von EPR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie *in situ* mit anderen Techniken wie der UV/VIS-Spektroskopie bringt hierbei sonst unzugängliche Informationen.

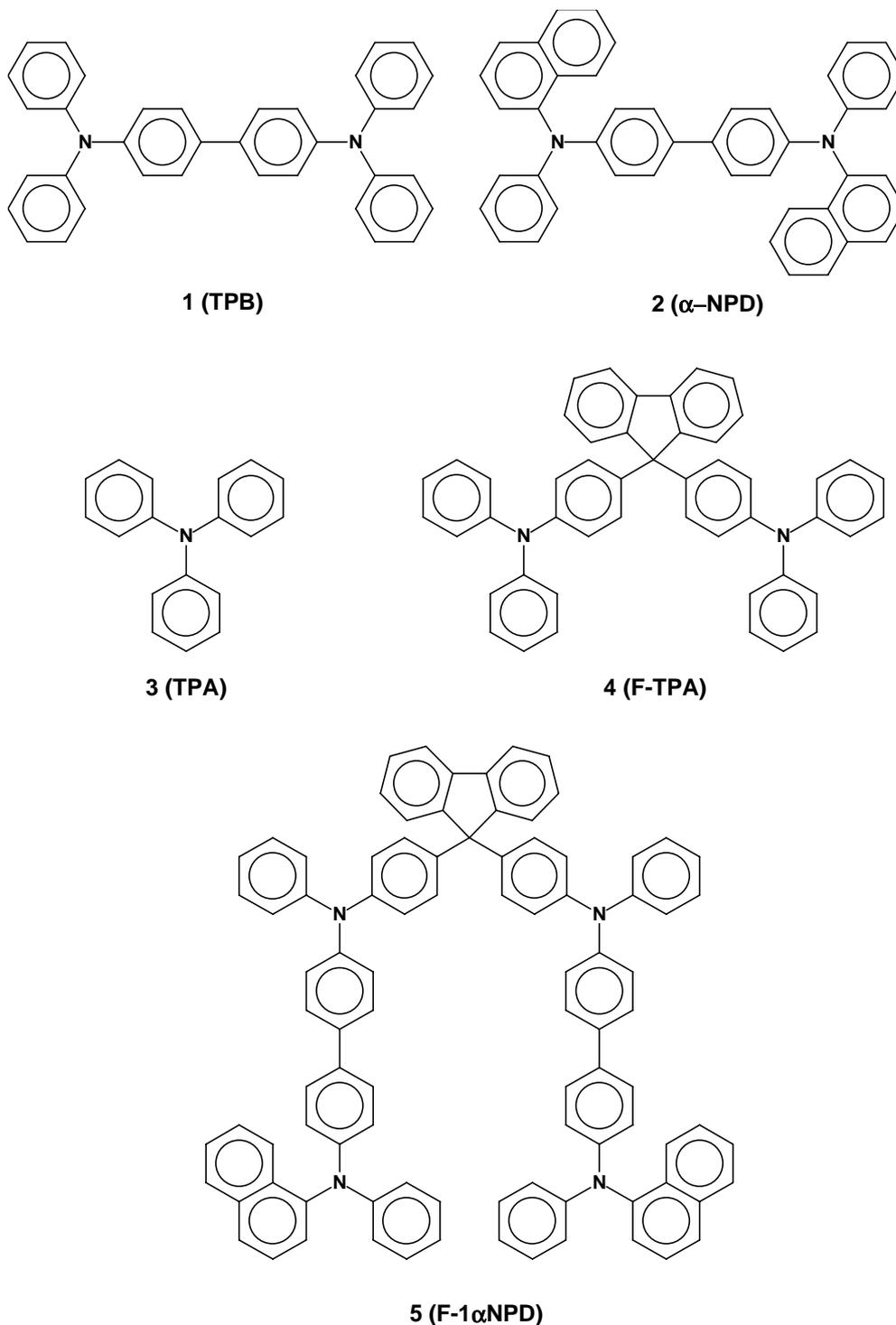
Triarylamine, insbesondere *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(*m*-tolyl)benzidin (TPD)^[159] und *N,N'*-Bis(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (α -NPD)^[82] werden wegen ihres niedrigen

Oxidationspotentials schon seit langem als Lochtransportmaterialien in organischen LEDs eingesetzt. Die Oxidation ist jeweils vollkommen reversibel, was für den Ladungstransport durch *hopping* unabdingbar ist^[82]. Triarylamine leiten keine Elektronen; sie sind ausschließlich Lochleiter. Von den normalerweise in Mehrschichtdioden verwendeten Schichten besitzen die aus Triarylaminen bestehenden Lochtransportschichten die geringste thermische Stabilität. Der Grund wird in den im allgemeinen niedrigen Glasübergangstemperaturen dieser Substanzklasse gesehen ($T_g = 65\text{ °C}$ für TPD). Durch den Einbau sperriger Substituenten, beispielsweise von Naphthylsubstituenten^[82], oder den Aufbau dendritischer Strukturen^[43] kann die Glasübergangstemperatur teilweise weit über 100 °C gehoben werden. Im Hinblick auf höhere Glasübergangstemperaturen wurde das Strukturelement der Triarylamine auch in Polymere eingebaut^[160, 161, 162, 163]. Dennoch besteht nach wie vor die Notwendigkeit, Materialien mit hohen Glasübergangstemperaturen zu synthetisieren, um die Langzeitstabilität von LEDs weiter zu erhöhen. Durch den Einsatz von Spiroverbindungen können nichtplanare Molekülgeometrien realisiert werden, durch die eine Kristallisation verhindert werden kann^[164, 165].

In parallel laufenden Untersuchungen von G. F. MIELKE wurde versucht, die Glasübergangstemperaturen und damit die thermische Belastbarkeit von Lochtransportmaterialien auf der Basis von Triarylaminen zu erhöhen^[46, 166, 167]. Es wurden neue Triarylamininderivate hergestellt, in deren Struktur eine Fluoreneinheit eingebaut ist, also zwei lochleitende Untereinheiten durch einen „Linker“ verknüpft. Als lochtransportierende Untereinheiten die bewährten Tetraarylbenzidine ausgewählt, die eine für OLEDs geeignete Ionisierungsenergie und vollkommen reversibles Redoxverhalten aufweisen. Die Verknüpfung der Einheiten durch das sp^3 -Kohlenstoffatom von Diphenylfluoren sollte dazu dienen, die Glasübergangstemperatur zu erhöhen, da so einerseits der sterische Anspruch des Moleküls erhöht wird und andererseits sich die Molmasse gegenüber Tetraarylbenzidinen etwa verdoppelt. Da die eingesetzten Tetraarylbenzidine bereits die erwünschten elektrochemischen Eigenschaften besitzen, war es sehr wichtig, dass der Linker keinerlei Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Untereinheiten hatte.

Bei der Synthese der Triarylaminderivaten wurde die palladiumkatalysierte Hartwig-Buchwald-Aminierung angewandt^[168, 169]. Diese Übergangsmetallkatalysierte C-N-Kupplungsreaktion ist eine verhältnismäßig neue katalytische Reaktion, die eine Variante der Ullmann-Kupplung von Diarylaminen mit Iodaromaten unter Kupfermetallkatalyse darstellt. Über die palladiumkatalysierte C-N-Kupplungsreaktion erfolgte die Synthese der Fluorenyliden-verknüpften Triarylamine F-TPA (**4**) und F-1 α NPD (**5**) (Schema 4.1). Die

elektrochemischen und optischen Eigenschaften dieser Verbindungen sollten in der vorliegenden Arbeit mittels der Cyclovoltammetrie, EPR- und UV/VIS-Spektroskopie untersucht werden und anhand der Befunde geprüft werden, ob der gewählte Linker tatsächlich ohne Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Materialien ist.



Schema 4.1 Strukturformel der untersuchten Lochtransportmaterialien.

4.2 Elektrochemische und spektroskopische Charakterisierung

Erkenntnisse über die Auswirkungen der Fluorenyliden-Verknüpfung auf die elektronische Eigenschaften der Fluorenyliden-verknüpften Triarylamine wurden von elektrochemischen spektroskopischen Untersuchungen erwartet. Als Modellverbindungen für die Untersuchung der neuen Lochtransportverbindungen **4** und **5** wurden *N,N,N',N'*-Tetraphenylbenzidin TPB (**1**), *N,N'*-di-(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin α -NPD (**2**) und Triphenylamin TPA (**3**) herangezogen (Schema 4.1). Elektrochemische Eigenschaften dieser Verbindungen sind bereits eingehend beschrieben worden, und sie wurden auch in OLEDs eingesetzt^[75, 82, 84, 170, 171, 172, 173, 174, 175].

Ein charakteristisches Merkmal der neuen Strukturen sind zwei, durch ein sp^3 -Kohlenstoffatom elektronisch entkoppelte triarylaminhaltigen Einheiten (zwei Triarylamine im Falle der Struktur **4** und zwei Tetraarylbenzidine im Falle der Verbindung **5**). Diese Strukturmerkmale konnten sich stark in den untersuchten Eigenschaften widerspiegeln.

Die bei der anodischen Oxidation der "Tetraarylbenzidin"-Strukturen **1**, **2** und **5** (hier sind zwei Stickstoffatome über eine Biphenylbrücke in Konjugation miteinander) in Methylen-dichloridlösungen gemessenen Potential-Strom-Kurven sind in Abb. 4.1 dargestellt.

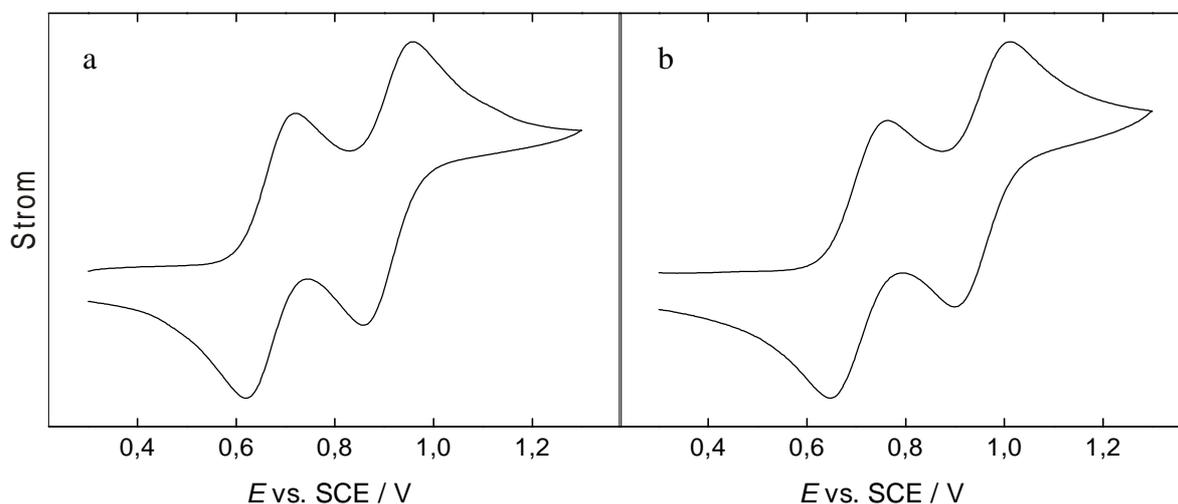


Abb. 4.1 Potential-Strom-Kurven, gemessen bei der anodischen Oxidation der "Tetraarylbenzidin"-Strukturen **1** (a) und **5** (b) in Dichlormethanlösungen bei Raumtemperatur gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE), mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Die daraus extrahierten Daten, wie die anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale beim Hin- und Rück-scan, die Halbstufenpotentiale und die Differenz der Spitzenpotentialen, sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1 Cyclovoltammetrische Daten, ermittelt bei der anodischen Oxidation der neuen triarylaminhaltigen Lochtransporterbindungen **4** und **5** und Modellsubstanzen **1**, **2** und **3** in Dichlormethanlösungen bei Raumtemperatur gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE), mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} .

Verbindung	\bar{E}_{pa}^1	\bar{E}_{pa}^2	\bar{E}_{pc}^2	\bar{E}_{pc}^1	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$\Delta E_p^{1,2}$
TPB (1)	0,719	0,957	0,858	0,619	0,669	0,908	0,238
α NPD (2)	0,733	1,002	0,896	0,626	0,680	0,949	0,269
TPA (3)	-	1,012 ^a	0,859	0,642	-	-	-
F-TPA (4)	-	0,982 ^a	0,840	0,640	-	-	-
F-1 α NPD (5)	0,762 ^a	1,011 ^a	0,898 ^a	0,646 ^a	0,704	0,955	0,249

alle Daten sind in V gegeben

^a zweifacher Elektronentransfer vorausgesetzt

Im Falle der "Tetraarylbenzidin"-Strukturen (**1**, **2** und **5**) wurden bei der anodischen Oxidation zwei reversible Potentialspitzen mit einem ähnlichen Reversibilitätsgrad, wie es in Abb. 4.1 dargestellt ist, beobachtet. Die Halbstufenpotentiale der ersten Oxidationsspitze sind bei den Strukturen mit der Biphenylenbrücke (**1**, **2** und **5**) ähnlich und zentriert bei etwa 0.69 V vs. SCE . Die zweite Spitze befindet sich bei diesen Verbindungen im Bereich von 0.90 bis 0.96 V . Die erste Oxidationsspitze entspricht dem Mono- und die zweite dem Di-Kation. Über ähnliche Befunde wurde bei der Untersuchung von den Strukturen **1** und **2**^[82, 84] berichtet. Das Auftreten von nur zwei Oxidationspeaks im Cyclovoltammogramm von F-1 α NPD **5** zeigt, dass beide Tetraarylbenzidinuntereinheiten bei etwa demselben elektrochemischen Potential oxidiert werden.

In Form und Lage gleicht das Cyclovoltammogramm von F-1 α NPD **5** stark dem von α -NPD **2**. Aus dem Halbwellenpotential der ersten Oxidation wurde für α -NPD **2** eine HOMO-

Energie von $E_{\text{HOMO}} = -5,11 \text{ eV}$ bestimmt. Die Abweichung gegenüber dem HOMO-Energieniveau von F-1 α NPD **5** ($E_{\text{HOMO}} = -5,09 \text{ eV}$) ist gering und bewegt sich im Rahmen des experimentellen Fehlers. Die Verknüpfung durch eine Fluoreneinheit hat also keine Auswirkungen auf das Redoxverhalten der Fluorenyliden-verknüpften Triarylamine. Diese Schlussfolgerung konnte durch weitere Untersuchungen (EPR, UV/VIS) bekräftigt werden (siehe unten). Die Reversibilität der Oxidationsprozessen in Lösung deutet bei der neuen Verbindung F-1 α NPD **5** darauf hin, dass diese Substanz ebenso in Festfilmen stabil bleiben wird, und somit gute Voraussetzungen als Material für Lochtransportschichten in LED-Technologien besitzt.

Im Hinblick darauf, dass die Struktur **5** aus zwei elektronisch entkoppelten Redoxeinheiten besteht, wurden die cyclovoltammetrischen Ergebnisse mittels EPR- und UV/VIS-Spektroskopie erweitert, um das Redoxverhalten dieser Struktur zu bestimmen. In Übereinstimmung mit dem hohen Reversibilitätsgrad, gefunden bei der Verbindungen **1**, **2** und **5**, wurden auch bei der *in situ* EPR-elektrochemischen Messungen die Spektren der stabilen Radikal-Kationen aufgenommen. Die bei den amperometrischen EPR-Untersuchungen gemessenen Spektren sind in Abb. 4.2 gezeigt.

Vor dem Beginn der Elektrolyse sind keine Radikale zu finden. Bei den Modellverbindungen **1** und **2** werden während der Elektrolyse bei der Potentialen der ersten Oxidationsspitzen typische Quintettspektren beobachtet, was auf eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit zwei äquivalenten Stickstoffatomen hinweist (Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1).

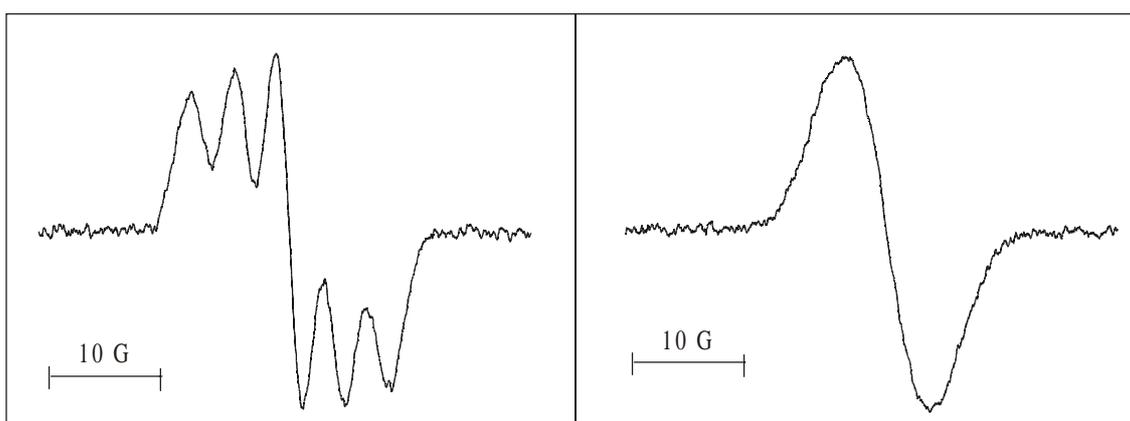


Abb. 4.2 EPR-Spektren von Radikalkationen der "Tetraarylbenzidin"-Strukturen **1** (a) (repräsentativ auch für die Modellsubstanz **2**) und **5** (b), gemessen bei der *in situ* anodischen Oxidation in Dichlormethane bei Raumtemperatur.

Die bei der Simulation dieser Spektren gefundenen Aufspaltungskonstanten der gebildeten Radikale 1^+ und 2^+ sind: $2a_N(1) = 0,433$ und $2a_N(2) = 0,415$ mT, was im Einklang mit den, in der Literatur gefundenen Daten für *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-di(*m*-tolyl)benzidin (TPD) steht ^[176]. Aus der Äquivalenz der beiden Stickstoffkerne ist zu schließen, dass die ungepaarte Spindichte symmetrisch an beiden Stickstoffatomen verteilt ist. Die *g*-Werte sind für die Radikale ähnlich und liegen im Bereich zwischen 2,0027 und 2,0028. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass im EPR-Spektrum der Verbindung **5** keine Hyperfeinstruktur zu beobachten war (siehe unten).

Ein ganz unterschiedliches cyclovoltammetrisches Verhalten zeigen dagegen die Triarylaminstrukturen **3** und **4** (Abb. 4.3). Im Gegensatz zu **1**, **2** und **5** sieht man hier beim Hinscan nur eine irreversible Potentialspitze in gleichen Bereich, in dem die zweite Oxidationsspitze der "Tetraarylbenzidin"-Strukturen liegt. Beim Rückscan wurden dagegen zwei Potentialspitzen bei 0,84 und 0,64 V gefunden. Das weist darauf hin, dass die Redoxprozesse bei diesen Triarylaminotypen mit chemischen Folgereaktionen gekoppelt sind. Nach dem ersten Oxidationsschritt (bei der folgenden Oxidation, gestrichelte Linien in Abb. 4.3) entsteht zusätzlich im Potentialbereich von 0,6 bis 0,7 V (Bereich der ersten Oxidationsspitze im Falle der "Tetraarylbenzidin"-Strukturen) nicht nur bei der Verbindung **3**, sondern auch bei **4** eine zusätzliche Potentialspitze, die der Oxidation der Dimers zugeschrieben werden kann (Abb. 4.3b). Sehr ähnliche Potential-Strom-Kurven sind für die Modellverbindung **3** in der Literatur zu finden ^[75].

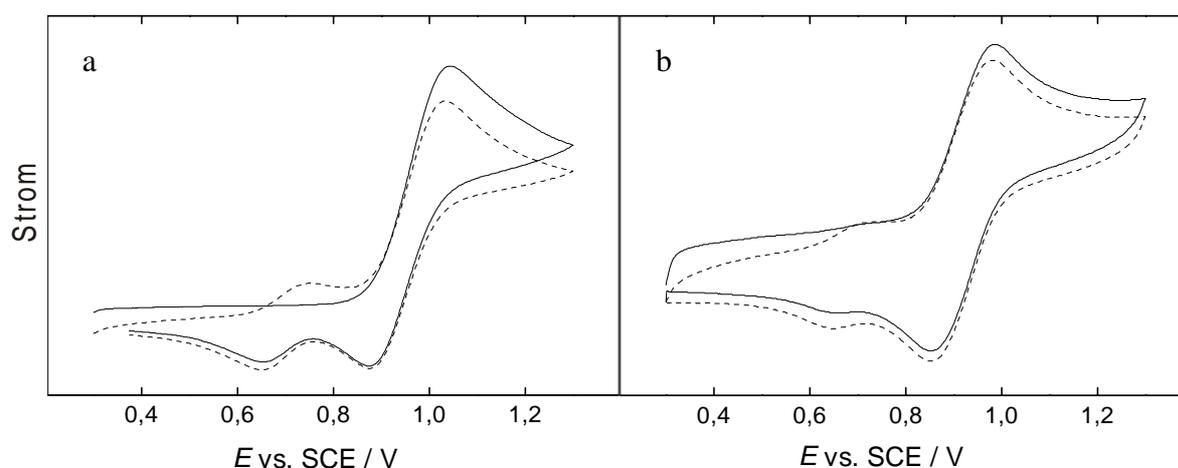


Abb. 4.3 Potential-Strom-Kurven, gemessen bei der anodischen Oxidation der "Tetraarylbenzidin"-Strukturen **3** (a) und **4** (b) in Dichlormethanlösungen bei Raumtemperatur gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE), mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s; durchgezogene Linien: erster Scan, gestrichelte Linien: zweiter Scan.

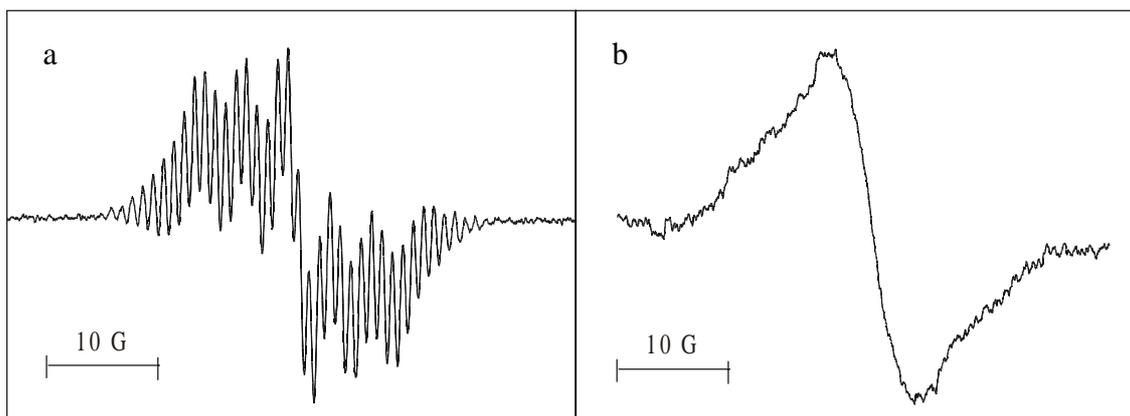


Abb. 4.4 EPR-Spektren von Triarylamin-Strukturen **3** (a) und **4** (b), gemessen bei der *in situ* anodischen Oxidation in Dichlormethane bei Raumtemperatur.

EPR-Spektren der Verbindungen **3** und **4**, die bei der analogen *in situ* anodischen Oxidation im EPR-Spektrometer im Potentialbereich von 1 V gemessen wurden, sind in Abb. 4.4 gezeigt. Im Falle der Verbindung **3** wurde ein 5-Linien-Spektrum (1:2:3:2:1) mit einer Aufspaltungskonstante von $2a_N(\mathbf{3}) = 0,479$ mT gefunden. Zusätzlich zeigt sich das Spektrum durch eine reiche Hyperfeinstruktur aus. Das ungepaarte Elektron ist auch hier an zwei Stickstoffatomen zentriert. Ähnlich wie bei der Verbindung **5** beobachtet man auch im Falle der Struktur **4** im Potentialbereich von 1 V nur ein breites Singulett. Die entsprechenden Werte der anodischen und kathodischen Spitzenpotentialen beim Hin- und Rück-Scan als auch die Aufspaltungskonstante der zwei äquivalenten Stickstoffatome weisen auf die Bildung von einem "Tetraarylbenzidin"-Skelett hin, analog zu **1**, **2**, und **5**.

Die erhaltenen CV- und EPR-Ergebnisse kann man wie folgt interpretieren: bei der anodischen Oxidation des isolierten Triarylaminskelettes entsteht bei hohem Potential (im Bereich, welcher der zweiten Spitze bei den "Tetraarylbenzidin"-Strukturen entspricht) ein Radikalkation, das instabil ist und sich schnell in stabilere Produkte umwandelt, die oxidiert werden. Man sieht dann nur eine Potentialspitze, die sich höchstwahrscheinlich aus mehreren überlagerten Spitzen zusammensetzt. Folglich wurde eine Mischung von EPR-Spektren charakteristisch für Tetraarylbenzidin- und Triarylamin-Radikalkation gefunden. Durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Momenten der Wasserstoff- und Stickstoffkerne spalten sich einzelne Resonanzlinien in mehrere Komponenten. Die resultierende Hyperfeinstruktur ist der gleichzeitigen Gegenwart von beiden Radikalkationen zuzuschreiben.

Das in Abb. 4.4a gezeigte EPR-Spektrum wurde erfolgreich simuliert mit Hilfe folgender Aufspaltungsparameter, für $3^{+\bullet}$: ($a_N = 1,017$ mT, $6a_H^o = 0,226$ mT, $6a_H^m = 0,122$ mT and $3a_H^p = 0,327$ mT) und für $1^{+\bullet}$: ($2a_N = 0,479$ mT)^[177]. Ungefähr gleiche relative EPR-Intensitäten and g -Werte beider Spezies wurden bei der Simulation des hier beobachteten Spektrums in Betracht gezogen. Das primär entstehende Radikal-Kation dimerisiert sehr schnell, so dass als Folgeprodukt in der Regel ein Tetraarylbenzidin-Derivat entsteht (TPB im Falle der Verbindung **3**). Es wird über das Semichinonimin-Kation zum Diphenochinondiimin-Dikation weiter oxidiert^[75, 171, 172, 173, 174, 175]. Im Einklang damit können die zwei Rückpotentialspitzen bei 0.85 und 0.64 V in Abb. 4.3a, b) der Reduktion des Di- und Mono-Kations der dimeren Formen ("Tetraarylbenzidin"-Struktur) zugeordnet werden.

Die Stabilität des Primärproduktes der elektrochemischen Oxidation von Triarylamin-derivaten wird stark von den Substituenten bestimmt^[171]. Während Elektronendonorsubstituenten Radikalkationen stabilisieren (im Sinne einer Stabilisierung der positiven Ladung), haben Elektronenakzeptor-Substituenten den gegenteiligen Effekt; mit anderen Worten, die Stabilität der Radikalkationen ist umso größer, je geringer die ungepaarte Spindichte an der potentiellen Reaktionsstelle ist.

Das sehr ähnliche Redoxverhalten der Verbindungen **3** und **4** unterstützt die Vermutung, dass die Verbindung **4** den ähnlichen elektrochemischen Prozessen bei der anodischen Oxidation in Lösung unterworfen ist. Da bei der Struktur **4** zwei unabhängige Redoxzentren vorhanden sind, kommen hier mehrere Reaktionsverfahren in Betracht. Eine plausible Alternative wäre, dass eine elektrochemische Polymerisation in Lösung auftritt.

Im Vergleich zu den EPR-Spektren der Verbindungen **1**, **2** und **3**, bei denen aus der Hyperfeinstruktur Radikalkationen, in denen das ungepaarte Elektron an zwei äquivalenten Stickstoffatomen zentriert ist, ersichtlich sind, ist die Situation im Falle der Verbindungen **4** und **5** komplizierter. In den Spektren dieser zwei Strukturen wurde nur ein breites Singulett beobachtet. Der grundsätzliche Unterschied zwischen der ersten Gruppe (**1**, **2** und **3**) und der zweiten (**4** und **5**) ist der, dass die Struktur in der ersten Gruppe nur aus einer Redoxeinheit (Tetraarylbenzidin bei **1** und **2** oder Triphenylamin bei **3**) und in der zweiten aus zwei solchen Einheiten, die mittels einer nicht-konjugierten Brücke (sp^3 -Kohlenstoffatom der Fluoreneinheit) verbunden sind, besteht. Die Strukturen mit zwei Redoxeinheiten verhalten sich vermutlich als zwei unabhängige Oxidationzentren und lassen sich höchstwahrscheinlich simultan bei ungefähr gleichem Potential oxidieren. Darauf weisen die sehr ähnlichen Cyclovoltammogramme der Verbindungen **2** und **5** mit den praktisch gleichen

Potentialspitzen hin. Bei äquivalenten molaren Konzentrationen der beiden Proben ist die Spitzenhöhe im Falle der Verbindung **5** ungefähr doppelt so groß im Vergleich zu der Verbindung **2** (Abb. 4.5a). Einen eindeutigen Hinweis für eine simultane Oxidation der beiden Redoxseinheiten in den Strukturen **4** und **5** lieferten auch die UV/VIS-Untersuchungen (Abb. 4.5b).

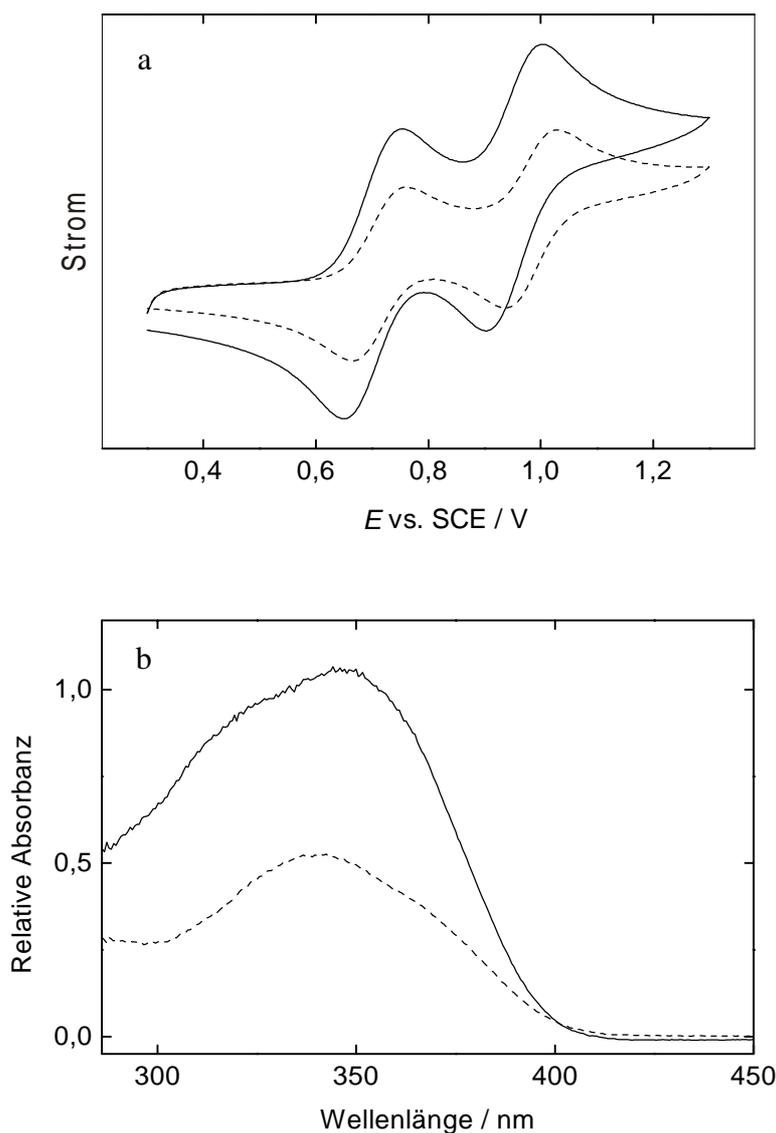


Abb. 4.5 a) Potential-Strom-Kurven der Verbindungen **2** (gestrichelte Linie) und **5** (durchgezogene Linie) gemessen bei äquivalenten molaren Konzentrationen der beiden Proben in Dichlormethanlösungen bei Raumtemperatur gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE), mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit 100 mV/s. b) UV/VIS-Spektren der Verbindungen **2** (gestrichelte Linie) und **5** (durchgezogene Linie) gemessen bei äquivalenten molaren Konzentrationen der beiden Proben in Dichlormethan.

Hier ist die Intensität der Absorptionsbande im Falle der Verbindung **5** doppelt so groß im Vergleich zu der von **2**, wie sie für beide Proben bei äquivalenten molaren Konzentrationen gemessen wurden. Mit diesen Befunden sind auch die EPR-Spektren in Übereinstimmung. Im Falle der dimeren Strukturen **4** und **5** kommt es zu einem Zusammenbruch der Hyperfeinstruktur, was mit der Annahme zweier delokalisierten Spins in den Oxidationsprodukten von F-TPA (**4**) und F-1 α NPD (**5**) konsistent ist.

Mittels UV/VIS-Spektroskopie wurde der Verlauf der Generierung von Radikalkationen und Dikationen der untersuchten Verbindungen während der Oxidation verfolgt^[178, 179, 180, 181]. Die Absorptionsmaxima der ursprünglichen Verbindungen sowie auch der Redoxprodukte, die *in situ* während der Oxidation gemessen wurden, sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Generell haben alle ursprünglichen Verbindungen Absorptionsmaxima im ultravioletten Gebiet von 300 bis 350 nm und die Verbindung **1** zusätzlich eine Schulter bei ungefähr 310 nm. Im allgemeinen wurden vor der Elektrolyse keine Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich beobachtet, und die Lösungen aller Verbindungen waren farblos. Andererseits emittieren die Chromophore in OLEDs im sichtbaren Bereich, so dass keine Verminderung der Diodenhelligkeit auf Grund von Eigenabsorption zu befürchten ist.

Tabelle 4.2 Absorptionsmaxima der UV/VIS-Spektren der ursprünglichen Verbindungen und der Redoxprodukte der Verbindungen (1-5) gemessen während der amperometrischen Oxidation in Dichlormethanlösungen.

Oxidationszustand	Neutrale Verbindung		Radikal-Kation		Dikation
Verbindung	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
TPB (1)	308	350	-	484 (485 ^a)	722 (722 ^a)
α NPD (2)	-	339	-	484	609
TPA (3)	-	300	341	488	720
F-TPA (4)	-	308	344	503	715
F-1 α NPD (5)	-	341	-	485	725

alle Daten sind in nm gegeben

^a gemessen bei der *in situ* UV/VIS-Cyclovoltammetrie

Die UV/VIS-Spektren wurden simultan mit dem CV-Zyklus bei den Potentialen, die im Cyclovoltammogramm als Kreise gekennzeichnet sind (Abb. 4.6a), aufgenommen. Ein repräsentatives Spektrocyclovoltammogramm ist für die Modellverbindung **1** in Abb. 4.6 gezeigt. Als Arbeitselektrode wurde laminiertes ITO verwendet^[180]. Klar ersichtlich ist hier, dass die Absorptionsbande bei 480 nm der ersten Oxidationsspitze des Radikalkations 1^+ entspricht. Bei höheren Potentialen (im Bereich der zweiten Spitze) dominieren in den UV/VIS-Spektren die Banden bei 550-800 nm, die dem Dikation 1^{2+} zuzuordnen sind.

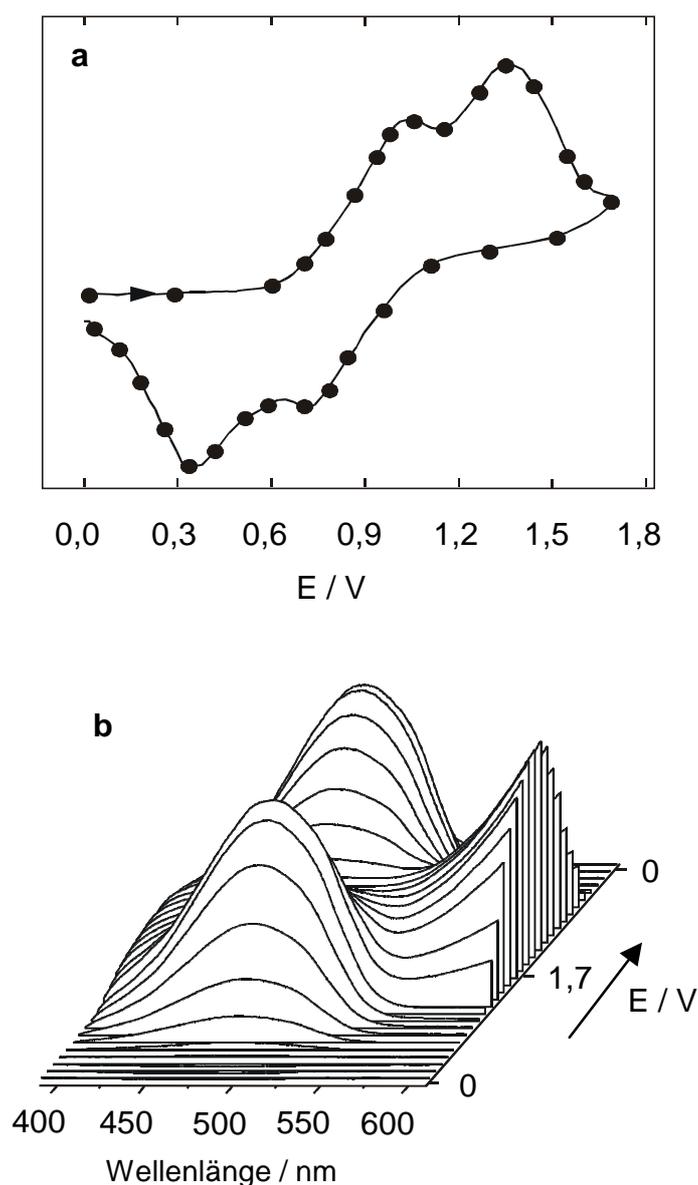


Abb. 4.6 Das Cyclovoltammogramm (a) und die UV/VIS-Spektren (b) der Modellverbindung **1** gemessen während des CV-Zyklus bei den Potentialen, die im Cyclovoltammogramm als Kreise gekennzeichnet sind (laminierte ITO-Arbeitselektrode, in CH_2Cl_2 , Potentialvorschubgeschwindigkeit 10 mV/s).

Ein deutlicher Nachweis für diese Zuordnung ergibt sich aus dem simultanen EPR-UV/VIS elektrochemischen Experiment. Abb. 4.7 zeigt die UV/VIS- und den oberen Teil der EPR-Spektren (Abb. 4.7d) der Verbindung **5** (repräsentativ für **1**, **2** und **5**), die simultan während der anodischen Oxidation an der ITO-Elektrode im Hohlraum des EPR-Spektrometers gemessen wurden. Während der Oxidation verschwindet die Absorptionsbande (350 nm) der ursprünglichen Verbindungen und eine neue Bande wächst durch einen isosbestischen Punkt bei 392 nm. Diese neue Bande wurde dem Radikalkation $5^{+\cdot}$ zugeschrieben. Während der laufenden Oxidation durchlief die Radikalkationbande (485 nm) ein Maximum und war kontinuierlich gekoppelt mit dem Anwachsen einer neuen Bande im Bereich von 600 bis 800 nm; ebenfalls durch einen isosbestischen Punkt (530 nm).

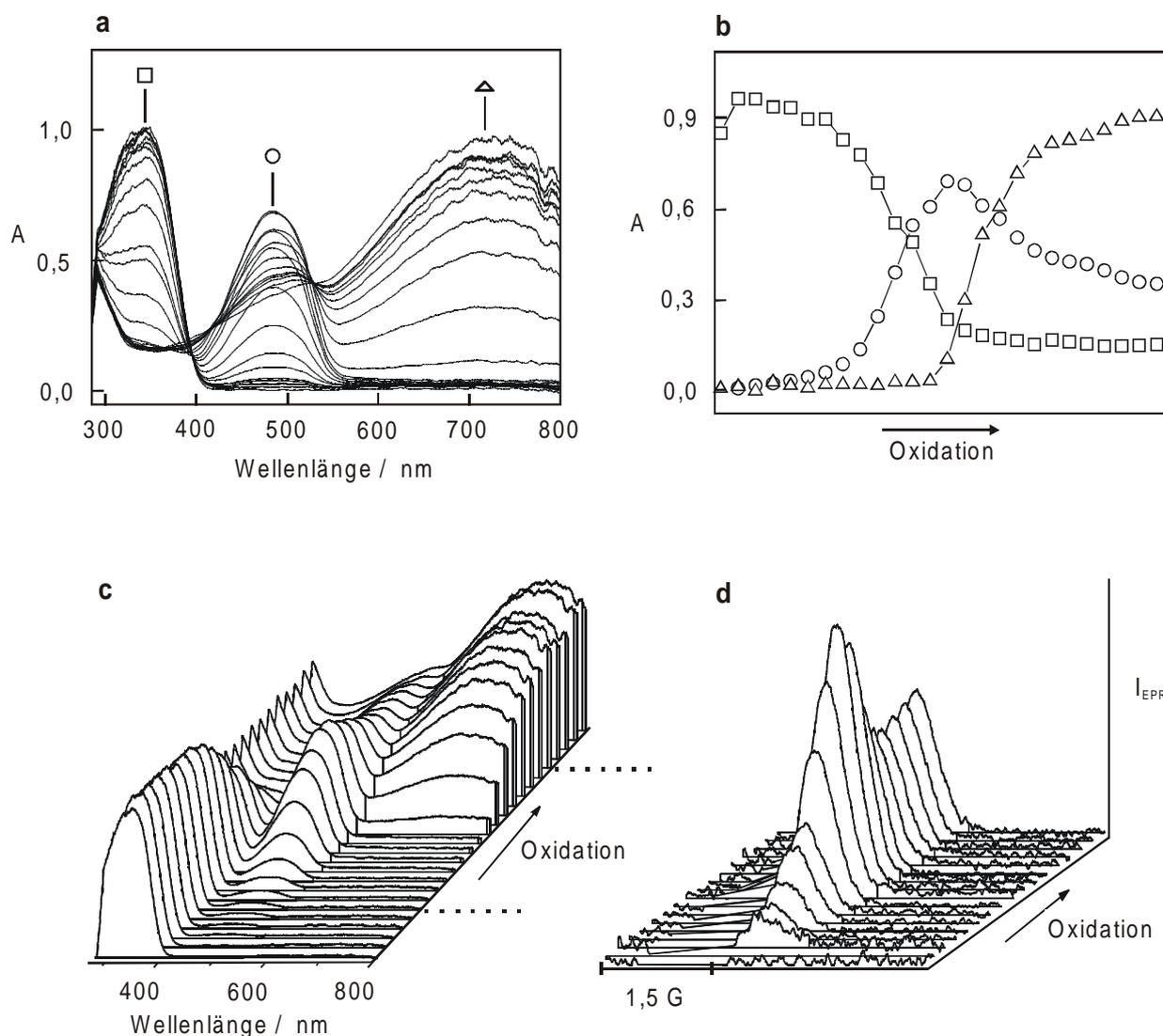


Abb. 4.7 Zeitlicher Verlauf der UV/VIS-Spektren gemessen während der amperometrischen Oxidation der Verbindung **5** in 0,1 M TBAPF₆-Lösung in CH₂Cl₂ an der laminierten ITO-Elektrode. (a) 2D Plot, (b) extrahierte kinetische Kurven, (c) 3D Plot und (d) simultan aufgenommene EPR-Spektren (entsprechend dem markierten Bereich im 3D Plot).

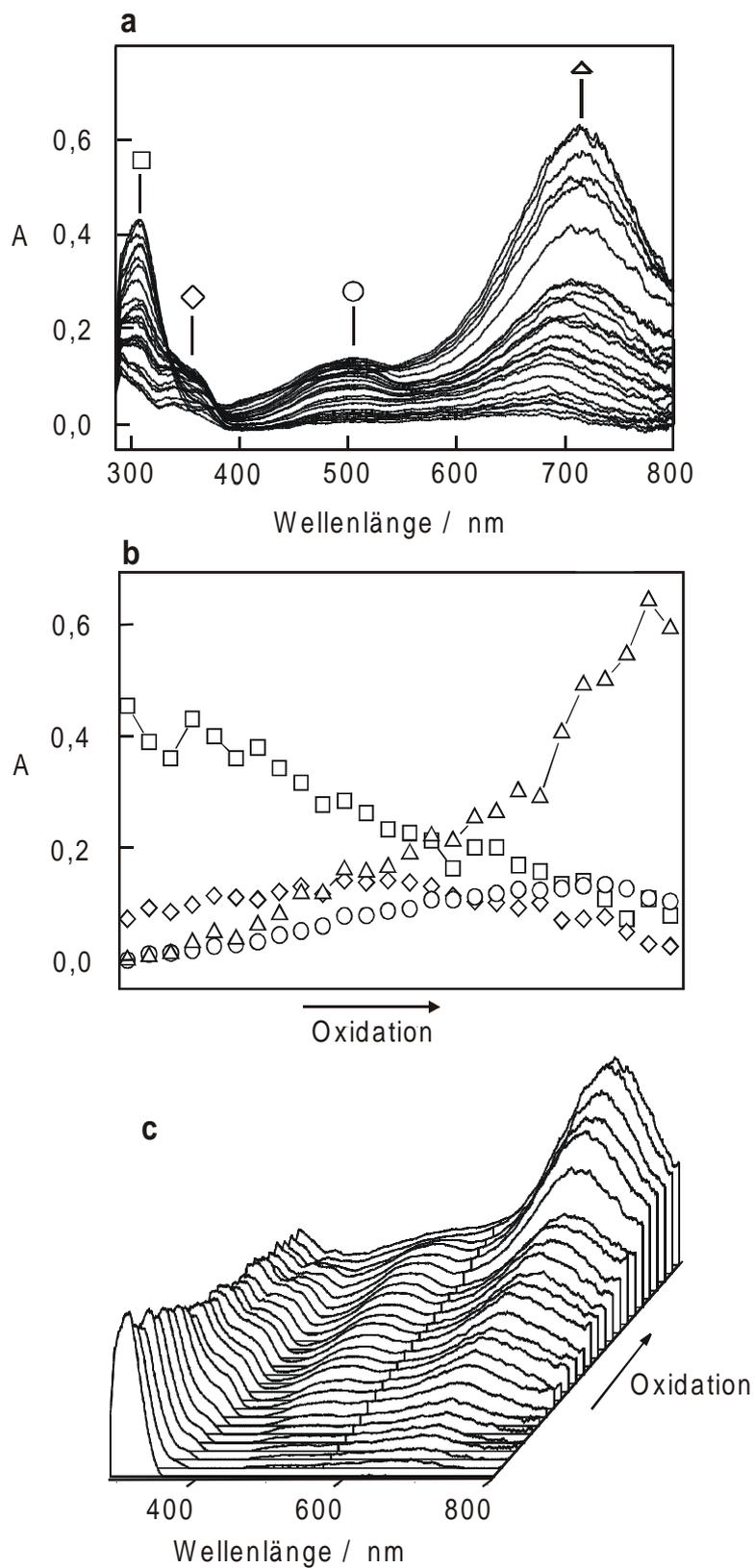


Abb. 4.8 Zeitlicher Verlauf der UV/VIS-Spektren gemessen während der amperometrischen Oxidation der Verbindung 4 in 0,1 M TBAPF₆-Lösung in CH₂Cl₂ auf der laminierten ITO-Elektrode. (a) 2D Plot, (b) extrahierte kinetische Kurven, (c) 3D Plot.

Diese weitere, zuletzt erschienene Bande, wurde dem Dikation 5^{2+} zugeordnet. Die aus dem zeitlichen Verlauf extrahierten kinetischen Kurven sind in Abb. 4.7b dargestellt. Dieses kinetische Verhalten ist für einen "EE-Mechanismus" charakteristisch^[151] (zwei reversible Elektrontransferprozesse). Mit der Zunahme der Intensität dieser Bande in der Region von 550-800 nm sinkt die Intensität des EPR-Signals (Abb. 4.7d). Dies ist ein Nachweis, dass die Redoxzentren beider Tetraarylbenzidinuntereinheiten der Struktur **5** (verknüpft durch die nichtkonjugierte Fluoren-Brücke) unabhängig zum Dikation oxidiert sind. Auf Grund der Oxidation beider Tetraarylbenzidineinheiten entstehen also Bis(radikalkationen) bzw. Bis(dikationen).

Das von den übrigen untersuchten Verbindungen unterschiedliche CV-Verhalten der Verbindungen **3** und **4** zeigt sich auch im zeitlichen Verlauf der UV/VIS-Spektren während der *in situ* amperometrischen Oxidation. Im Falle dieser beiden Verbindungen entstehen bei Beginn der Oxidation gleichzeitig drei neue Absorptionsbanden, wie es in Abb. 4.8 für die Verbindung **4** dargestellt ist. Das Absorptionsmaximum bei 350 nm ist für das Radikalkation 3^+ charakteristisch, das auch Maxima bei 550 und 650 nm zeigt^[174]. Die Maxima bei 500 und 700 nm sind für die Tetraarylbenzidin-Derivate charakteristisch. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit dem oben beschriebenen Mechanismus der Oxidation für Triphenylamin **3**, bei dem das primär entstehende Radikalkation instabil ist und sich schnell in seine dimere Form, die weiter oxidiert wird, umwandelt. Wie bereits oben erwähnt, sollte im Falle der Struktur **4** aufgrund der Verknüpfung zweier Triarylamingruppen über das Fluoren eine elektrochemische Polymerisation in Lösung auftreten.

Als Ergebnis der Untersuchungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Fluorenyliden-verknüpften Triarylamine bleibt festzuhalten, dass sich die Fluorenyliden-verknüpften Tetraarylbenzidine wie zwei voneinander unabhängige Tetraarylbenzidineinheiten verhalten. Das Konzept, nach dem die Verknüpfung von Tetraarylbenzidinen über Fluoren Materialien mit unveränderten elektronischen Eigenschaften ergeben sollte, wurde somit voll bestätigt. Die Fluoren-Einheit stellt also eine effiziente Brücke zur elektronischen Entkopplung dar und ist somit vielversprechend für das Konzept der Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylen)e^[182].

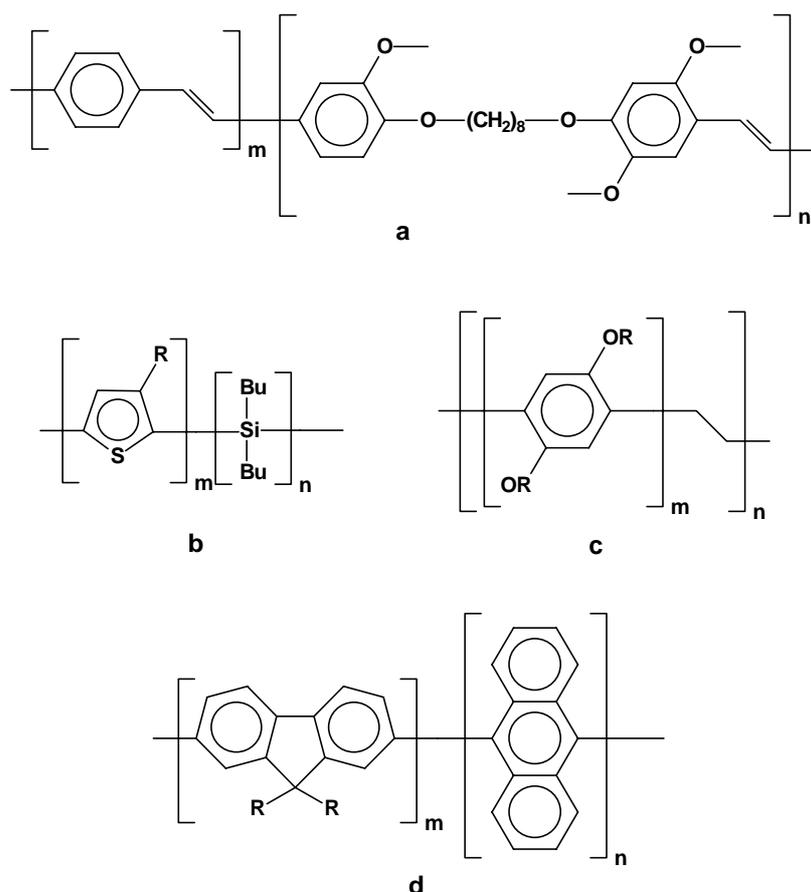
5 Polymere auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylen)en

5.1 Motivation und Konzept

Ein großer Vorteil für die Verwendung von Polymeren als EL-Materialien ist die Leichtigkeit, mit der sich ihre Strukturen verändern lassen. So kann insbesondere die Farbe des emittierten Lichts durch Modifizierung der Polymerstruktur beispielsweise durch Veränderungen an aromatischen Ringen, der Substituenten oder der Regioregularität gesteuert werden^[59].

Für die Anwendung in Mehrfarbdisplays werden mindestens drei Grundfarben benötigt: Rot, Grün und Blau^[1,2]. Viele vollkonjugierte Polymere haben den großen Nachteil, dass die Elektrolumineszenz meist von den stärker konjugierten Segmenten ausgeht. Dadurch wird das Emissionsspektrum verbreitert und rotverschoben. Blaue Elektrolumineszenz ist bereits mit anorganischen Halbleitern nur schwierig zu erhalten. Deshalb werden in jüngster Zeit auch konjugierte Polymere mit großer HOMO-LUMO-Energiedifferenz und Copolymere mit kurzen konjugierten Segmenten (und damit ebenfalls einer großen HOMO-LUMO-Energiedifferenz) untersucht. In Polymeren mit isolierten Chromophoren wird die Farbe durch die Konjugationslänge des Chromophors bestimmt. In Schema 5.1 sind einige in der Literatur gefundene Beispiele der bis jetzt bekannten Polymere auf der Basis von verankerten Chromophoren dargestellt. Die Arbeiten greifen alle auf bekannte vollkonjugierte Polymere zurück und unterscheiden sich in der Wahl des Konjugationsunterbrechers, über den die konjugierten Segmente miteinander verknüpft sind.

Die in Schema 5.1a gezeigten Copolymere wurden von KLAVETTER *et al.*^[183] durch Wittig-Reaktion dargestellt. Die Farbe der Emission kann dabei einfach durch Veränderung des Comonomeranteils; d. h. durch die Wahl von *m* und *n* variiert werden. HADZIOANNOU *et al.* stellten Oligothiophen-Dibutylsilan-Copolymere her, deren Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Zahl der Thiophen- sowie der Silaneinheiten von 415 (blau) bis 612 nm (rot) reichen^[184, 185, 186] (Schema 5.1b). Die Gruppe von WEGNER^[146] hat eine Klasse von Copolymeren auf der Basis von Poly(*p*-phenylen)en synthetisiert. Die Variation der Konjugationslänge wurde durch die Anzahl von *p*-verknüpften Phenyl-Ringe, die die Chromophore darstellen, und durch die Art ihrer Verknüpfung (Ethylen-, Vinyl- oder Ethynylengruppe) erreicht. Ein Vertreter dieser Klasse ist in Schema 5.1c abgebildet.



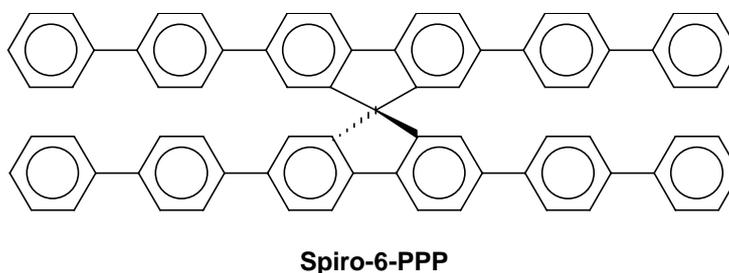
Schema 5.1 Literaturbeispiele für die Variation der Konjugationslänge durch den Einbau verschiedener konjugationsunterbrechender Gruppen, wie: a) flexible Kette, b) Dibutylsilan, c) Ethylen und d) Anthracen, in die Polymerketten.

Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von MILLER *et al.* publiziert^[111, 117]. Sie beziehen sich auf Copolymere, die auf blauemittierenden Poly(fluoren)en^[1, 59, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114] basieren. Durch die nickelkatalysierte Copolymerisation wurden verschiedene aromatische Comonomere statistisch in die Poly(fluoren)-Kette eingebaut. Ein Beispiel dieses Konzeptes ist in Schema 5.1d gezeigt. Der Einbau von sterisch ausspruchsvollen Comonomeren bewirkt, dass sie die Polymerkette erheblich aus der Ebene herausdrehen, wodurch sich die Wechselwirkung der aromatischen π -Elektronensysteme drastisch verringert. Die Variation der Konjugationslänge sollte durch die Zusammensetzung der Copolymere erfolgen, die über das Mengenverhältnis der eingesetzten Comonomere eingestellt werden kann.

Ein weiterer Ansatz zur Synthese von Polymeren mit wohldefinierten Chromophoren beruht darauf, Polymere mit lumineszierenden, konjugierten Seitenketten aufzubauen. In diesem Fall lässt sich als Hauptkette ein beliebiges nichtkonjugiertes Polymer einsetzen, prinzipiell

können dann die physikalischen Eigenschaften des Polymers exakt angepasst werden^[59, 187, 188, 189].

Eines der interessantesten Konzepte, das für blau emittierende PPP-Oligomere entwickelt wurde, stammt von SALBECK^[190, 191, 192]. Das Spiro-Konzept beinhaltet die Verwendung von verknüpften Oligomeren. Zwei identische Moleküle, die eine Biphenyleinheit enthalten, werden gemäss diesem Konzept über ein Kohlenstoffatom so zusammengefügt, dass ein Spirobifluoren entsteht. Schema 5.2 zeigt als Beispiel Spiro-6-Paraphenylene. Diese Prinzip wurde außer auf PPP-Oligomere auch auf Oxadiazole und ein Tetraarylbenzidinderivat übertragen^[164, 165].



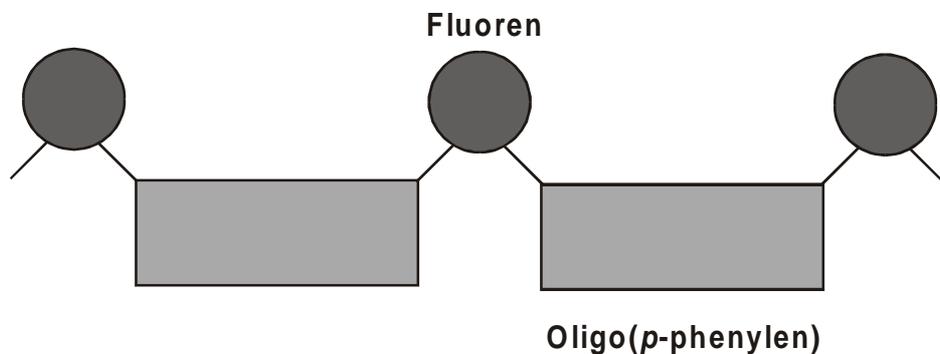
Schema 5.2 Strukturformel des Spiro-6-Paraphenylenes.

In Kap. 2.2.3 wurden bereits verschiedene auf dem Poly(*p*-phenylene) basierende Polymere vorgestellt. Blauemittierende Polymermaterialien für PLEDs werden eindeutig von PPP-Derivaten dominiert. Die Suche nach einem gut verarbeitbaren, stabilen, hocheffizienten Polymer mit definierter Konjugationslänge, das leuchtend blaues Licht emittiert, bleibt, wie bereits erwähnt, nach wie vor eine Herausforderung.

In dieser Arbeit wurde ein weiteres Konzept verfolgt, das eine besonders gute Kontrolle über Farbe, Zusammensetzung und Löslichkeit von Polymeren auf der Basis von Poly(*p*-phenylene)en bieten soll. Dieses Konzept ist in Schema 5.3 skizziert.

Dementsprechend sollten neue konjugierte alternierende Copolymere hergestellt werden, die Oligo(*p*-phenylene)-Einheiten mit einer gut definierten Länge und Struktur als konjugierte Chromophore in ihrer Hauptkette enthalten. Die Segmentierung der Kette sollte dazu dienen, die Konjugation zu unterbrechen, und damit die Chromophore voneinander unabhängig zu machen. Der Vorteil gegenüber vollkonjugierten Polymeren ist die elektronische Einheitlichkeit aller aktiven Komponenten, die bei vollkonjugierten Polymeren auf Grund der bei der Polymerisation zufällig entstehenden Defekte nicht gegeben ist. In segmentierten Polymeren

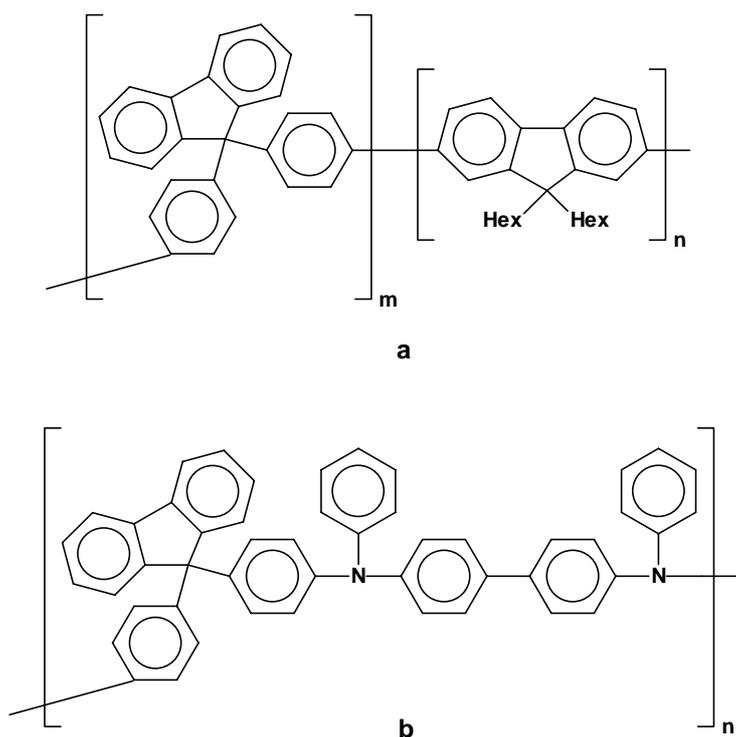
sind die elektronischen Eigenschaften dagegen vom Polymerisationsgrad unabhängig. Weiterhin können die Eigenschaften der isoliert eingebauten aktiven Komponente sehr gut durch Substitution oder Variation der Konjugationslänge eingestellt werden^[93, 193].



Schema 5.3 Schematische Darstellung des Konzeptes Fluorenyliden-verknüpfter Oligo(*p*-phenylen)e.

Zur elektronischen Entkopplung der Oligo(*p*-phenylen)-Segmente sollte das sp^3 -Kohlenstoffatom der Fluoreneinheit eingesetzt werden. Wie in Kap. 4.2 erläutert, wurde das Konzept der Fluorenyliden-Verknüpfung von Tetraarylbenzidinen durch elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Die Fluoren-Einheit stellt eine effiziente Brücke zur elektronischen Entkopplung dar und ist somit auch vielversprechend für das Konzept der Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylen)e.

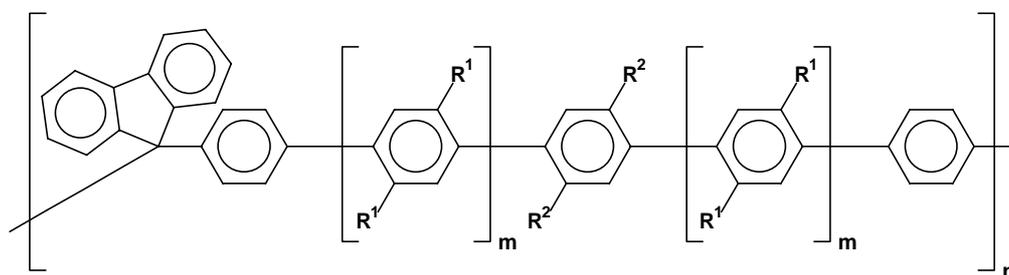
Erfolgt die Verknüpfung zwischen sp^3 -Kohlenstoffatom der Fluoreneinheit und Oligo(*p*-phenylen)-Einheit über einen Phenyling, so gelangt man zu einer Diphenylfluoreneinheit. Ihr Einbau in eine Polymerkette ist nicht neu. In der Polymerchemie ist diese Einheit seit langem dafür bekannt, dass sie Polymeren eine hohe Löslichkeit und hohe Glasübergangstemperaturen verleiht^[194, 195, 196, 197, 198]. Diese Eigenschaft wurde insbesondere bei der Synthese von Hochtemperaturpolymeren auf der Basis starrer aromatischer Strukturen ausgenutzt. In der von MILLER *et al.*^[111] vorgestellten Verbindungsklasse wurde die Diphenylfluoreneinheit zusammen mit dem 9,9'-Dihexylfluoren statistisch in die Polymerkette eingebaut, um die elektronischen Eigenschaften des resultierenden Copolymers zu steuern (Schema 5.4a). G. F. MIELKE^[46] übertrug das Konzept der Fluorenyliden-verknüpften Triarylamine, die bereits in Kap. 4 näher beschrieben wurden, auch auf Polymere (Schema 5.4b).



Schema 5.4 Literaturbekannte Polymere die auf der Verknüpfung über das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom der Diphenylfluoreneinheit beruhen: a) statistisch aufgebaute Polymerkette aus Diphenylfluoren- und 9,9'-Dihexylfluoren-Comonomeren, b) Fluorenylidene-verknüpftes Triarylamin.

5.2 Zielstrukturen

Die in der vorliegenden Arbeit angestellten Zielstrukturen sind in Schema 5.5 wiedergegeben.



Schema 5.5 Allgemeine Strukturformel der Zielpolymeren.

Außer der Segmentierung der Polymerkette durch den Einbau von sp^3 -Kohlenstoffatomen der Fluoreneinheiten sollte auch die Anzahl der *para*-verknüpften Phenylringe bei der Planung der Polymerstrukturen in Betracht gezogen werden. Eine steigende Anzahl der Phenylringe

im Chromophorteil der Kette hat einen bathochromer Effekt auf die Absorptionsmaxima der resultierenden Polymere. Tabelle 5.1 zeigt, wie sich die Absorptionsmaxima von unsubstituierten *Para*-phenylenen in Abhängigkeit von der Anzahl der *para*-verknüpften Phenylringe ändern^[123].

Tabelle 5.1 Einfluss von der Anzahl der Phenylringe auf die Absorptionsmaxima für unsubstituierte *Para*-phenylene^[123].

n ^a	2	3	4	5	6	7	∞ ^b
λ_{\max} / nm	251	280	300	310	317	323	335

^a Anzahl der *para*-verknüpften Phenylringe

^b berechnet für das unsubstituierte Poly(*p*-phenylen)^[199]

Aus Tabelle 5.1 ist ersichtlich, dass sich die Absorptionsmaxima und damit auch die Konjugationslänge der Poly(*p*-phenylen)e nicht linear mit der Länge der Polymerkette ändern. Die sogenannte effektive Konjugationslänge beträgt für PPP 9 bis 10 Phenylringe^[200, 201]. Bei der Realisierung des in dieser Arbeit vorgestellten Konzeptes sollte also die Anzahl der Phenylringe im konjugierten Segment der Wiederholungseinheit variiert werden. Die zur Verknüpfung der konjugierten Segmente gewählte Diphenylfluoreneinheit trägt zur effektiven Konjugationslänge mit ihren zwei durch ein sp³-Kohlenstoffatom gebundenen Phenylringe bei.

Die Anknüpfung von langen und flexiblen löslichkeitsfördernden Seitenketten am Polymerrückgrat sollte ein weiterer Schwerpunkt in der vorliegenden Arbeit sein. Flexible Seitenketten haben einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit des Polymers^[140, 143, 145, 193]. Es ist bekannt, dass isolierte, nicht substituierte Oligo(*p*-phenylen)e nicht planar sind, was durch die *ortho*-Wasserstoffinteraktion verursacht wird^[93, 196, 202]. Der Winkel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Phenyl-Einheiten beträgt in dem Fall 23°^[93]. Werden löslichkeitsfördernde Gruppen in die Seitenketten des PPP-Rückgrats eingeführt, so wirken sich die zusätzlichen Substituenten dadurch nachteilig aus, dass sie die substituierten Phenylringe erheblich aus der Ebene herausdrehen, und sich die Wechselwirkung der aromatischen π -Elektronensysteme drastisch verringert. Die ungewollte Blauverschiebung des Emissionsspektrums gegenüber dem von PPP geht meistens mit einer Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeute einher.

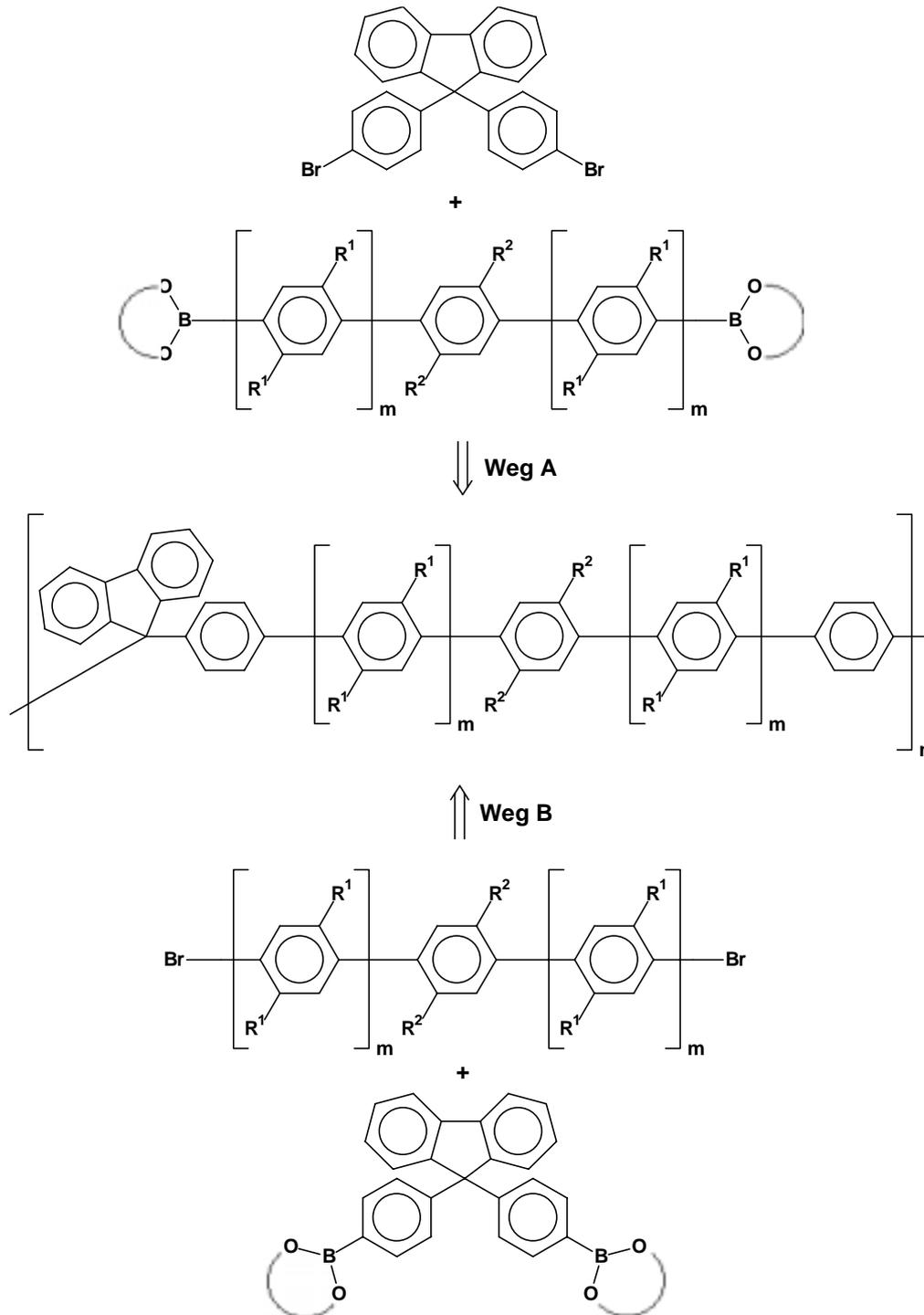
Als weiterer Punkt sollte die Substitution der Hauptkette mit elektronenschiebenden Seitenketten verfolgt werden. Die Anknüpfung von elektronenschiebenden Sauerstoffatomen in Alkoxyketten verursacht die Zunahme der Elektronendichte in den konjugierten Segmenten der Polymerkette. Die Folgeerscheinung dieses Phänomens ist eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.

Durch die Variation der Anzahl der Phenyl-Ringe ($m = 0$: Terphenyl- oder $m = 1$: Penta-phenyl-Chromophor) und der Seitenketten ($R^1 = H$, $R^2 = OR$ oder $R^1 = R^2 = OR$) sollte ein Kompromiss zwischen der Verdrehung der Chromophorkette (sterischer Anspruch der Seitenketten) und dem elektronenschiebenden Charakter der Alkoxy-Ketten gefunden werden. Beide Phänomene haben einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Polymeren. Dadurch, dass die Oligo(*p*-phenylen)e Bestandteile der Hauptkette sind, werden möglichst wenig elektrochemisch inaktive Baueinheiten in das Material eingefügt. Eine Möglichkeit der Herstellung eines blauemittierenden Polymers dürfte also darin bestehen, die Konjugation zu unterbrechen, indem in kurzen Abständen nichtkonjugierte Segmente eingeschoben werden.

5.3 Retrosynthetische Überlegungen

Die Synthese der Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylen)e sollte mit Hilfe der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung erfolgen. Prinzipiell sind für die erwünschten Polymere zwei Syntheserouten denkbar. Beide Wege folgen einer AA/BB-Polykondensation, bei der zwei Monomere eingesetzt werden, die jeweils zwei der zu verknüpfenden Funktionalitäten besitzen. Einerseits (Weg A) kann die Synthese aus 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren mit einer *p*-Diborsäure eines Oligo(*p*-phenylen)e oder dementsprechenden Diester erfolgen. Andererseits (Weg B) ist die Synthese aus einem bromfunktionalisierten Oligo(*p*-phenylen) mit einer *p*-Diborsäure des 9,9-Diphenylfluorenes oder dem Diester möglich (Schema 5.6).

Wegen des guten synthetischen Zugangs von 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren **2** und seines hohen Reinheitsgrades bot sich der Weg A für die Herstellung der Polymere an, so dass dieser in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verfolgt wurde.



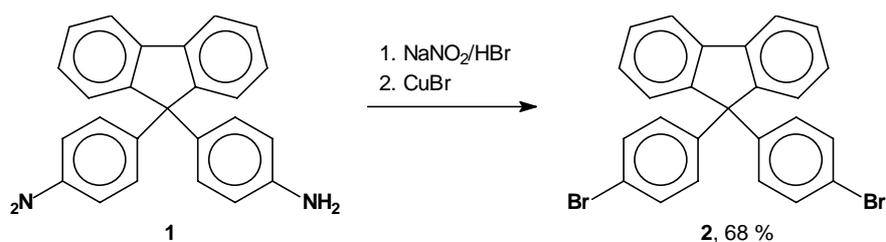
Schema 5.6 Retrosynthetische Überlegungen zur Synthese von Polymeren auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylen)en.

5.4 Polymere auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften *p*-Terphenylen

Die Synthesen der nachfolgend vorgestellten Polymeren, die Fluorenyliden-verknüpften *p*-Terphenyle ($m = 0$ in Schema 5.5) als isolierte Chromophore in ihrer Hauptkette enthalten, wurden nach dem Weg A (siehe Schema 5.6) durchgeführt.

5.4.1 Synthese von 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren

Zur Einführung der Diphenylfluoreneinheit war die Verwendung von 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren **2** geplant. Diese Verbindung konnte aus kommerziell verfügbarem 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluoren **1** in einer Sandmeyer-Reaktion in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 5.7)^[182].



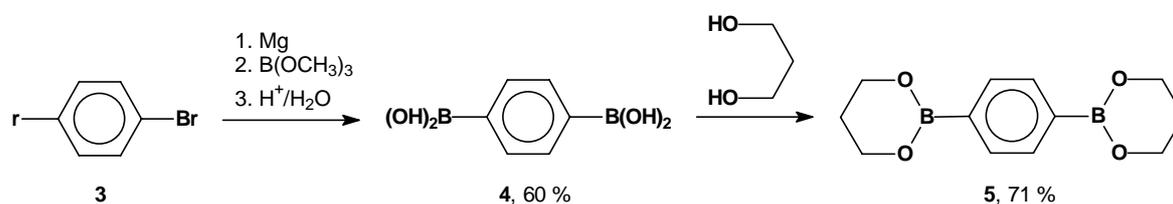
Schema 5.7 Synthese von 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren **2** aus 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluoren **1** mit Hilfe der Sandmeyer-Reaktion.

Unter den bei der Umsetzung notwendigen sauren Bedingungen bildet sich im ersten Schritt das entsprechende Diazoniumsalz, aus dem sich nach Zusatz von Kupfer(I)-Bromid und anschließendem Erwärmen unter Stickstoffentwicklung 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren **2** abscheidet. Für den Einsatz als AA-Comonomer in der palladiumkatalysierten Suzuki-Polykondensationsreaktion konnte das Produkt durch Umkristallisieren aus Hexan gut gereinigt werden.

5.4.2 Synthese von 1,3-Propandiol-Diester von *p*-Phenyldiborsäure

Für die Durchführung der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung als AA/BB-Polykondensation musste sicher gestellt werden, dass der BB-Kondensationspartner rein vorliegt und zwei Borsäure- oder Borssäureester-Gruppen enthält. Die Diborsäureester eignen sich

besser, da sie leichter gereinigt werden können. Dies ist auch der Grund dafür, dass in der vorliegenden Arbeit statt Diborsäuren ihre Ester für die Polykondensation verwendet wurden.



Schema 5.8 Synthese von 1,3-Propandiol-Diester von *p*-Phenyldiborsäure **5** aus dem käuflichen *p*-Dibrombenzol **3**.

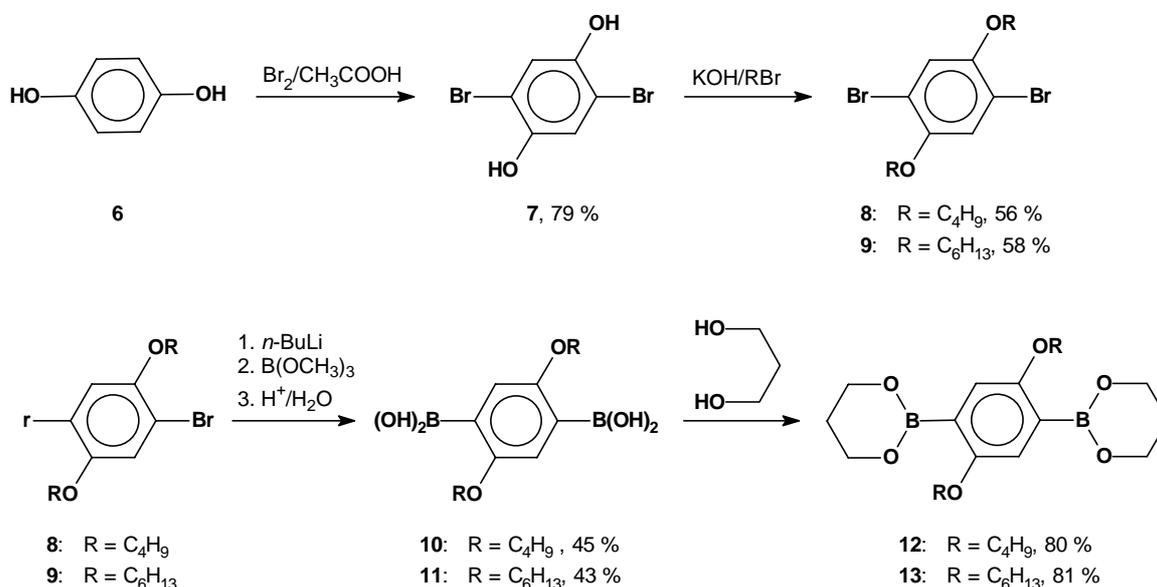
Der Synthese des 1,3-Propandiol-Diesters der *p*-Phenyldiborsäure **5** (entsprechend der systematischen IUPAC Nomenklatur: 2,2'-(1,4-Phylen)-bis(1,3,2-dioxaborinan)) liegt *p*-Dibrombenzol **3** zu Grunde, das kommerziell erhältlich ist. Das Dibromid **3** wurde mit zwei Äquivalenten von metallischem Magnesium in wasserfreiem Tetrahydrofuran zur entsprechenden Grignard-Verbindung umgesetzt. Das Grignard-Reagens wurde durch Reaktion mit Trimethylborat mit anschließender Hydrolyse mit wässriger Salzsäure in 60-prozentiger Ausbeute zur Diborsäure **4** umgewandelt^[144]. Schließlich wurde der Diborsäureester **5** aus der Diborsäure **4** durch azeotrope Veresterung mit 1,3-Propandiol in Form eines weißen Feststoffs erhalten^[146]. Falls bei der Metallierung von Dibromid *n*-Buthyllithium verwendet wird, ist die Ausbeute im Vergleich zu dem obenbeschriebenen Vorgehen etwas niedriger.

5.4.3 Synthese von 1,3-Propandiol-Diestern von 2,5-Bis(alkoxy)-1,4-phenyldiborsäuren

Eine gute Verarbeitbarkeit der Polymere ist eine Hauptvoraussetzung für ihren Einsatz als aktive Materialien in der PLED-Technologie. Wie in Kap. 5.2 erwähnt, sollten mit der Einführung von Alkoxyketten die Löslichkeit der Polymeren verbessert und die elektronische Eigenschaften stark beeinflusst werden.

Im Gegensatz des zur Herstellung von Diborsäureester ohne Alkoxy-Seitenketten verwendeten *p*-Dibrombenzols **3** sollte die Synthese von alkoxy-substituierten Diborsäureestern durch die Verwendung von Hydrochinon als Ausgangsverbindung erfolgen. Über das 2,5-Dibromhydrochinon **7**, das synthetisch einfach durch Bromierung von Hydrochinon **6**

hergestellt werden kann^[203], waren die alkoxysubstituierten Dibromide **8** und **9** gut zugänglich (Schema 5.9).



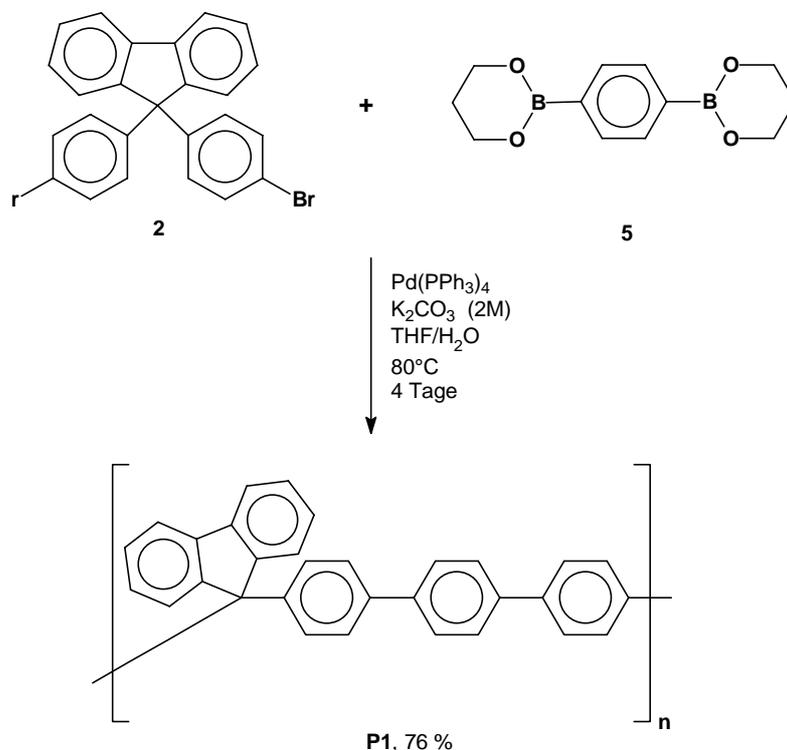
Schema 5.9 Synthese des 1,3-Propandiol-Diesters der 2,5-Bis(alkoxy)-1,4-phenyldiborsäuren **12** und **13** mit *n*-Butoxy- beziehungsweise *n*-Hexyloxy-Seitenketten.

Die Alkylketten wurden durch Veretherung von 2,5-Dibromhydrochinon **7** mit einem Überschuss an *n*-Butylbromid **8** oder *n*-Hexylbromid **9** eingeführt. In der nächsten Stufe wurde das Dibromid **8** bzw. **9** in die entsprechende Diborsäure **10** bzw. **11** umgewandelt. Im Gegensatz zur obenbeschriebenen Synthese der Diborsäure **4** wurde bei der Metallierung des Dibromides statt Magnesium *n*-Buthyllithium eingesetzt^[146]. Schließlich wurden die erhaltenen Diborsäuren **10** und **11** analog wie im Fall der Umsetzung von **4** zu **5** mit 1,3-Propandiol zu den entsprechenden 2,5-Bis(alkoxy)-1,4-phenyldiborsäuren **12** und **13** verestert. Die Ausbeuten an den gewünschten Estern betragen 36 % (**12**) und 35 % (**13**) bezüglich der Dibromide **8** und **9**.

5.4.4 Synthese der Polymere mit *p*-Terphenyl-Chromophoren

Zur Herstellung der Copolymere wurden zwei bifunktionelle Monomere im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 unter Anwendung der palladiumkatalysierten Suzuki-Polykondensationsmethode zur Reaktion gebracht. Aus 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren **2** und 1,3-Propandiol-Diester von *p*-Phenyldiborsäure **5** wurde das einfachste fluorenyliden-verknüpfte Oligo(*p*-

phenylen) **P1** synthetisiert, in dem jede Wiederholungseinheit ein unsubstituiertes *p*-Terphenyl-Chromophor trägt (Schema 5.10).



Schema 5.10 Durch palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung synthetisiertes Polymer P1.

Aufgrund der hohen Reinheitsanforderungen bei der Polykondensation (siehe Kap. 2.3.2) wurden die Monomere vor der Reaktion umkristallisiert. Zur Gewährleistung hoher Umsätze und damit hoher Polymerisationsgrade wurde für die Polyreaktionen eine Reaktionszeit von 4 Tagen gewählt. Mit noch längeren Reaktionszeiten konnten keine höheren Ausbeuten und Polymerisationsgrade erzielt werden. In Anlehnung an Literaturangaben für ähnliche Systeme^[146, 204] wurden die Polymerisationen mit 3 Mol-% des Katalysatorsystems Pd(PPh₃)₄ (bezüglich der Monomere) in Tetrahydrofuran und Toluol durchgeführt (Tabelle 5.2). Vorversuche ergaben folgenden optimalen Reaktionsbedingungen mit denen die besten Ausbeuten und Polymerisationsgraden erzielt werden konnten:

- Reaktionsmedium: eine Zweiphasenmischung aus Tetrahydrofuran und 2 M wässrige Kaliumkarbonat-Lösung im Volumenverhältnis 1:1
- Konzentration der Monomere (AA bzw. BB) im Reaktionsansatz: 0,15-0,2 mol/L
- Reaktionstemperatur: 80 °C
- Reaktionsdauer: 4 Tage

Tabelle 5.2 Polykondensationsansätze zur Synthese der Polymeren P1-P3 (Synthesebedingungen: eine Zweiphasenmischung aus dem organischen Lösemittel und 2 M wässrige Kaliumcarbonat-Lösung im Volumenverhältnis 1:1, Katalysator (Pd(PPh₃)₄) in einer Konzentration von 3 Mol-% in Bezug auf die Monomere, Reaktionsdauer von 4 Tage).

Polymer	Lösemittel	Monomerkonzentration ^a mol/L	Ausbeute ^b %	\overline{M}_n ^c g/mol	\overline{M}_w ^c g/mol	\overline{P}_n ^d	PDI ^c
P1	THF	0,2	76	7900	12400	40	1,57
	Toluol	0,085	56	2700	4300	14	1,58
P2	THF	0,15	85	11200	22000	41	1,96
	Toluol	0,05	53	1900	2400	6	1,24
P3	THF	0,15	95	10900	21500	36	1,97
	Toluol	0,2	64	7800	15400	26	1,97

^a gegeben für die Konzentration eines Comonomers

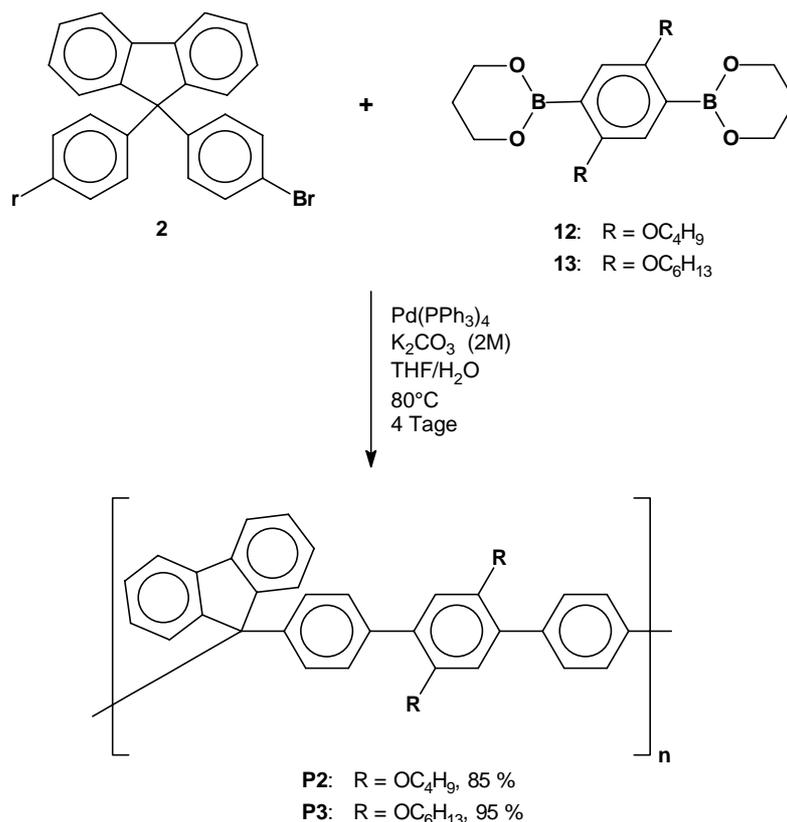
^b Ausbeute an löslichem Polymer

^c Bestimmt durch Gelpermeations-Chromatographie in Chloroform mit einem UV/VIS Detektor (254 nm) gegen Polystyrolstandards

^d Berechnet aus \overline{M}_n und bezogen auf die Anzahl der Grundbausteine pro Molekül (gerundet)

Es zeigte sich, dass bei der Verwendung von Toluol geringere Ausbeuten und Molmassen als in THF erzielt werden konnten (siehe Tabelle 5.2). Die Tatsache, dass in THF bessere Ergebnisse erhalten wurden, könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich die Diphenylfluoren-Einheit durch eine besondere Affinität zu THF auszeichnet^[198]. Der Einbau der Fluorenyliden-Verknüpfung allein scheint aber nicht auszureichen, die Polymere gut löslich zu halten. Während der Reaktion fiel das Polymer **P1** oberhalb eines bestimmten Polymerisationsgrades aus der Reaktionsmischung aus. Die Ausbeute an löslichen Oligomeren, die aus der Lösung extrahiert werden konnten, war unbedeutend. Bei der Verarbeitung des Polymers **P1** wurde festgestellt, dass sich das Polymer nur sehr langsam und nicht mehr vollständig in organischen Lösemitteln auflösen lässt.

Im Gegensatz zum Polymer **P1**, sind die Polymere mit löslichkeitsfördernden Seitenketten **P2** und **P3** in Toluol vollständig löslich, wodurch die Aufarbeitung erleichtert wurde. Ausbeuten von etwa 90 % konnten bei ihrer Synthese erreicht werden. Für ihre Herstellung wurden analog zur Synthese von **P1** die Monomere mit Alkoxyketten **12** und **13** in Polykondensationsreaktionen mit dem Comonomer **2** eingesetzt. Auch hier wurden die verwendeten Monomere vor dem Einsatz umkristallisiert. Die Polymere wurden durch Ausfällen aus Methanol isoliert.



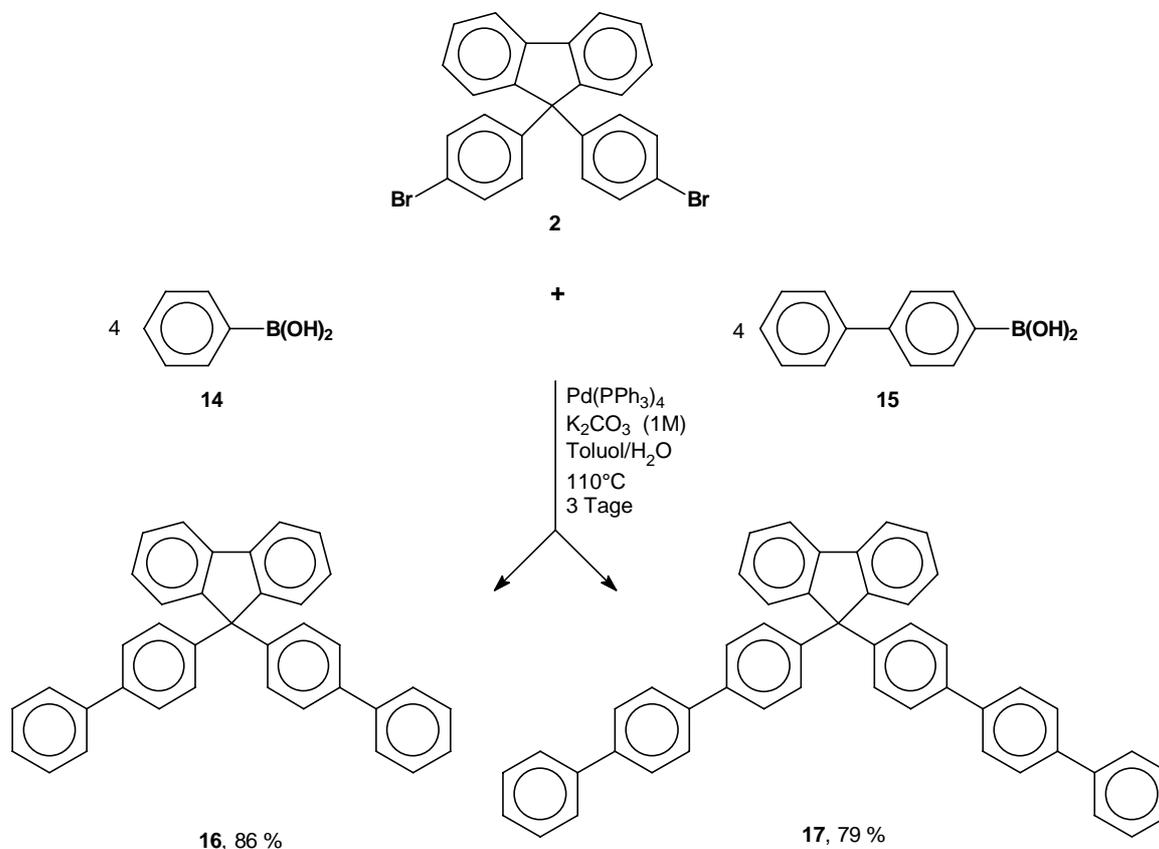
Schema 5.11 Durch palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung synthetisierte Polymere **P2** und **P3**.

5.4.5 Synthese von Modellverbindungen

Damit die elektronischen Eigenschaften der in dieser Arbeit vorliegenden Polymere besser verstanden werden können, wurden 9,9-Bis(*p*-biphenyl)fluoren **16** und 9,9-Bis(*p*-terphenyl)fluoren **17** als Modellverbindungen hergestellt. 9,9-Bis(*p*-terphenyl)fluoren **17**, in dem zwei *p*-Terphenyl-Einheiten durch eine Fluoren-Brücke verknüpft sind, stellt ein niedermolekulares Analogon zu dem Polymer **P1** dar. Durch den Vergleich mit Bi- und *p*-Terphenyl könnte festgestellt werden, ob die Verknüpfung zu Ketten über das sp³-Kohlenstoffatom zu einer elektronischen Veränderung führt.

Beide Modellverbindungen zeichnen sich durch einfache synthetische Zugänglichkeit aus. Zu ihrer Synthese wurde die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung eingesetzt. Die Synthesen erfolgten wie in Schema 5.12 dargestellt. Borsäure **14** und *p*-Biphenylborsäure **15** sind kommerziell erhältliche Edukte für die Synthese. Unter Standardbedingungen mit dem Katalysatorsystem Pd(PPh₃)₄ und Toluol als Lösemittel bei 110 °C wurde 9,9-Bis(4-brom-

phenyl)fluoren **2** mit vier Äquivalenten der Borsäure **14** bzw. **15** zur entsprechenden Modellverbindungen **16** oder **17** umgesetzt.



Schema 5.12 Synthese der Modellverbindungen **16** und **17** durch palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung.

Die gewünschten Verbindungen waren nach säulenchromatographischer Reinigung in Ausbeuten von 86 % (**16**) und 79 % (**17**) zugänglich.

5.4.6 Charakterisierung der Polymeren

Die gute Löslichkeit der synthetisierten Polymere erlaubte die Bestimmung ihrer Molmassen durch Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Polystyrolstandards. Bei den Messungen wurden Polymerisationsgrade zwischen 36 und 41 gefunden, wie aus Tabelle 5.2 ersichtlich ist. Die Molmassenverteilungen sind charakterisiert durch die Polydispersitätsindizes (PDI) und lagen zwischen 1,5 und 2 (Tabelle 5.2).

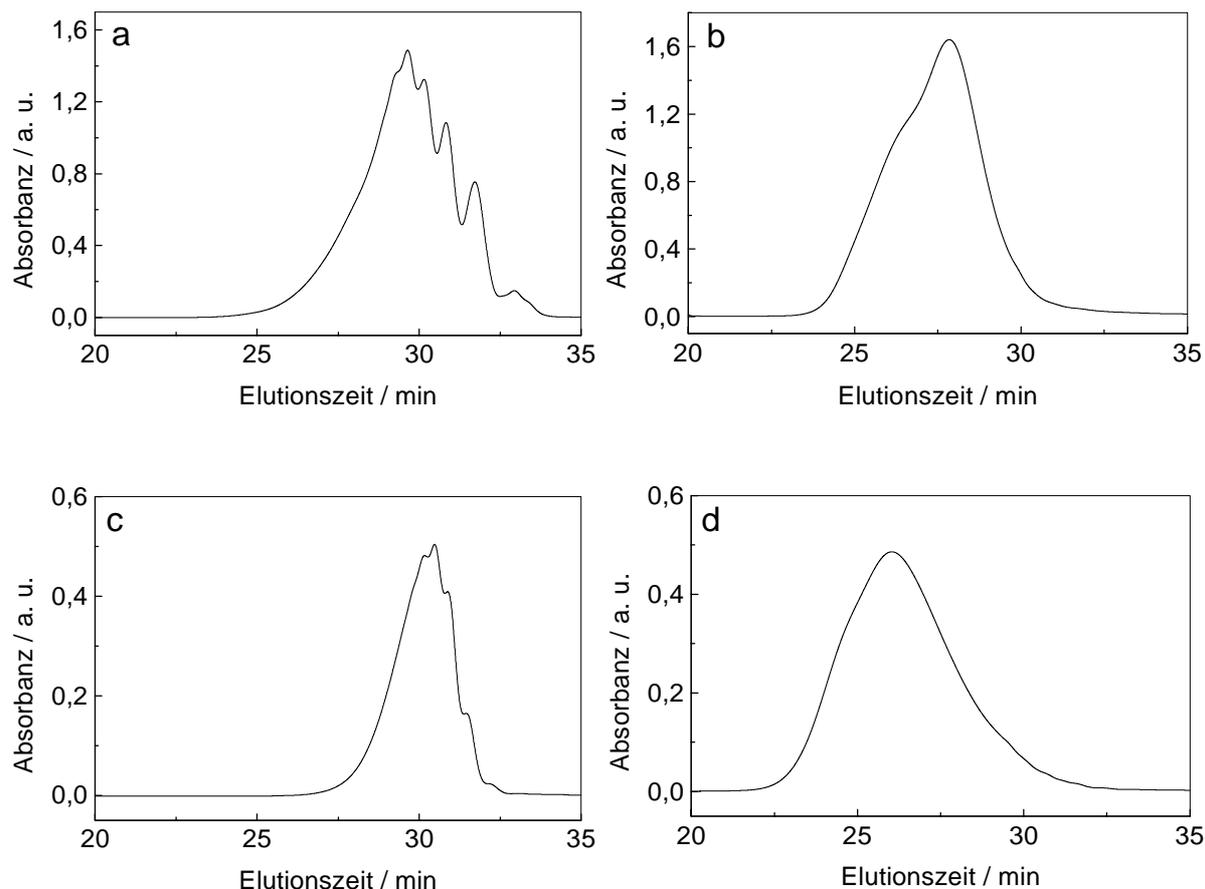


Abb. 5.1 GPC-Chromatogramme der Polymeren P1 (a, b) und P2 (c, d) gemessen in Chloroform mit einem UV/VIS Detektor (254 nm) gegen Polystyrolstandards. Deutlich zu erkennen sind die multimodale Molmassenverteilungen bei den Proben, die in Toluol hergestellt wurden (a, c).

Die Untersuchungen mittels GPC weisen darauf hin, dass sich in Toluol bei geringen Monomerkonzentrationen niedermolekulare Oligomere bilden. Die GPC-Chromatogramme zeichnen sich in diesen Fällen durch multimodale Verteilungen aus. Wie von MARTÍNEZ *et al.* beschrieben wurde, scheinen bei verdünnten Reaktionsbedingungen Zyklisierungsreaktionen zu dominieren^[204]. Da aus der MALDI-TOF-Massenspektrometrie keine Aussagen über Molmassenverteilungen auf die in dieser Arbeit vorgestellten Polymere möglich waren^[205], konnten die zyklische Oligomere auf diese Art nicht nachgewiesen werden.

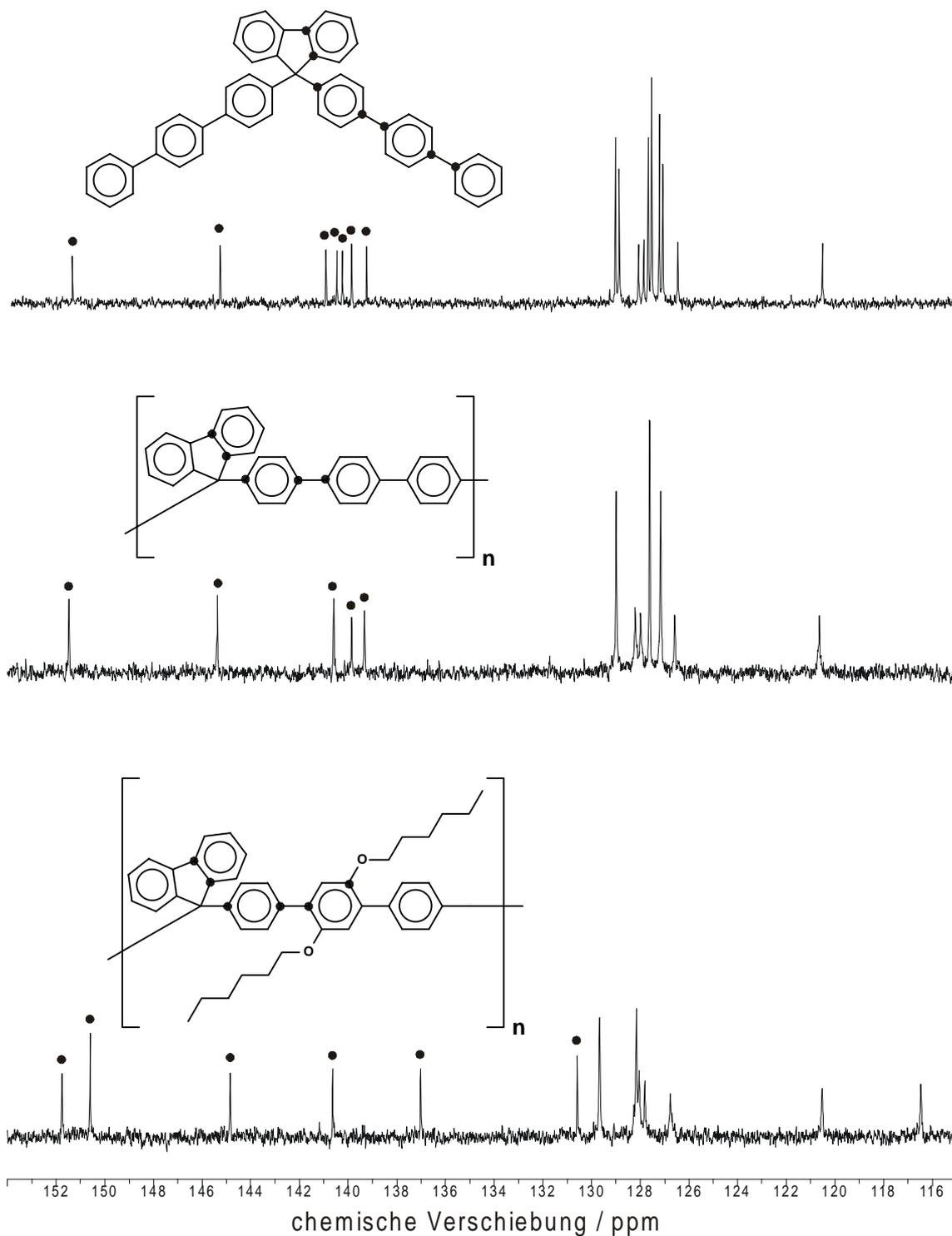


Abb. 5.2 Aromatischer Bereich der ^{13}C -NMR-Spektren der Modellverbindung 17 (oben) und der Polymeren P1 (in der Mitte) und P3 (unten) mit markierten Signalen der quaternären aromatischen Kohlenstoffatomen.

Hinweise, dass die erwarteten Polymere tatsächlich vorliegen, konnten mit Hilfe NMR-spektroskopischen Messungen erhalten werden. Die ^1H -NMR-Spektren des unsubstitu-

ierten Polymers **P1** und der Modellverbindungen **16** und **17** erwiesen sich allerdings nur als eingeschränkt aussagekräftig, da sie im aromatischen Bereich bis auf das Signal eines Fluoren-Protons nur ein breites Multiplett aufwiesen. Durch Integration dieses Signals und der Signale der Alkoxyketten bei den Polymeren **P2** und **P3** wurde das jeweils erwartete Integralverhältnis gefunden. Im Vergleich zu dem unsubstituierten Polymer **P1** tritt im Falle der Polymere **P2** und **P3** ein zusätzliches Signal bei 6,8 ppm auf. Das Singulett entspricht den zwei Protonen der alkoxy-substituierten Phenylringe.

Aufschlussreicher waren die ^{13}C -NMR-Spektren, die einen hohen Grad struktureller Einheitlichkeit zeigen. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Polymere zeichnen sich durch alternierend wechselnde Repetiereinheiten aus. In den Spektren aller Polymere erkennt man aufgrund der hohen Molmassen keine zusätzliche Peaks, die von Endgruppen herrühren könnten. In Abb. 5.2 sind die ^{13}C -NMR-Spektren (aromatischer Bereich) der Polymere **P1**, **P3** und der Modellverbindung **17** dargestellt. Die markierten Peaks in der aromatischen Region des Spektrums konnten mit Hilfe von DEPT135 ^{13}C -NMR-Methode den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

In den Spektren aller Polymere beobachtet man neben Signalen für die aromatischen Kohlenstoffatome ein charakteristisches Signal für das sp^3 -Kohlenstoffatom des Fluorens bei ca. 65,5 ppm (hier nicht gezeigt). Bei den alkoxy-substituierten Polymeren **P2** und **P3** werden zusätzlich die Signale der Alkylgruppen im Bereich von 14 bis 31 ppm gefunden. Das Signal der Methylenoxy-Gruppe ist zu 70 ppm verschoben.

5.5 Polymere auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften *p*-Pentaphenylen

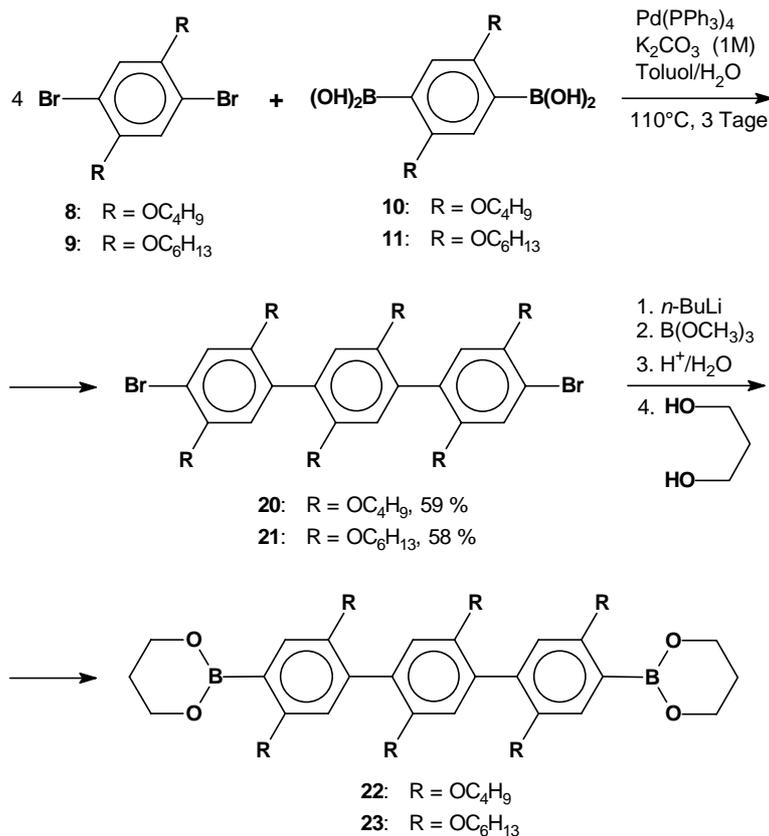
Wie in Kap. 5.2 beschrieben, bewirkt eine steigende Anzahl der Phenylringe im Chromophorteil der Kette eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der resultierenden Polymere. Die Konjugationslänge des Chromophorteils der Polymerkette ist bei Polymeren auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften *p*-Pentaphenylen vergrößert. Durch Substitution der Chromophorkette mit unterschiedlicher Anzahl von Alkoxyseitenketten sollten die elektronischen Eigenschaften beeinflusst und die Verarbeitbarkeit der Polymere verbessert werden. Da die zur Verknüpfung der konjugierten Segmente vorliegende Diphenylfluoreneinheit mit ihren zwei durch ein sp^3 -Kohlenstoffatom verknüpften Phenylringen zur effektiven Konjugationslänge beiträgt, führt eine Reaktion von 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren

Da bei der Synthese zwei Monomere vorliegen, die jeweils zwei der zu verknüpfenden Funktionalitäten besitzen, musste ein vierfacher Überschuss an **3** eingesetzt werden, damit eine ausbeutelimittierende AA/BB-Polykondensation an Bedeutung verliert (siehe Gl. 2.4). Der Überschuss an *p*-Dibrombenzol **3** konnte nach der Synthese säulenchromatographisch zurückgewonnen werden. Neben geringen Mengen von polymerem Nebenprodukt wurde die Bildung von weiteren Nebenprodukten beobachtet. Vor allem entsteht ein bifunktionelles Biphenylderivat, das sowohl eine Brom- als auch eine Borsäuregruppe trägt und unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen weiter polymerisieren kann. Dies könnte auch Ursache für die geringere Ausbeute (60 %) im Vergleich zu den Modellverbindungen **16** und **17** (ca. 80 %) sein, bei denen monofunktionelle Borsäuren bei der Kupplungsreaktion eingesetzt wurden. Der Lithiumhalogenaustausch in Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit anschließender Reaktion mit Trimethylborat und Veresterung mit 1,3-Propandiol lieferte das gewünschte Produkt 1,3-Propandiol-Diester von 2',5'-Dihexyloxy-*p*-terphenyl-4,4''-bis(borsäure) **19** in einer Ausbeute von 43 % (bezogen auf die Diborsäure **11**). Das Endprodukt konnte nach Umkristallisieren aus Hexan in hoher Reinheit gewonnen werden.

5.5.2 Synthese von *p*-Terphenyl-Monomeren mit drei alkoxysubstituierten Phenylringen

Die Anknüpfung von flexiblen Seitenketten an das Polymerrückgrat erhöht die Löslichkeit und verbessert damit die Verarbeitbarkeit der sonst steifen Polymeren. Die gleichzeitige Anknüpfung der elektronenschiebenden Sauerstoffatome der Alkoxyketten sollte eine Zunahme der Elektronendichte in den konjugierten Segmenten der Polymerkette verursachen, und damit die elektronischen Eigenschaften der Polymere beeinflussen. Insbesondere ist im Zusammenhang mit der Variation der Anzahl von Seitenketten interessant, wie stark sich die Verdrehung der Chromophorkette auf die elektronische Eigenschaften der resultierenden Polymeren auswirkt. Auf Grund dieser Tatsachen sollte die Substitution mit Alkoxyketten auf alle drei Phenylringe des *p*-Terphenyl-Monomers erweitert werden.

Da sich der Syntheseweg zu Monomer **19** als erfolgreich gezeigt hatte (Kap. 5.5.1), wurde dieser auch für die Herstellung von *p*-Terphenyl-Monomeren mit drei alkoxysubstituierten Phenylringen geplant. Wie in Schema 5.14 dargestellt, wurden bei der Suzuki-Kupplungsreaktion die alkoxysubstituierten Dibromide **8** beziehungsweise **9** eingesetzt. Der Überschuss der Dibromide **8** bzw. **9** konnte nach der Synthese jeweils zurückgewonnen werden.



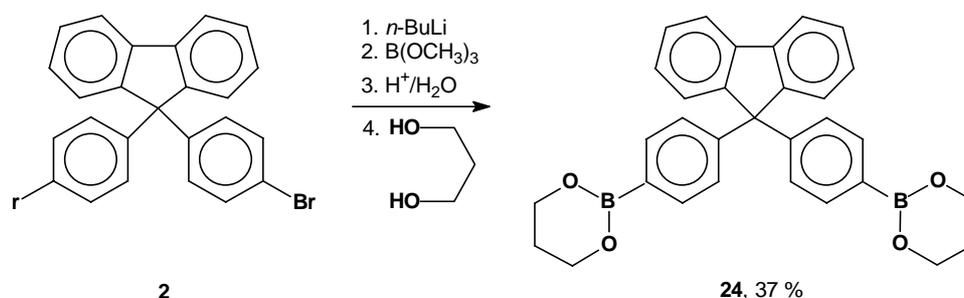
Schema 5.14 Synthese der *p*-Terphenyl-Monomere mit allen drei alkoxysubstituierten Phenylringen.

Nach der Säulenchromatographie mit Hexan/Toluol im Verhältnis 1:1 als Eluent und anschließendem Umkristallisieren aus Ethanol konnten die Dibromide 2,5,2',5',2'',5''-Hexabutoxy-4,4''-dibromo-*p*-terphenyl **20** (59 %) und 2,5,2',5',2'',5''-Hexahexyloxy-4,4''-dibromo-*p*-terphenyl **21** (58 %) in hohen Reinheitsgraden isoliert werden (die Ausbeuten sind in Bezug auf die Borsäuren **10** bzw. **11** gegeben). Die entsprechenden Diborsäureester **22** und **23** konnten zwar analog wie das Monomer **19** hergestellt werden, aber ihr Reinigungsprozess erwies sich wegen der erhöhten Löslichkeit dieser Verbindungen als kompliziert. Es gelang zwar ein Umkristallisieren aus Ethanol, das Lösemittel konnte jedoch auch nach Trocknen im Hochvakuum nicht restlos wieder entfernt werden. Die Ursache liegt vermutlich darin, dass die Diborsäureester als Lewis-Säuren eine weitere Molekül Alkohol unter Komplexbildung anlagern^[206]. Da keine andere Reinigungsmethode erfolgreich war, musste nach einem anderen Syntheseweg zu den gewünschten Polymeren gesucht werden.

5.5.3 Synthese des *p*-Diborsäureesters des 9,9-Diphenylfluorens

Ein Austausch der zu verknüpfenden Funktionalitäten (AA↔BB), der bereits in Kap. 5.3 vorgeschlagen und als Syntheseweg B (Schema 5.6) bezeichnet wurde, wäre eine naheliegende Alternative für die Synthese von polymeren Fluorenyliden-verknüpften *p*-Pentaphylen mit drei alkoxy-substituierten Phenylringen. Durch die Reaktion von brom-funktionalisierten Oligo(*p*-phenylen)en (hier könnten die Dibromide **20** und **21** verwendet werden) mit einem *p*-Diborsäureester des 9,9-Diphenylfluorenes könnte der Zugang zu den gewünschten Polymeren möglich sein.

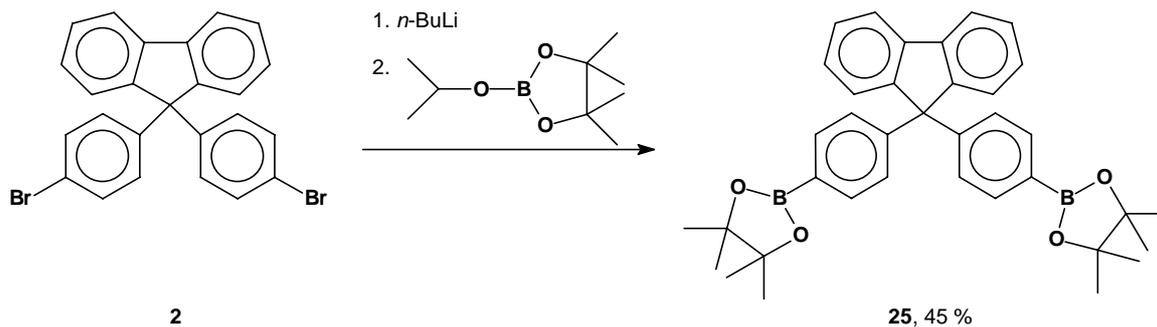
Analog zur Synthese der Diborsäureester **12**, **13** oder **19** sollte der 1,3-Propanediol-Diester des 9,9-Bis(4-phenyldiborsäure)fluorens **24** aus 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren **2** hergestellt werden (Schema 5.15).



Schema 5.15 Synthese von 1,3-Propanediol-Diester von 9,9-Bis(4-phenyldiborsäure)fluoren **24**.

Das Monomer **24** konnte zwar in einem ausreichenden Reinheitsgrad isoliert werden, wurde wegen seiner nur geringen Löslichkeit in THF und in Toluol aber nicht weiter für eine palladiumkatalysierte Polykondensationsreaktion mit dem Dibromid **20** oder **21** eingesetzt. Die verdünnten Reaktionsbedingungen würden eher zu Zyklisierungsreaktionen als zur Polymerbildung führen^[204].

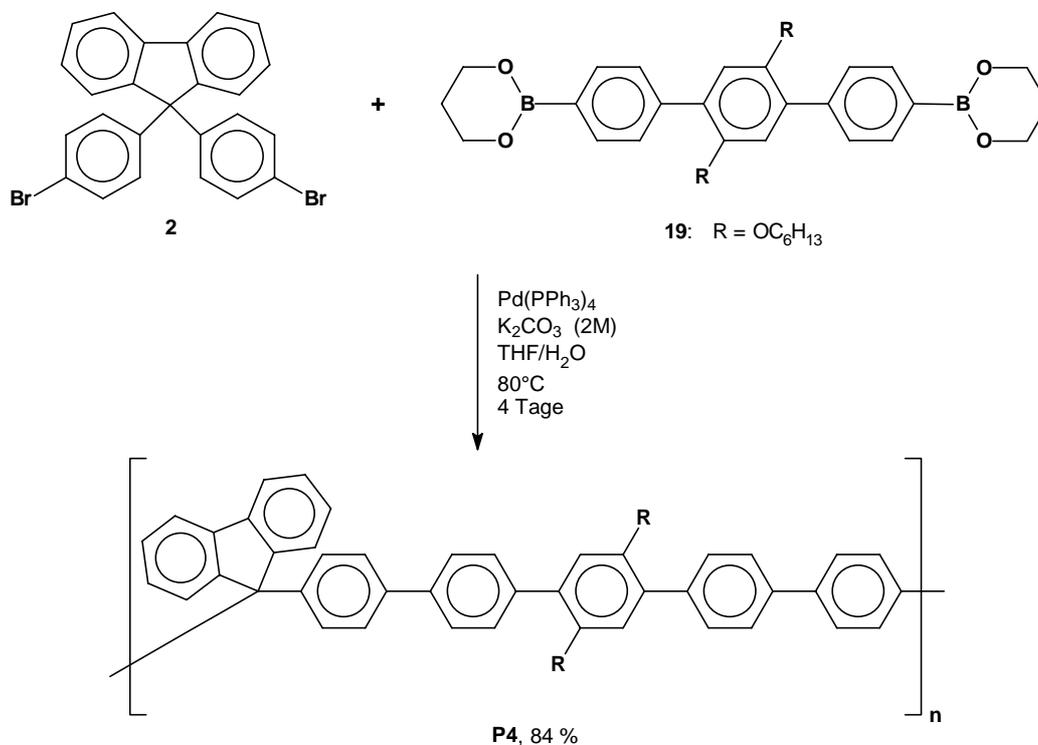
Zur Erhöhung der Löslichkeit des Diborsäureester von 9,9-Diphenylfluoren wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan bei der Umsetzung des Dibromides **2** zu dem entsprechenden Diborsäureester eingesetzt (Schema 5.16). Im ersten Schritt der Synthese wurde **2** mit *n*-Buthyllithium umgesetzt. Durch die nachfolgende Reaktion mit Dioxaborolan wurde der Diborsäureester **25** erhalten. Im Vergleich zur Synthese von **24** können hier zwei Stufen eingespart werden. Der Einsatz von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan führt zu einer deutlichen Erhöhung der Löslichkeit des Monomers und der Ausbeute.



Schema 5.16 Synthese von 9,9-Bis[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-fluoren 25.

5.5.4 Synthese der Polymere mit *p*-Pentaphenyl-Chromophoren

Für die Realisation der verschiedenen geplanten polymeren *p*-Pentaphenyle wurden gleiche Reaktionsbedingungen wie für die Herstellung der Polymere auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften *p*-Terphenylen gewählt. Wie zu erwarten (Kap. 5.4.4), zeigte sich THF als das beste Lösemittel für die Polykondensationsreaktion.

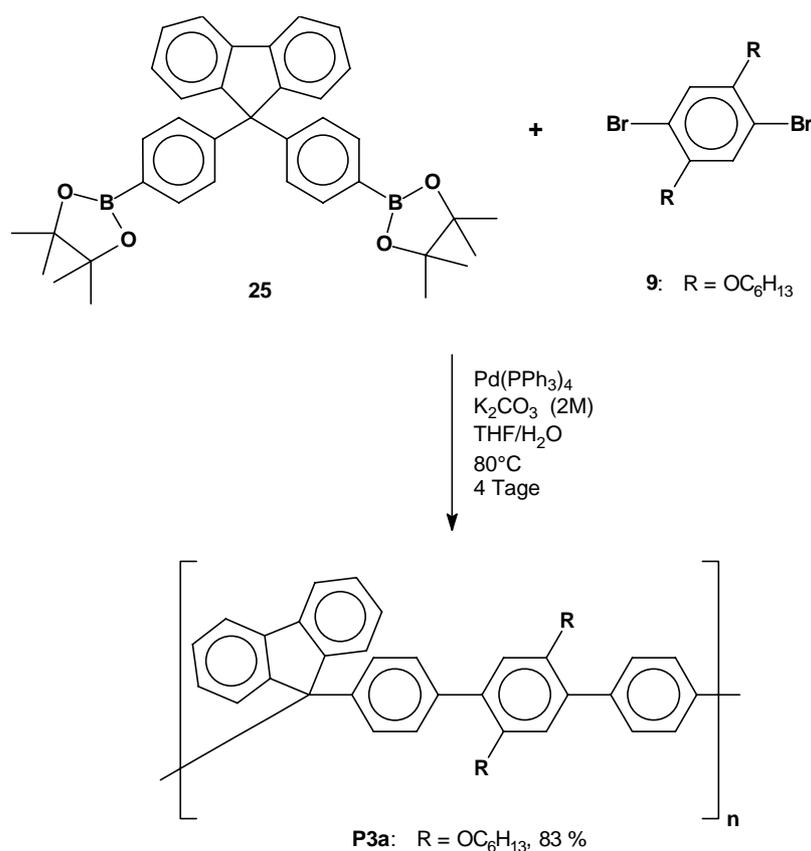


Schema 5.17 Durch palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung synthetisiertes Polymer P4 auf der Basis von fluorenyliden-verknüpften *p*-Pentaphenyle mit einem alkoxy-substituierten Phenylring.

Die Synthese von Polymer **P4**, das einen *p*-Pentaphenyl-Chromophor mit einem alkoxysubstituierten Phenylring enthält, ist in Schema 5.17 dargestellt. Die Monomere **2** und **19** wurden in einer Konzentration von je 0,1 mol/L eingesetzt.

Das Polymer **P4** fällt ähnlich wie **P1** während der Polymerisation aus der Reaktionsmischung aus. Im Gegensatz zu dem Polymer **P1** ist aber das Polymer **P4** in Chloroform vollständig löslich. Die Ausbeute beträgt in diesem Fall 84 %.

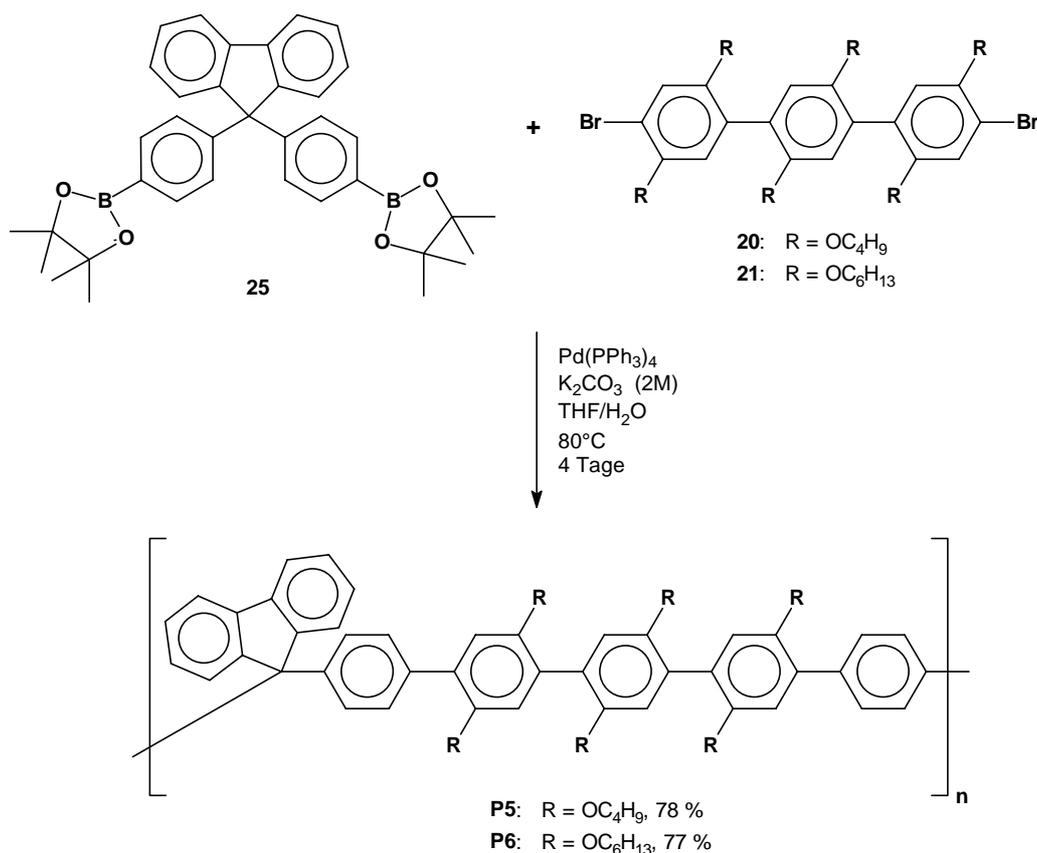
Insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache, dass es bei der Synthese von polymeren Fluorenyliden-verknüpften *p*-Pentaphenylen mit drei alkoxysubstituierten Phenylringen sinnvoll war einen anderen Syntheseweg zu verwenden, sollte der in Kap. 5.3 beschriebene Weg B auch für die bereits diskutierten Polymere erprobt werden. Daher wurde eine Modellreaktion unter der in Kap. 5.4.4 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Zunächst wurde als Modell das Polymer **P3** aus den Monomeren **9** und **25** (**P3a**) hergestellt und untersucht. In Schema 5.18 ist die Synthese des Polymers **P3a** dargestellt.



Schema 5.18 Modellsynthese von Polymer **P3a** aus 9,9-Bis[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)]fluoren **25** und 2,5-Hexyloxy-*p*-Dibromphenyl **9**.

Interessant in diesem Zusammenhang ist, ob der Austausch der zu verknüpfenden Funktionalitäten (Weg B statt Weg A in Schema 5.6) zu ähnlichen Ergebnissen führt.

Bei einer Monomerkonzentration von 0,1 mol/L wurde das Polymer **P3a** in 82-prozentiger Ausbeute erhalten. Die Untersuchungen mittels Gelpermeationschromatographie ($\overline{M}_n = 10\,100$, $\overline{M}_w = 18\,300$, $\overline{P}_n = 34$, PDI = 1,82) sowie auch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie legten nahe, dass das erhaltene Polymer **P3a** seinem Analogon **P3** entspricht.



Schema 5.19 Durch die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung hergestellte Polymere **P5** und **P6** mit drei alkoxy-substituierten Phenylringen in dem Pentaphenyl-Chromophor.

Die Synthese sollte leicht auf kompliziertere Polymere mit drei alkoxy-substituierten Phenylringen in dem *p*-Pentaphenyl-Chromophorteil der Kette übertragen werden können. Unter den in Kap. 5.4.4 beschriebenen Bedingungen, die sich für beide Synthesewege A und B (Schema 5.6) bewährt hatten, konnten durch die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung die neue Polymere **P5** und **P6** hergestellt werden (Schema 5.19). Beim Übergang vom Polymer **P4** zu den Polymeren **P5** und **P6** war eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit festzustellen. Während das Polymer **P4** aus dem Reaktionsgemisch ausfällt, blieben die

Polymere **P5** und **P6** in Lösung. Die Erhöhung der Anzahl der Alkoxyseitenketten im Chromophor hat somit einen positiven Effekt auf die Verarbeitbarkeit der resultierenden Polymere.

5.5.5 Charakterisierung der Polymeren

Die gute Löslichkeit der Polymere erlaubte ihre Charakterisierung durch GPC. Wie die Modellreaktion bestätigt hatte (Kap. 5.5.4), führt der Syntheseweg B zu Polykondensaten mit vergleichbaren Eigenschaften wie der Weg A. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der Molmassenbestimmung von den Polymeren **P4**, **P5** und **P6** angegeben. Die Polykondensate sind verhältnismäßig eng verteilt mit einem Polydispersitätsindex von PDI ~ 2. Es ist deutlich, dass mit der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung in Polykondensationsreaktionen hohe Molmassen darstellbar sind.

Tabelle 5.3 Ergebnisse der Molmassenbestimmung von P4, P5 und P6.

Polymer	\bar{M}_n^a g/mol	\bar{M}_w^a g/mol	\bar{P}_n^b	PDI ^a
P4	10200	24500	26	2,39
P5	20300	35500	41	1,75
P6	29300	54500	51	1,86

^a Bestimmt durch Gelpermeations-Chromatographie in Chloroform mit einem UV/VIS Detektor (254 nm) gegen Polystyrolstandards

^b Berechnet aus \bar{M}_n und bezogen auf die Anzahl der Grundbausteine pro Molekül (gerundet)

Mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie wurde die Struktur der Polymeren bestimmt. Die Polymere **P4-P6** sind im Vergleich zu **P1-P3** von komplizierterer Struktur, was zur Folge hat, dass auch die NMR-Spektren komplizierter werden. Durch die große Anzahl verschiedener, teilweise sehr ähnlicher aromatischer Systeme kommt es zu starken Signalüberlappungen. Eine eindeutige Signalzuordnung ist also sehr schwierig. Allerdings sind in den Spektren charakteristische Signale zu finden, die den erwarteten Strukturen entsprechen. Wie schon bei den Polymeren **P1-P3** beschrieben wurde, können auch hier in ¹H-NMR-Spektren das Signal eines Fluoren-Prottons bei 7,7 ppm und die Signale der Alkoxyketten mit erwartetem Integralverhältnis gefunden werden.

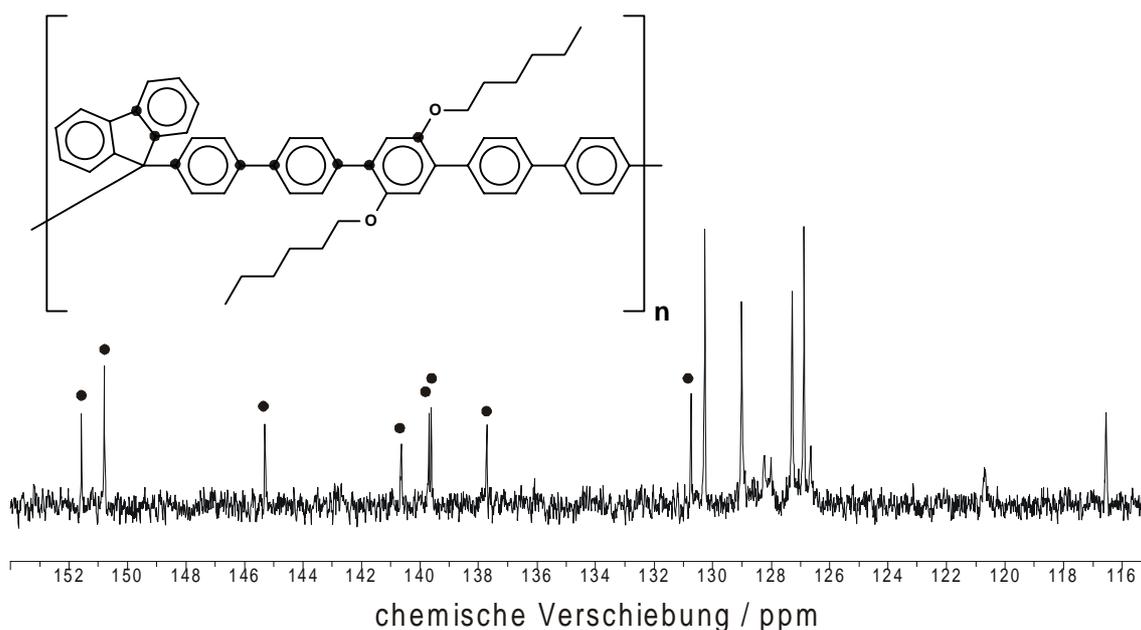


Abb. 5.3 Aromatischer Bereich des ¹³C-NMR-Spektrum des Polymers P4 mit markierten Signalen der quartären aromatischen Kohlenstoffatome.

In keinem der ¹³C-NMR-Spektren wird die erwartete Anzahl von Kohlenstoffatomen beobachtet, was darauf zurückzuführen sein dürfte, dass Signale verschiedener Kohlenstoffatome zufällig übereinander liegen. In den ¹³C-Spektren beobachtet man neben Signalen für die aromatischen Kohlenstoffatome das charakteristische Signal für das sp³-Kohlenstoffatom des Fluorens bei ca. 65,5 ppm. Die Signale der Alkylgruppen werden im Bereich von 14 bis 31 ppm gefunden. Die Peaks, die von den Methylenoxy-Gruppen herrühren, sind bei 70 ppm zu beobachten. Wie aus Abb. 5.3 für **P4** ersichtlich, ist auch hier bei höchstem Feld eine passende Anzahl der Peaks von quartären C-Atomen zu finden (vgl. Abb. 5.2).

5.6 Eigenschaften der Polymere

5.6.1 Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der polymeren fluorenylidene-verknüpften Oligo(*p*-phenylene) **P1-P6** wurde mit Hilfe von DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Bei keinem der Polymere konnte ein

Schmelzpunkt gefunden werden; es handelt sich also um vollständig amorphe Materialien. Mit Werten zwischen 120 °C und 290 °C werden für die Polymere relativ hohe bis sehr hohe Glasübergangstemperaturen (T_g) erreicht. Oberhalb der Glasübergangstemperatur setzt die Bewegung von Kettensegmenten ein^[207]. Vergleicht man die Polymere, so erkennt man, dass für die alkoxysubstituierten Polymere generell niedrigere Glasübergangstemperaturen gefunden werden als für **P1** mit seinem sehr steifen Rückgrat, wie es auch zu erwarten wäre. Die Polymere mit kürzeren Butoxy-Seitenketten zeigen höheren T_g -Werte als die hexyloxy-substituierten Polymere (siehe Tabelle 5.2).

Tabelle 5.4 Ergebnisse der Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der polymeren Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylene) durch DSC.

Polymer	$T_g / ^\circ\text{C}$
P1	289 ^a
P2	210 ^a
P3	150 ^a
P4	184 ^a
P5	128 ^b
P6	122 ^b

^a Heizgeschwindigkeit: 20 K/min

^b Heizgeschwindigkeit: 30 K/min

Der Einfluss der an das Polymerrückgrat gebundenen Alkoxygruppen ist im Falle der Polymere **P5** und **P6** (die Glastemperaturen liegen unter 130 °C) viel deutlicher als für das Polymer **P4**, bei dem jede Wiederholungseinheit nur ein hexyloxy-substituiertes Phenylring trägt und das einen T_g von 184 °C besitzt. Die Substitution von drei Phenylringe im Pentaphenyl-Chromophor erhöht also wesentlich die Beweglichkeit der Polymerkette. Die Anzahl der Phenylringe im Chromophor hat auch einen bedeutenden Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen der resultierenden Polymere. Vergleicht man die Polymere **P3** und **P4** so erkennt man, dass mit steigender Anzahl der Phenylringe in der Wiederholungseinheit auch die Glastemperatur des Polymers steigt.

In allen Fällen sind die Glasübergangstemperaturen für die Anwendung der Polymeren in PLEDs ausreichend hoch.

5.6.2 Optische Eigenschaften

Von zentraler Bedeutung für Anwendungen in OLEDs sind Absorptions- und Emissionseigenschaften im UV/VIS-Bereich der in der Diode eingebauten Materialien. Eine Eigenabsorption des Lichtes, das in der organischen LED entsteht, würde die Diodenhelligkeit drastisch herabsetzen und die Aufheizung der Diode sowie Photodegradationsmechanismen fördern^[208, 209]. Das Absorptionsspektrum kann außerdem zur Abschätzung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO eines Materials dienen^[210].

Bei den hier synthetisierten Polymeren ist insbesondere von Interesse, ob und wie sich die strukturellen Unterschiede bei den elektronischen Eigenschaften auswirken. Wie in Kap. 5.1 und 5.2 erwähnt, wurden folgende Punkte bei der Realisation des Konzeptes ins Betracht gezogen:

- Segmentierung der Polymerkette durch den Einbau vom sp^3 -Kohlenstoffatom der Fluoreneinheit
- Anzahl der *para*-verknüpften Phenylringe
- Anknüpfung von verschieden langen und flexiblen löslichkeitsfördernden Seitenketten am Polymerrückgrat
- Substitution der Hauptkette mit elektronenschiebenden Gruppen

Die oben beschriebenen strukturellen Variationen sollten auf die optischen Eigenschaften der Polymeren einen bedeutenden Einfluss haben. Zum Vergleich der Eigenschaften von Polymeren und von den diesen zu Grunde liegenden Verbindungen wurden die Modellverbindungen **16** und **17** synthetisiert. Das einzige der sechs Polymere, für das der entsprechende Grundkörper vorlag, war **P1**. 9,9-Bis(*p*-terphenyl)fluoren **17**, in dem zwei *p*-Terphenyl-Einheiten durch die Fluoren-Brücke verknüpft sind, stellt ein niedermolekulares Analogon zu dem Polymer **P1** dar. Bi- und *p*-Terphenyl, die kommerziell erhältlich sind, wurden auch als Modellverbindungen bei der Charakterisierung der optischen Eigenschaften verwendet. Das *p*-Terphenyl repräsentiert den Chromophorteil des Polymers **P1**. Der Vergleich mit den Modellverbindungen ermöglicht es festzustellen, ob die Verknüpfung zu Ketten über das sp^3 -Kohlenstoffatom zu einer elektronischen Veränderung führt.

Die optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Polymere sowie der Modellverbindungen wurden mittels UV/VIS-Spektroskopie in Methylendichlorid charakterisiert. In Abb. 5.4 sind die Absorptionsspektren der Modellverbindungen **16** und **17** gezeigt. Die Spektren von Bi- und *p*-Terphenyl sind zum Vergleich ebenfalls abgebildet.

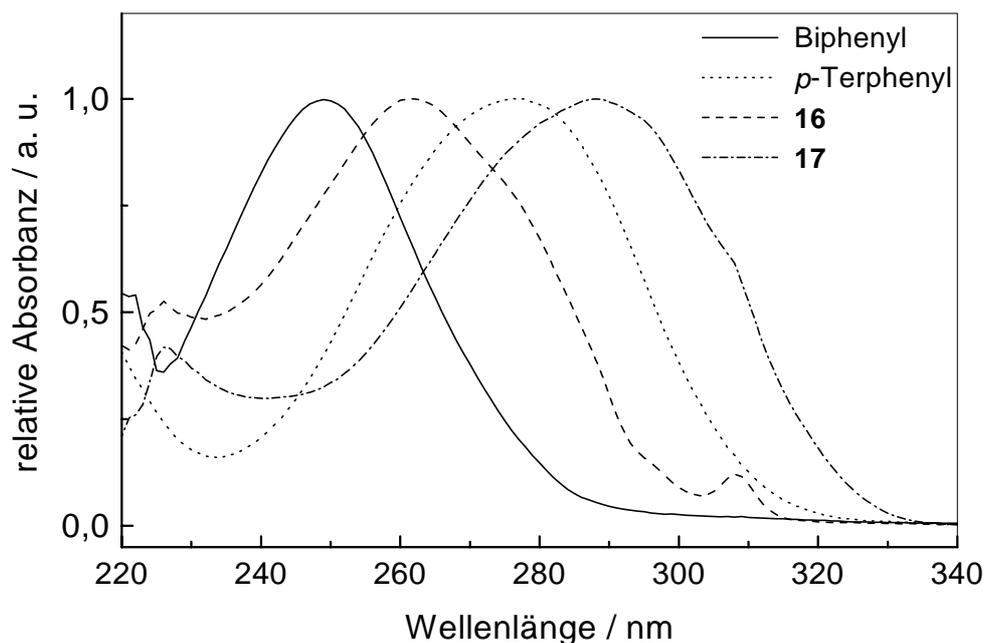


Abb. 5.4 Vergleich der UV/VIS-Spektren von Modellverbindungen **16** und **17** mit denen von Bi- und *p*-Terphenyl in CH₂Cl₂ (20 °C). Die Spektren sind auf das intensivste Signal normiert.

Die beiden Absorptionsspektren der Modellverbindungen **16** und **17** sind ähnlich und die Absorptionsmaxima liegen bei 262 nm für **16** und 288 nm für **17**. Man erkennt außerdem deutlich jeweils eine Absorptionsschulter der Diphenylfluoreneinheit bei 308 nm und eine zusätzliche Bande bei 226 nm, die in den Spektren von Bi- und *p*-Terphenyl nicht vorhanden sind. Die Bande bei 226 nm konnte in Chloroform nicht gefunden werden. Beim Vergleich der Absorptionsspektren von **16** und **17** mit den Spektren von Bi- und *p*-Terphenyl fällt allerdings auf, dass im Falle der Fluorenylidene-verknüpften Modellverbindungen eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima um etwa 10 nm zu beobachten ist. Die Ursache für diese Verschiebung kann eine Vergrößerung des konjugierten π -Systems sein, die durch Homokonjugation entstehen könnte^[204, 211]. Im Falle einer Homokonjugation kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den π -Orbitalen der einander facial gegenüberstehenden Phenylringen am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom^[211]. Als Beweis für Homokonjugation wird eine Bande bei 228 nm im UV/VIS-Spektrum (Methanol Lösung) angegeben^[204, 211]. Da jedoch bei Methylendichlorid eine Absorption im Bereich von 230 bis 250 nm beobachtet wird²¹², ist hier eine eventuelle Homokonjugationsbande nicht mit absoluter Sicherheit nachweisbar.

Vergleicht man das Polymer **P1** mit den Modellverbindungen, so sind die Absorptionsspektren sehr ähnlich; das Absorptionsmaximum liegt jeweils bei 297 nm. Zwei Schultern bei 226 und 308 nm sind im Spektrum zu sehen. Man erkennt zwar keine Veränderung der Form des Spektrums, eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um weitere 9 nm im Vergleich zur Modellverbindung **17** ist aber festzustellen. Dies bedeutet, dass die Konjugationslänge im Polymer vergrößert wird. Möglicherweise ist das ein Indiz für die Auswirkung der Homokonjugation der durch das sp^3 -Kohlenstoffatom verknüpften Phenylringe zweier in der Polymerkette benachbarten, über einen Phenylring verknüpften Diphenylfluoreneinheit. Wie aus Abb. 5.5 ersichtlich, sind die Absorptionsmaxima unabhängig von Polymerisationsgrad. Damit ist es ausgeschlossen, dass die während der Polymerisation zufällig entstehenden Defekte im Polymerrückgrat die effektive Konjugationslänge des resultierenden Polymers beeinflussen könnten.

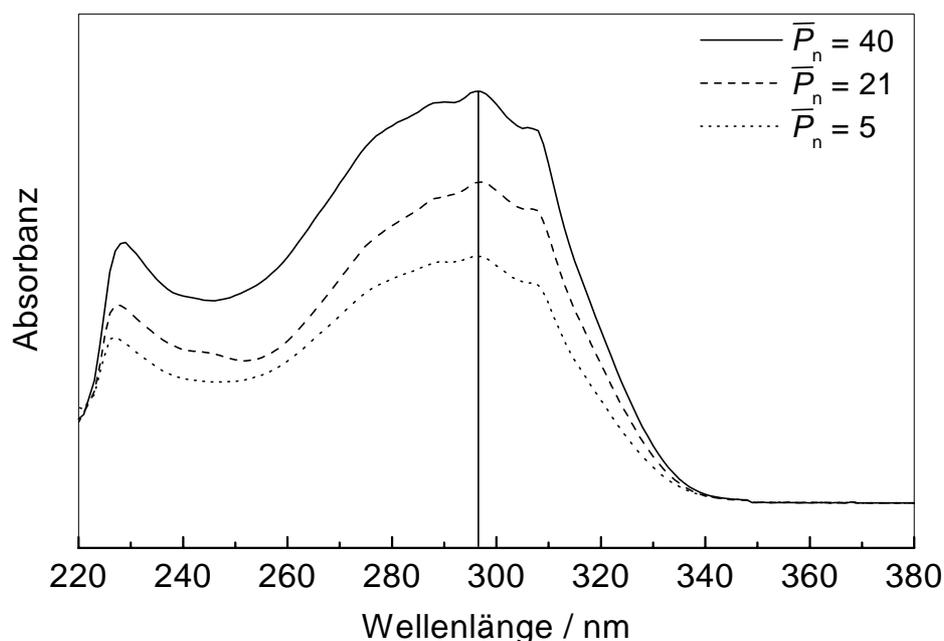


Abb. 5.5 Die UV/VIS-Spektren von P1 in CH_2Cl_2 (20 °C). Der Vergleich von Polymeren mit verschiedenen Polymerisationsgraden ist angegeben. Die Intensitätsunterschiede sind durch die Messung bei unterschiedlichen Konzentrationen zu erklären, wegen der Übersichtlichkeit wurde nicht normiert.

Die Änderung der relativen Intensitäten ist durch die Messung bei unterschiedlichen Konzentrationen zu erklären.

Das oben Gesagte bedeutet, dass die in die Polymerkette eingebaute PPP-Segmente (hier *p*-Terphenyl) nicht vollständig über das sp^3 -Kohlenstoffatom der Fluoreneinheit elektronisch

entkoppelt sind. Durch den Einbau von *p*-Terphenyl in die Kette wird das Absorptionsmaximum im Endeffekt um 17 nm bathochrom verschoben und die effektive Konjugationslänge damit definiert. Das *p*-Terphenyl-Chromophor bestimmt also nicht die Farbe des emittierten Lichtes. Die Lage des Maximums entspricht ungefähr dem des isolierten *p*-Tetraphenyls mit dem Absorptionsmaximum bei 300 nm (vgl. Tabelle 5.1).

Ähnliche Schlussfolgerung wie in Kap. 4.2 können auch hier gezogen werden. Die Fluoreneinheit stellt eine effiziente Brücke zur elektronischen Entkopplung von Oligo(*p*-phenylen)en dar. Ihr Einbau in die Polymerkette stellt sicher, dass die resultierenden Polymere eine definierte Konjugationslänge unabhängig vom Polymerisationsgrad aufweisen.

Bei den Absorptionsspektren der alkoxysubstituierten Polymeren **P2-P6** sind gegenüber dem zu Grunde liegenden Polymer **P1** mehrere Unterschiede zu erwarten. Dabei steht die Frage im Vordergrund, wie sich die Anknüpfung von elektronenschiebenden Alkoxy-Ketten an die Chromophor-Segmente auf die optischen Eigenschaften der Polymeren auswirkt. Die Erhöhung der Elektronendichte und die Verdrehung der Chromophor-Kette stellen zwei Phänomene dar, die dabei eine entscheidende Rolle spielen könnten.

Stellvertretend für das Absorptionsverhalten der alkoxysubstituierten Polymere auf der Basis von Fluorenylidene-*p*-Terphenyle **P2** und **P3** ist in Abb. 5.6 das UV/VIS-Spektrum des Polymers **P3** dargestellt. Die Form des Spektrums ist in diesem Fall komplizierter. Wie im Spektrum von **P1** sind auch hier Schultern bei 226 und 308 nm zu erkennen. Im Gegensatz zum unsubstituierten Polymer **P1**, das ein Maximum im UV/VIS-Absorptionsspektrum aufweist, besitzen die Alkoxyderivate **P2** und **P3** lediglich ein Nebenmaximum bei höherer Energie. Der Vergleich von Polymeren mit verschiedenen Kettenlängen zeigt, dass ähnlich wie im Falle des Polymers **P1** (siehe oben) die Konjugationslänge unabhängig vom Polymerisationsgrad ist.

Das Absorptionsmaximum liegt bei 329 nm und ist im Vergleich zum Polymer **P1** um 32 nm rotverschoben. Die Werte der Absorptionsmaxima sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Die Anknüpfung von elektronenschiebenden Sauerstoffatomen der Alkoxy-Gruppen scheint einen entscheidenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften zu haben.

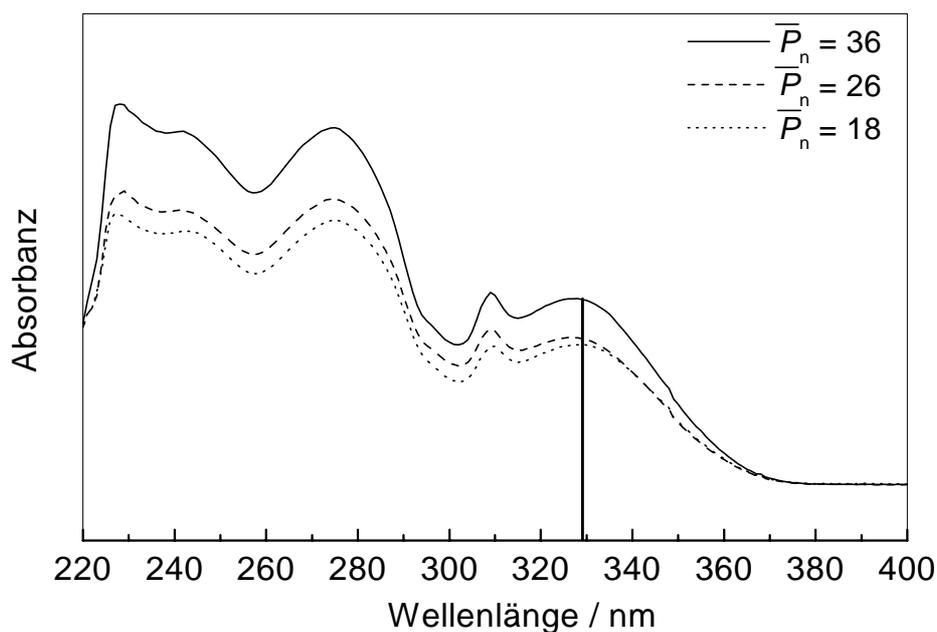


Abb. 5.6 Die UV/VIS-Spektren von **P3** in CH_2Cl_2 (20 °C). Der Vergleich von Polymeren mit verschiedenen Polymerisationsgraden ist angegeben. Die Intensitätsunterschiede sind durch die Messung bei unterschiedlichen Konzentrationen zu erklären; wegen der Übersichtlichkeit wurde nicht normiert.

Das nicht gezeigte UV/VIS-Spektrum von **P2** ist von dem Spektrum des Polymers **P3** praktisch ununterscheidbar. Das Absorptionsmaximum liegt bei gleicher Wellenlänge wie für **P3**. Dies weist darauf hin, dass die Länge der Alkoxy-Seitenketten keinen nennenswerten Einfluss auf die relative Absorptionseigenschaften der Polymeren hat.

Die Verlängerung der Chromophor-Kette sollte eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums verursachen (vgl. Tabelle 4.1). Das Absorptionsmaximum des auf *p*-Pentaphenyl basierenden Polymers **P4** mit einem alkoxy-substituierten Phenylring liegt, wie erwartet, bei der höheren Wellenlänge von 334 nm. Im Vergleich zu seinem *p*-Terphenyl-Analogen **P3** ist es um 5 nm bathochrom verschoben. Die Form des Spektrums weicht von den Formen der Spektren der Polymere **P2** und **P3** nur geringfügig ab (Abb. 5.7). Mit der Lage dieses Maximums wurde hier also die gleiche Konjugationslänge wie für unsubstituiertes PPP ($\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$)^[199] erreicht, jedoch durch einen kontrollierbaren Weg. Im Gegensatz zum unsubstituierten PPP ist das in dieser Arbeit synthetisierte Polymer **P4** gut verarbeitbar und stellt also eine gute Alternative zur Herstellung eines auf PPP basierenden blauemittierenden Polymers dar.

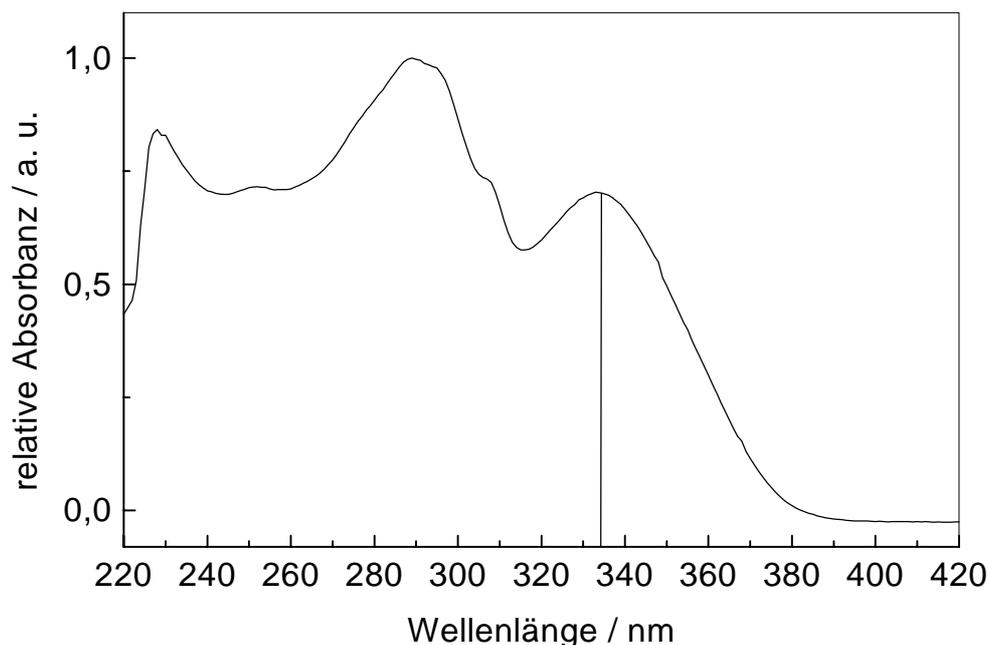


Abb. 5.7 Das UV/VIS-Spektrum des Polymers **P4** in CH_2Cl_2 (20 °C). Das Spektrum ist auf das intensivste Signal normiert.

Die Frage, wie stark sich die Verdrehung der Chromophor-Kette aufgrund ihrer Substitution mit flexiblen Seitenketten auf die optischen Eigenschaften der Polymeren **P2-P4** auswirkt, ist nur schwer zu beantworten. Es ist festzustellen, dass der Effekt der Erhöhung der Elektronendichte größer ist als der Effekt der Verdrehung des Chromophor-Segments.

Durch den variierten Syntheseweg konnten Polymere hergestellt werden, die in ihrem *p*-Pentaphenyl-Chromophor drei Phenylringe mit Alkoxy-Seitenketten tragen. Verglichen mit dem Polymer **P4** konnte die Löslichkeit und die Verarbeitbarkeit der Polymeren **P5** und **P6** aufgrund der bereits erwähnten Substitution verbessert werden. Es stellt sich allerdings die Frage, wie die zusätzliche Substitution die optischen Eigenschaften beeinflusst.

In Abb. 5.8 sind die UV/VIS-Absorptionsspektren der Polymeren **P5** und **P6** gezeigt. Man erkennt zwar eine Veränderung der Form der beiden Spektren verglichen mit **P4**, eine Verschiebung der Absorptionsmaxima ist aber nicht festzustellen. Zur Diskussion der erhaltenen Resultate müssen zwei Punkte beachtet werden: zum einen wirken sich die zusätzlichen Substituenten dadurch nachteilig aus, dass sie die substituierten Phenylringe erheblich aus der Ebene herausdrehen, und sich somit die Wechselwirkung der aromatischen π -Elektronensysteme drastisch verringert. Als Folge dieser Verdrehung ist eine ungewollte Blauverschiebung zu erwarten. Andererseits verursacht die Anknüpfung der elektronen-

schiebenden Sauerstoffatome der Alkoxyketten die Zunahme der Elektronendichte in den konjugierten Segmenten der Polymerkette. Die Folgeerscheinung dieses Phänomens ist die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Aufgrund dessen bleibt das Absorptionsmaximum der Polymere **P5** und **P6** im Vergleich zum Polymer **P4** praktisch unverändert. Dies zeigt, dass eine dem Polymer **P4** gleiche Konjugationslänge erreicht wurde. Für den Einfluss der Länge der Seitenketten auf die optischen Eigenschaften gilt das oben für **P2** und **P3** Gesagte. Die Absorptionsmaxima sind vom Polymerisationsgrad jeweils unabhängig.

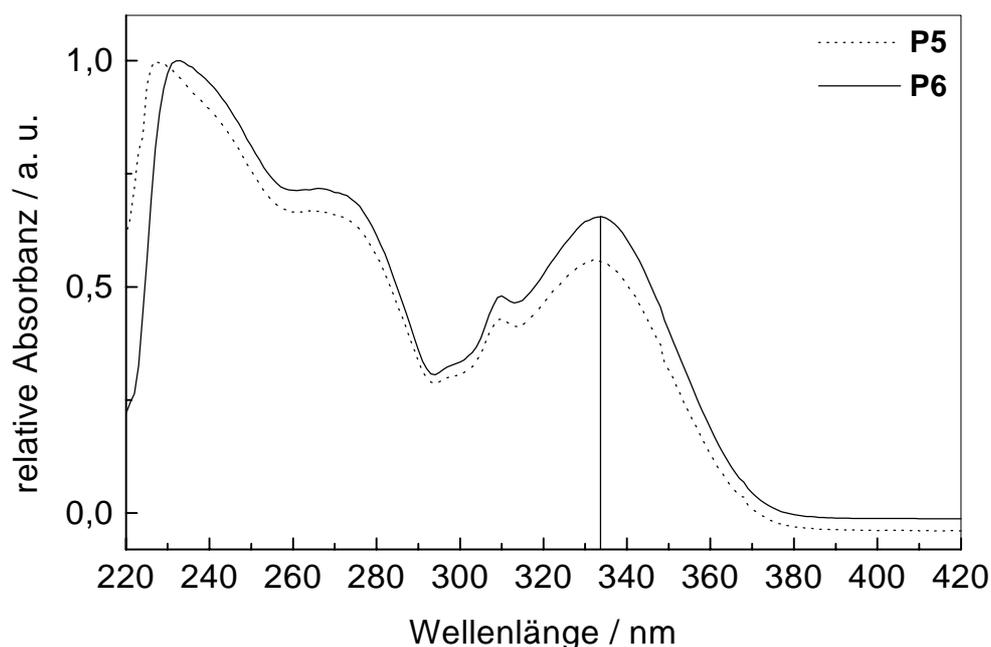


Abb. 5.8 Die UV/VIS-Spektren von den Polymeren **P5** und **P6** in CH_2Cl_2 ($20\text{ }^\circ\text{C}$). Die Spektren sind auf das intensivste Signal normiert.

Wie im Fall der Modellsubstanzen sowie auch der Polymere **P1-P4** kann über das Vorliegen von Homokonjugation (Bande bei 228 nm) keine sichere Aussage getroffen werden, da Methylendichlorid eine Absorption im Bereich ($230\text{-}250\text{ nm}$) aufweist.

Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie können relativ präzise Aussagen über das Emissionsmaximum im Elektrolumineszenzspektrum gemacht werden. Bei der Photolumineszenz ist meist derselbe angeregte Singulettzustand für die Emission verantwortlich wie bei der Elektrolumineszenz, weshalb sich Elektrolumineszenz- und Fluoreszenzspektren einer Verbindung häufig einander stark ähneln.

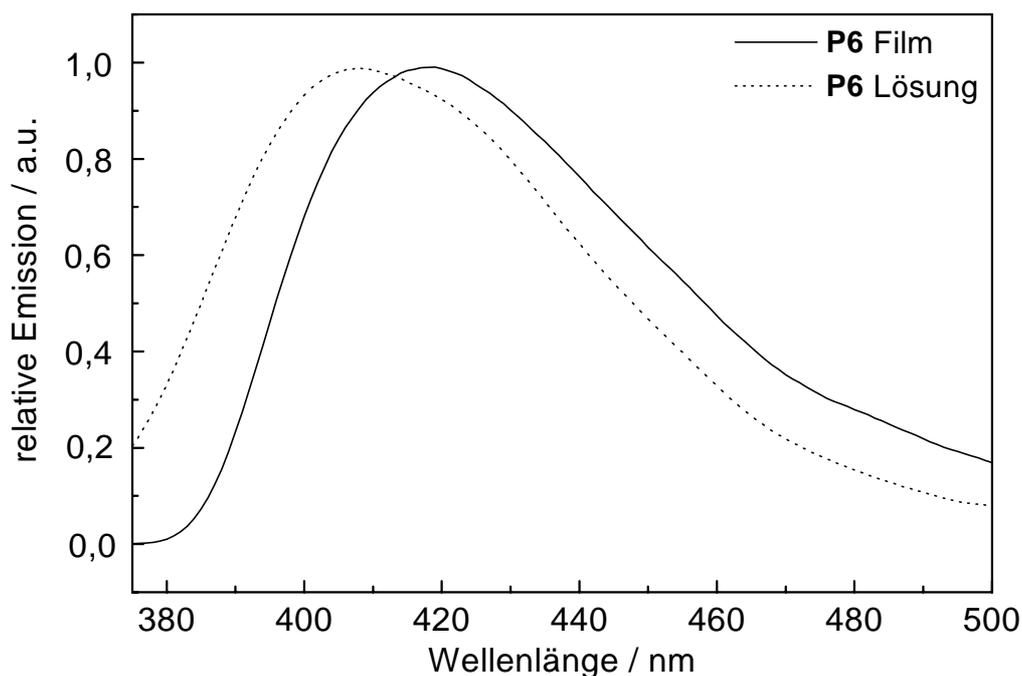


Abb. 5.9 Fluoreszenzspektren des Polymers **P6** gemessen im Film mit einer Dicke von ca. 50 nm auf einem ITO-beschichteten Glaträger und in einer Lösung von Chlorbenzol.

Stellvertretend für das Emissionsverhalten der in dieser Arbeit hergestellten Polymere sind in Abb. 5.9 die Fluoreszenzspektren des Polymers **P6** gezeigt. Die nicht gezeigten Fluoreszenzspektren des Polymers **P5** sind von den Spektren vom Polymer **P6** praktisch ununterscheidbar. Die Spektren wurden in Kooperation mit Herrn C. D. Müller aus der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. K. Meerholz am Institut für Physikalische Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München gemessen. Die Messungen wurden jeweils in Lösung sowie auch an Filmen durchgeführt. Bei der Herstellung von Filmen wurde das Polymer zunächst in Chlorbenzol gelöst und dann auf einen ITO-beschichteten Glaträger durch Aufschleudern mit einer Dicke von etwa 50 nm aufgebracht.

Das Emissionsmaximum der Fluoreszenz des Polymers **P6** liegt bei 418 nm (Abb. 5.9). Wie erwartet, liegt das in der Lösung gemessene Emissionsmaximum verglichen mit dem, das von dem Film aufgenommen wurde, um 10 nm blauverschoben. Im UV/VIS-Absorptionsspektrum liegt das Maximum bei 334 nm. Da sich die Banden des Fluoreszenz- und des Absorptionsspektrums nicht überschneiden, bieten die Polymere **P5** und **P6** die Grundvoraussetzungen für einen erfolgreichen Einsatz als emittierende Polymere in PLEDs.

Die UV/VIS-Untersuchungen haben bestätigt, dass das in dieser Arbeit verfolgte Konzept zu Polymeren führt, die im Gegensatz zu vollkonjugierten Polymeren unabhängig vom Polymerisationsgrad eine definierte und kontrollierbare Konjugationslänge haben. Durch die Wahl der Länge der Chromophor-Segmente und der Anzahl der alkoxy-substituierten Phenylringe sind die optischen Eigenschaften der polymeren Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylene) gut einstellbar.

Die Absorptionsmaxima der Modellsubstanzen und aller Polymeren **P1-P6** sind in Tabelle 5.5 abschließend zusammengefasst.

Tabelle 5.5 Zusammenfassung der Absorptionsmaxima der Modellverbindungen 16, 17 und der polymeren Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylene) P1-P6.

Verbindung	λ_{\max} / nm
16	262
17	288
P1	297
P2	329
P3	329
P4	334
P5	334, 408 ^a , 418 ^b
P6	334, 408 ^a , 418 ^b

^a das Emissionsmaximum gemessen in Lösung

^b das Emissionsmaximum gemessen in Film

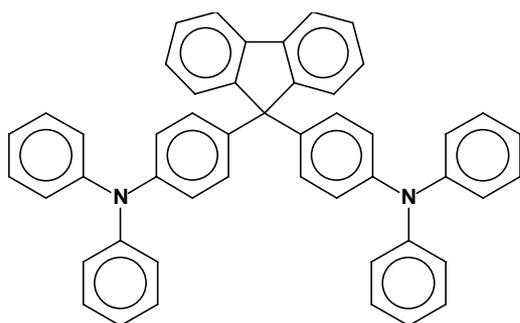
Auf Grund der Ergebnisse der Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften erschienen die Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylene) gut für den Einsatz als Emittermaterialien geeignet. Diese Eignung soll durch den Einbau in OLEDs getestet werden. Der Aufbau und die Erprobung der OLED wird in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. K. Meerholz am Institut für Physikalische Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München durchgeführt. Die Messungen sind noch nicht abgeschlossen.

6 Zusammenfassung

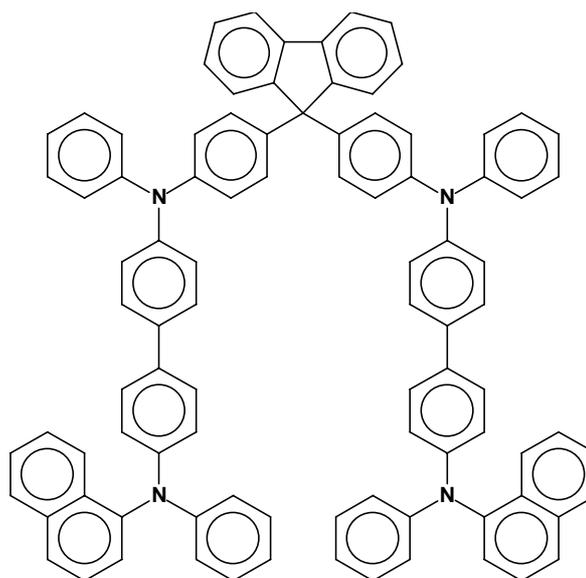
Ziel dieser Arbeit war es, neue Polymere für PLEDs auf der Basis von Poly(*p*-phenylen) zu entwickeln, die eine definierte, von der Kettenlänge unabhängige Konjugationslänge haben und Licht im blauen Spektralbereich emittieren. Zur Realisation dieses Konzeptes sollten konjugierte Oligo(*p*-Phenylen)e mit definierter Länge und Struktur durch das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom von Diphenylfluoren verknüpft und gleichzeitig elektronisch entkoppelt werden.

Die Arbeit befasste sich zunächst mit der Untersuchung einer neuen Verbindungsklasse von Lochleitern, die auf Fluorenyliden-verknüpften Triarylaminen basieren. Anhand der Charakterisierung ihrer elektronischen und Redox Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie, EPR- und UV/VIS-Spektroskopie sollte die elektronische Entkopplung über das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom von Diphenylfluoren überprüft werden. Daran anschließend standen Synthese und Charakterisierung polymerer Fluorenyliden-verknüpfter Oligo(*p*-phenylen)e im Vordergrund.

Von den elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Modellverbindungen *N,N,N',N'*-Tetraphenylbenzidin TPB (**1**), *N,N'*-di-(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin α -NPD (**2**) sowie Triphenylamin TPA (**3**) wurde auf die der neuen Fluorenyliden-verknüpften Triarylamine F-TPA (**4**) und F-1 α NPD (**5**) geschlossen.



4 (F-TPA)



5 (F-1 α NPD)

Aus dem Halbwellenpotential der ersten Oxidation wurde für F-1 α NPD **5** eine HOMO-Energie $E_{\text{HOMO}} = -5,09$ eV bestimmt. Übereinstimmend mit dem bei der Verbindung **5** gefundenen hohen Reversibilitätsgrad, wurde auch bei den *in situ* EPR-elektrochemischen Messungen das Spektrum eines stabilen Radikal-Kations beobachtet. Die Reversibilität der Oxidationsprozessen in Lösung deutet bei der neuen Verbindung F-1 α NPD **5** darauf hin, dass diese Substanz ebenso in Festfilmen stabil bleibt, und somit gute Voraussetzungen als Material für Lochtransportschichten in LED-Technologien besitzt.

Im Gegensatz zu F-1 α NPD **5** weist F-TPA **4** kein reversibles Redoxverhalten auf. Ebenso wie bei dem ihm zu Grunde liegenden Triphenylamin gehen seine Radikalkationen Folgereaktionen ein, wobei durch Dimerisierung Derivate von *N,N,N',N'*-Tetraarylbenzidin entstehen. Wegen der Verknüpfung zweier Triphenylamingruppen über das Fluoren sollte bei den Folgereaktionen ein Polymer entstehen.

Als Ergebnis der Untersuchungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Fluorenyliden-verknüpften Triarylamine ist festzuhalten, dass sich die Fluorenyliden-verknüpften Tetraarylbenzidine wie zwei voneinander unabhängige Tetraarylbenzidineinheiten verhalten. Das Konzept, nach dem die Verknüpfung von Tetraarylbenzidinen über Fluoren Materialien mit unveränderten elektronischen Eigenschaften ergeben sollte, wurde somit voll bestätigt. Es wurde festgestellt, dass die Fluoren-Einheit eine effiziente Brücke zur elektronischen Entkopplung darstellt und vielversprechend für das Konzept der Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylene) ist.

Ziel der weiteren Arbeit war die Synthese neuer Polymere auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften Chromophoren, die im Gegensatz zu herkömmlichen vollkonjugierten Polymeren eine definierte Konjugationslänge aufweisen. Zur elektronischen Entkopplung der Chromophoren war wiederum der Einsatz der Fluoreneinheit als nicht- π -konjugierte Brücke geplant. Als konjugierter Teil der Polymerkette wurden verschiedene Oligo(*p*-phenylene) ausgewählt, die erwünschte elektronische Eigenschaften besitzen. Durch die Variation der Anzahl der aromatischen Ringe in der Chromophorkette und der Substituenten sollten die elektronischen Eigenschaften der resultierenden Polymeren, vor allem die Farbe des emittierten Lichts beeinflusst werden.

Außer der Segmentierung der Polymerkette durch den Einbau eines sp^3 -Kohlenstoffatoms der Fluoreneinheit wurden folgende Faktoren bei der Planung der Polymerstrukturen beachtet:

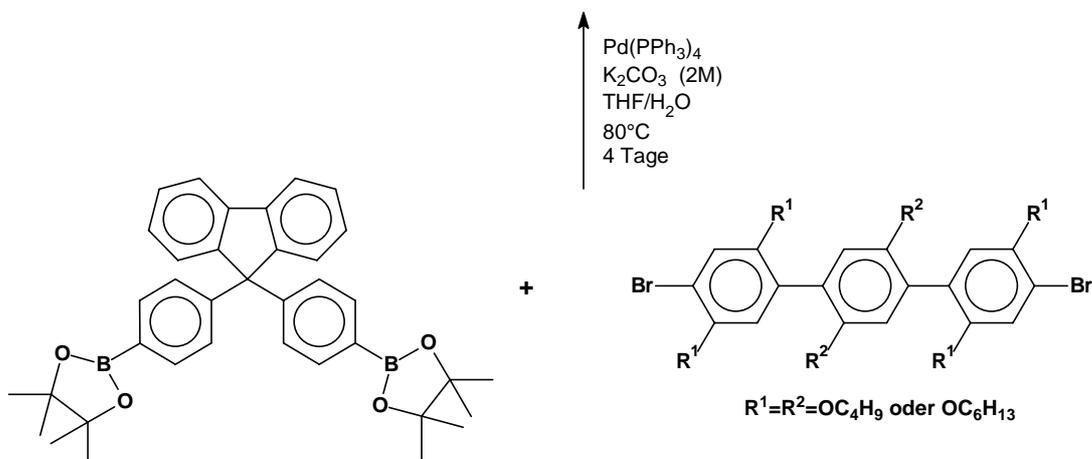
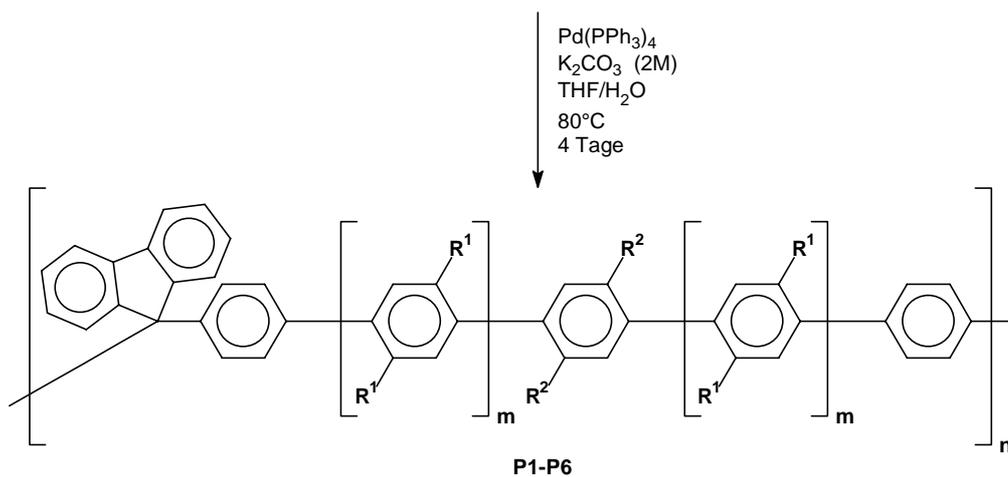
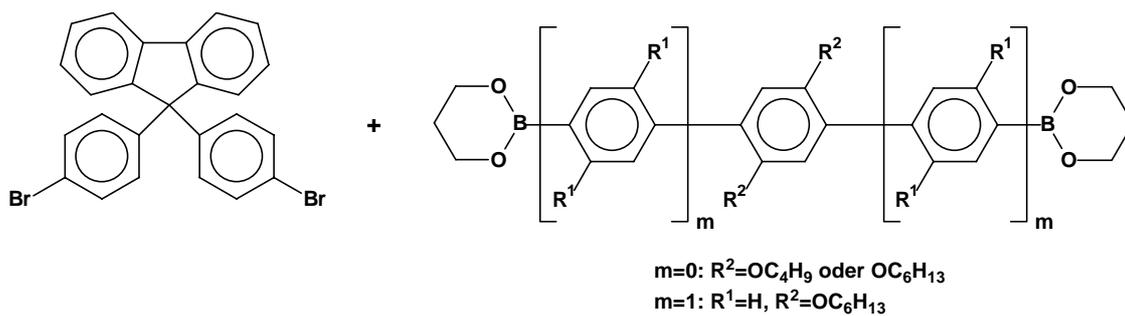
- Anzahl der *para*-verknüpften Phenylringe
- Anknüpfung von unterschiedlich langen und flexiblen löslichkeitsfördernden Seitenketten am Polymerrückgrat
- Substitution der Hauptkette mit elektronenschiebenden Seitenketten

Zur Herstellung der Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylen)e wurde eine Synthesestrategie auf der Basis der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung entworfen. Nach dieser Strategie gelang die Synthese der sechs Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylen)e **P1-P6**.

Darstellung dieser Polymeren erwiesen sich folgenden Reaktionsbedingungen als optimal:

- Reaktionsmedium: eine Zweiphasenmischung aus Tetrahydrofuran und 2 M wässrige Kaliumcarbonat-Lösung im Volumenverhältnis 1:1
- Katalysatorkonzentration (Pd(PPh₃)₄) in Bezug auf die Monomere: 3 Mol-%
- Konzentration der Monomere im Reaktionsansatz: 0,15-0,2 mol/L
- Reaktionstemperatur: 80 °C
- Reaktionsdauer: 4 Tage

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Typen von Polymeren hergestellt, die sich im Chromophor unterschieden. Zum einen wurden polymere *p*-Terphenyle **P1-P3** unsubstituiert (**P1**) sowie alkoxysubstituiert (**P2**, **P3**) synthetisiert. Zum anderen basieren die Polymere **P4-P6** auf Fluorenyliden-verknüpften *p*-Pentaphenyl. Das Polymerdesign umfasst in diesem Falle Chromophore mit einem (**P4**) oder mit drei alkoxysubstituierten Phenylringen (**P5**, **P6**). Mit der Anknüpfung von Alkoxy-Seitenketten an das Chromophorteil der Kette gelang es, die Löslichkeit der Polymere zu erhöhen und damit die Verarbeitbarkeit zu verbessern. Allerdings verursachte die steigende Anzahl der Alkoxygruppen Probleme bei der Reinigung der Monomeren. Aus diesem Grund musste zu der anderen Synthesestrategie übergegangen werden. Die Polymere konnten in Ausbeuten zwischen 76 und 96% isoliert werden. Die Produkte mit Molmassen \overline{M}_n im Bereich von 7900 g/mol bis 29300 g/mol waren in herkömmlichen organischen Lösemitteln gut löslich, besaßen gute Filmbildungseigenschaften und erfüllten deshalb die Grundvoraussetzungen für eine erfolgreiche Anwendung.

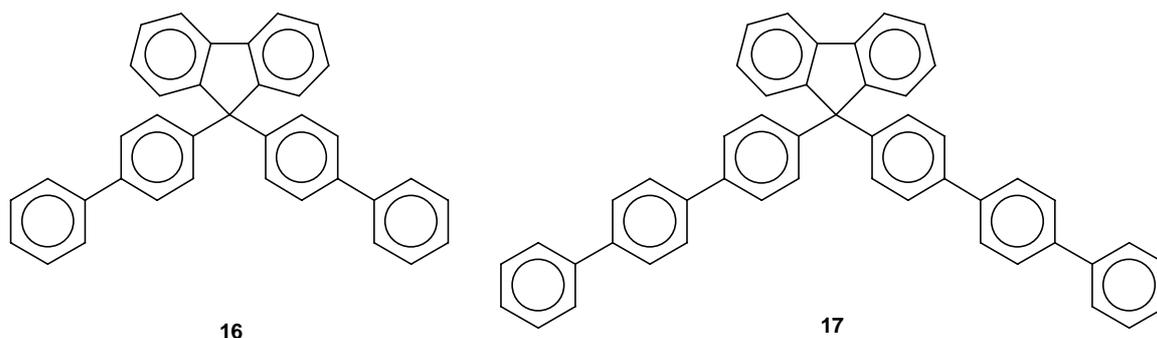


Polymer	P1	P2	P3	P4	P5	P6
m	0	0	0	1	1	1
R ¹	-	-	-	H	OC ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃
R ²	H	OC ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃

Durch ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten die gewünschten Strukturen bestätigt werden. Die polymeren Fluorenylidene-verknüpften Oligo(*p*-phenylene)

besaßen mit 122-289 °C für die Anwendung in PLEDs ausreichend hohe Glasübergangstemperaturen.

Durch die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung gelang es, zwei Modellverbindungen **16** und **17** herzustellen, die zur Bestätigung der Struktur und bei der Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Polymere herangezogen wurden.



Im Hinblick auf die optischen Eigenschaften der resultierenden Polymeren galt der Länge des Chromophorteils und der Substitution mit Alkoxyketten ein besonderes Interesse. Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie gelang es, wertvolle Informationen bezüglich dieses Einflusses zu gewinnen, die eine Bestätigung des vorliegenden Konzeptes ermöglichten. Ausgehend von *p*-Terphenyl über die Modellverbindung **17** bis zum Polymer **P1** war eine deutliche bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums (je um ca. 10 nm) zu beobachten. Eine Homokonjugation konnte weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Die Chromophore sind zwar nicht vollständig elektronisch entkoppelt, aber die Konjugationslänge erwies sich als definiert und von der Kettenlänge unabhängig. Dies ist insbesondere im Vergleich zu vollkonjugierten Polymeren, deren Konjugationslänge und damit auch die Farbe des emittierten Lichtes von zufälligen während der Polymerisation entstehenden Strukturfehlern abhängt, von Bedeutung. Durch den Einbau vom sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in die Polymerkette konnte die Konjugationslänge reduziert werden, wodurch auch die ungewollte Rotverschiebung der Absorptionsmaxima, wie sie für vollkonjugierte Polymere charakteristisch ist, verhindert wurde. Die Faktoren, die bei dem Polymerdesign in Betracht gezogen wurden, spiegeln sich in den UV/VIS-Spektren der Polymere wider. Eine Erhöhung der Elektronendichte durch die Substitution mit elektronenschiebenden Alkoxyketten und der Anzahl der *para*-verknüpften Phenylringe in den Chromophorsegmenten fand sich als bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums in den UV/VIS-Spektren wieder. Der sterische Effekt der flexiblen Seitenketten, aufgrund dessen sich die Wechselwirkung der aromatischen π -Elektronensysteme drastisch verringert,

hatte dagegen eine hypsochrome Verschiebung der Maxima zur Folge. Mit der Lage der Absorptionsmaxima der Polymeren **P4-P6** wurde die gleiche Konjugationslänge wie für unsubstituiertes Poly(*p*-phenylen) mit λ_{\max} bei 335 nm, jedoch durch einen kontrollierbaren Syntheseweg erreicht. Im Gegensatz zum unsubstituierten PPP sind die in dieser Arbeit synthetisierte Polymere **P4-P6** gut verarbeitbar und stellen damit eine gute Alternative zur Herstellung auf PPP basierenden blauemittierenden Polymeren dar.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass die Polymere auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften Oligo(*p*-phenylen)en über palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung in sehr guten Ausbeuten zugänglich sind. Die Fluorenyliden-Verknüpfung eignet sich hervorragend zum Einbau in Polymere, in denen die Kette regelmäßig segmentiert ist und die elektronische Entkopplung zur Emission von blauem Licht führt. Durch die Wahl der Länge der Chromophor-Segmente und der Anzahl der alkoxy-substituierten Phenylringe sind die optischen Eigenschaften der resultierenden Polymeren gut einstellbar und kontrollierbar.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Die palladiumkatalysierten Reaktionen wurden mit der Standard-Schlenk-Technik unter Luftausschluss in Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas diente nachgereinigter und getrockneter Stickstoff (BTS-Katalysator der Firma Fa. BASF, Molekularsieb 4 Å).

Sofern nicht extra erwähnt, wurden alle verwendeten Chemikalien von den Firmen Fluka, Lancaster, Merck-Schuchart, Sigma-Aldrich, Strem Chemicals und Syntec (Wolfen) in unterschiedlichen Reinheitsgraden bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Triarylamin-Derivate: *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(*m*-tolyl)benzidin (**1**), *N,N'*-Bis(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (**2**), Triarylamin (**3**), F-TPA (**4**) und F-1 α NPD (**5**) wurden von Herrn G. F. MIELKE entsprechend Literaturvorschriften^[46, 166, 167] synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Deuterierte Lösemittel für die NMR-Spektroskopie wurden von der Firma Deutero GmbH bezogen.

7.2 Geräte und Hilfsmittel

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR-Spektroskopie: Bruker ARX 300 (300 MHz)

¹³C-NMR-Spektroskopie: Bruker ARX 300 (75 MHz)

(die Verschiebungen δ sind in ppm gegenüber Tetramethylsilan angegeben, die Kopplungskonstanten *J* in Hz)

Lösemittel: Chloroform (CDCl₃)

FT-IR-Spektroskopie: Bruker IFS 55

UV/VIS-Spektroskopie: Varian Cary 3

Lösemittel: CH₂Cl₂; 220 - 800 nm

Fluoreszenzmessungen: Perkin Elmer LS 50 B

Lösemittel: Chlorbenzol, Filme: 50 nm, auf

	einem ITO-bechichteten Glasträger
	Die Anregungswellenlänge wurde
	so gewählt, dass die Fluoreszenzintensität
	maximal wurde
Differential Scanning Calorimetry (DSC):	Perkin Elmer DSC 7
Elementaranalysen:	Mikroanalytisches Labor des Anorganisch- chemischen Instituts der Technischen Universität München (Leitung: M. Barth)
Säulenchromatographie:	Kieselgel 60 der Fa. Fluka (0,020-0,063 mm)
DC-Folien:	Polygram SIL G/UV ₂₅₄ (SiO ₂)
Massenspektrometrie:	Elektronenstoß-Ionisation (EI):Finnigan MAT 8230 (Institut für Organische Chemie)
GPC:	Pumpe: Waters 510 UV-Detektor: Waters 486 (254 nm) Kalibrierung mit Polystyrol-Standards Eluent CHCl ₃ ; Flußrate: 1 mL/min Säulen: Showa Denko Shodex K-802.5, K-804, K-805
Cyclovoltammetrie:	Princeton Applied Research (PAR 270) Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc ⁺) interner Standard
EPR-Spektroskopie:	Bruker ESR 200D X-Band

In-situ Spektroelektrochemie:

UV-VIS:	PC 1000 (Ocean Optics, Inc.)
Potentiostat:	HEKA PG 284 (Lambrecht)
	Potentiostat/Galvanostat

7.3 Synthesen

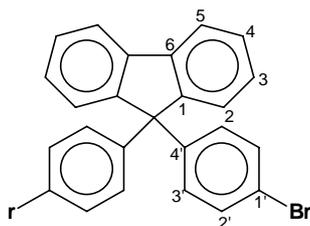
Bemerkungen: Die Nummerierung der Atome im Experimentellen Teil zur Zuordnung der NMR-Daten folgt nicht konsequent den Regeln der IUPAC. Darüber hinaus wurde von chemisch äquivalenten Positionen jeweils nur eine nummeriert.

Die Zuordnung der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte, soweit möglich, anhand der Inkrementenschematas^[213].

7.3.1 9,9-Bis(4-bromphenyl)fluoren 2

In einem Becherglas werden 6,97 g (20 mmol) 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluoren in 90 mL 32 %-iger wässriger HBr suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden 20 mL einer auf 0 °C gekühlten 2,5 molaren NaNO_2 -Lösung langsam zugetropft, wobei die Temperatur nicht über 5 °C steigen darf. Die gelbe Suspension des Diazoniumsalzes wird unter Rühren bei 0 °C in eine Lösung von 5,74 g CuBr (40 mmol) in 30 mL 48 %-iger HBr eingetragen. Nach 10 Minuten wird die Reaktionsmischung im Wasserbad auf 100 °C erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung viermal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan als Eluent isoliert und durch Rekristallisieren aus Hexan gereinigt.

Ausbeute: 6,47 g (13,6 mmol, 68 % d. Th.), weißer Feststoff



Summenformel: $C_{25}H_{16}Br_2$

Molmasse: 476,21 g/mol

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,76$ (d, $J = 7,5$, 2 H, H^5), 7,40-7,25 (m, 10 H), 7,05 (d, $J = 8,5$, 4 H, $H^{3'}$).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta = 150,54$ (C^1), 144,9 ($C^{4'}$), 140,44 (C^6), 131,82 ($C^{2'}$), 130,16 ($C^{3'}$), 128,36, 128,30 (C^3 , C^4), 126,23 (C^2), 121,32 ($C^{1'}$), 120,79 (C^5), 64,98 (Fluoren- sp^3 -C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3060, 1580, 1485, 1446, 1392, 1073, 1008, 913, 808, 753, 732, 520, 487 cm^{-1} .

MS (EI): m/z 476 (M^+ , 100), 397, 395 ($M^+ - Br$, 27, 28), 319 ($M^+ - Br$, - C_6H_4 , 27), 239 ($M^+ - 2 Br$, - C_6H_4 , 55).

Elementaranalyse:	ber.	C 63,06	H 3,39
	gef.	C 63,00	H 3,25

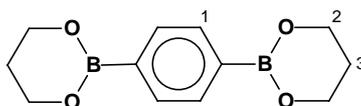
7.3.2 1,3-Propandiol-Diester von *p*-Phenyldiborsäure 5

3,25 g (0,13 mol) Magnesium mit etwas Iod werden in einem 1L-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler in Inertgasatmosphäre erwärmt. 100 mL trockenes THF wurde zugegeben. In diese Mischung werden langsam unter Rühren 14,6 g (62 mmol) *p*-Dibromphenyls **3** in 100 mL trockenem THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung auf einem Ölbad auf 66 °C erhitzt, bis alles Magnesium gelöst ist. In eine auf -70 °C gekühlten Lösung von 13 g (0,13 mol) Trimethylborat $B(OCH_3)_3$ und 250 mL trockenem Diethylether wird unter Rühren die Grignard-Reagens-Lösung eingeleitet. Die gesamte Lösung wird danach 24 Stunden gerührt und durch Zugabe von 200 g zerstoßenem Eis und 4 mL konzentrierter Schwefelsäure hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wasserphase vier mal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden kombiniert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird

aus Wasser umkristallisiert, mit Chloroform gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Das Zwischenprodukt (*p*-Phenyldiborsäure **4**) wird in 150 mL Methyldichlorid gelöst. Dazu werden 2,05 Äquivalente 1,3-Propandiol gegeben und die resultierende Lösung 3 Tage mit einem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 6,55 g (26,6 mmol, 43 % d. Th.), weißer Feststoff



Summenformel: C₁₂H₁₆B₂O₄

Molmasse: 245,88 g/mol

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7,85 (s, 4 H, H¹), 4,27 (t, *J* = 5,4, 8 H, H²), 2,18 (qn, *J* = 5,3, 4 H, H³).

¹³C NMR (CDCl₃) δ = 133,09 (C¹), 62,32 (C²), 27,79 (C³).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2945, 2896, 1486, 1421, 1300, 1156, 1126, 840, 724, 662 cm⁻¹.

MS (ED): *m/z* 246 (M⁺, 100), 188 (M⁺ - OC₃H₆, 56), 130 (M⁺ - 2 OC₃H₆, 24).

Elementaranalyse: ber. C 58,62 H 6,56

gef. C 58,42 H 6,55

7.3.3 1,3-Propandiol-Diester von 2,5-Bis(butyl-1,3-dioxolane)-1,4-phenyldiborsäure **12**

Zu einer Suspension von 22 g (0,20 mol) Hydrochinon in 200 mL Eisessig werden unter Rühren 64 g (0,40 mol) Brom in 20 mL Eisessig zugetropft. Es wird 1,5 h gerührt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird abgetrennt und mit wenig Eisessig gewaschen. Die Mutterlauge wird auf ca. ½ ihres Volumens eingengt. Nach 12 Stunden Stehen kristallisiert weiteres Produkt aus. Nochmaliges Einengen und Kristallisation ergeben eine weitere Fraktion des Rohprodukts (insgesamt 42,3 g, 0,158 mol, 79 %). Das so gewonnene 2,5-Dibromhydrochinon **7** kann ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

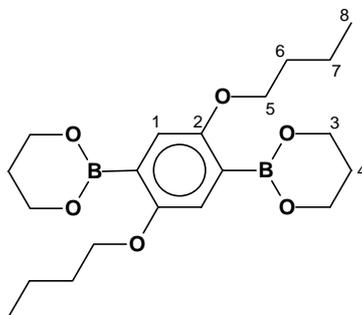
Zu einer Lösung aus 250 mL Ethanol und 10,2 g KOH (0,18 mol, 2 Äquivalente KOH pro phenolische Hydroxygruppe) sowie 12,23 g (45,6 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon **7** werden 4

Äquivalente (0,18 mol, 20 mL) *n*-Butylbromid gegeben. Die Mischung wird 12 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, am Rotationsverdampfer eingeengt und durch Zugabe von Methanol gefällt (7,66 g, 20 mmol, 44 %).

Zu einer Lösung aus 7,66 g (20 mmol) 2,5-Bis(butyloxy)-1,4-dibromphenyl **8** und 300 mL trockenem Diethylether werden unter Stickstoffatmosphäre bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2,5 Äquivalente (50 mmol, 32 mL) *n*-Buthyllithium (1,6 M-Lösung in Hexan) tropfenweise zugefügt. Die Lösung wird 1 Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 2 Stunden gerührt und dann unter Stickstoffatmosphäre in einen Tropftrichter gegeben und in eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 28 g (0,2 mol) Trimethylborat in 150 mL trockenem Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die entstandene Lösung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor 200 mL 2 M HCl hinzugegeben werden. Die Mischung wird weitere 24 Stunden gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit 1 L Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in 1 L heißem Aceton gelöst und durch Zugabe von 300 mL 2 M HCl-Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet (2,79 g, 9 mmol, 45 %).

Die 2,5-Bis(butyloxy)-1,4-phenylendiborsäure **10** wird in 150 mL Methylendichlorid gelöst. Dazu werden 2,05 Äquivalente (18,5 mmol, 1,4 g) von 1,3-Propandiol zugegeben und die resultierende Lösung 3 Tage mit einem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2,22 g (7,2 mmol, 36 % d. Th.), weißer Feststoff



Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{O}_6$

Molmasse: 309,09 g/mol

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7,08$ (s, 2 H, H^1), 4,12 (t, $J = 5,5$, 8 H, H^3), 3,92 (t, $J = 6,2$, 4 H, H^5), 2,02 (qn, $J = 5,7$, 4 H, H^4), 1,73 (qn, $J = 6,3$, 4 H, H^6), 1,49 (sext., $J = 7,1$, 4 H, H^7), 0,94 (t, $J = 7,4$, 6 H, H^8).

^{13}C NMR (CDCl_3) $\delta = 157,81$ (C^2), 120,30 (C^1), 69,97 (C^5), 62,38 (C^3), 32,10 (C^4), 27,72 (C^6), 19,61 (C^7), 14,34 (C^8).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2951, 2867, 1498, 1422, 1394, 1366, 1272, 1243, 1201, 1148, 1124, 1070, 1027, 878, 716 cm^{-1} .

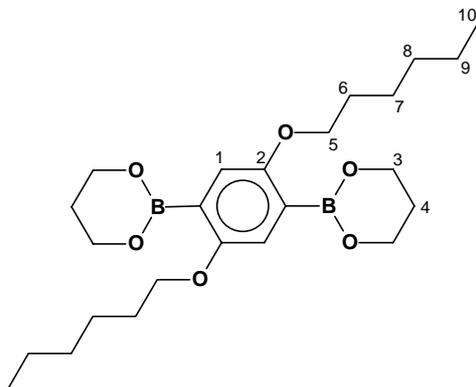
MS (ED): m/z 390 (M^+ , 100), 334 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 15), 278 ($\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$, 73).

Elementaranalyse: ber. C 61,58 H 8,27
gef. C 61,42 H 8,14

7.3.4 1,3-Propandiol-Diester von 2,5-Bis(hexyloxy)-1,4-phenyldiborsäure **13**

Die Synthese von **13** erfolgt, wie in Kap. 7.3.3 beschrieben, unter Einsatz von 30 g (0,11 mol) 2,5-Dibromhydrochinon **7**, 72,6 g (0,44 mol) *n*-Hexylbromid.

Ausbeute: 7,90 g (17,7 mmol, 35 % d. Th.), weißer Feststoff



Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{O}_6$

Molmasse: 446,20 g/mol

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7,03$ (s, 2 H, H^1), 4,07 (t, $J = 5,5$, 8 H, H^3), 3,85 (t, $J = 6,5$, 4 H, H^5), 1,97 (qn, $J = 5,2$, 4 H, H^4), 1,68 (qn, $J = 6,3$, 4 H, H^6), 1,41 (qn, $J = 6,9$, 4 H, H^7), 1,28-1,19 (m, 8 H, H^8, H^9), 0,83 (t, $J = 6,9$, 6 H, H^{10}).

^{13}C NMR (CDCl_3) $\delta = 157,80$ (C^2), 120,23 (C^1), 70,20 (C^5), 62,38 (C^3), 32,06 (C^4), 29,99 (C^6), 27,72, 26,13, 23,07 ($\text{C}^7, \text{C}^8, \text{C}^9$), 14,43 (C^{10}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2950, 2892, 2847, 1498, 1425, 1401, 1374, 1275, 1241, 1199, 1153, 1128, 1075, 1025, 711, 577 cm^{-1} .

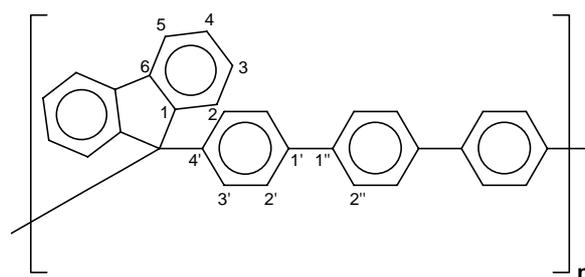
MS (ED): m/z 446 (M^+ , 100), 362 ($M^+ - C_6H_{12}$, 21), 278 ($M^+ - 2 C_6H_{12}$, 70).

Elementaranalyse: ber. C 64,60 H 9,03
 gef. C 64,28 H 8,66

7.3.5 Polymer P1

In einen 100 mL Stickstoffkolben werden unter Stickstoffatmosphäre 1,9048 g (4,0 mmol) **2**, 0,9835 g (4,0 mmol) **5**, 20 mL 2-molare Kaliumcarbonat-Lösung sowie 19 mL THF gegeben. Die Mischung wird mehrmals entgast und 0,139 g (0,12 mmol, 3 Mol-% in Bezug auf die Monomere) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 1 mL THF werden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird erneut entgast und vier Tage lang unter starkem Rühren auf 80 °C erwärmt. Das entstehende Polymer fällt aus der Reaktionsmischung aus. Nach dem Abkühlen wird das Polymer abgetrennt und in Chloroform gelöst. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer auf 20 mL eingengt und durch einen Teflon-Membran-Filter filtriert. Das Polymer wird durch Eintropfen in 500 mL Methanol gefällt, abgetrennt und mit verdünnter HCl-Lösung gewaschen. Das Polymer wird dann 24 h lang in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 76 % (lösliche Fraktion), weißer Feststoff



Summenformel: $(C_{31}H_{20})_n$

Molmasse der Wiederholungseinheit: 392,50 g/mol

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7,71$ (d, $J = 7,3$, 2 H, H^5), 7,55-7,10 (m, 18 H).

^{13}C NMR (CDCl_3) $\delta = 151,47$ (C^1), 145,38 (C^4), 140,59, 139,86, 139,34 ($C^{1'}$, $C^{1''}$, C^6), 129,01 ($C^{2'}$ oder $C^{2''}$ oder $C^{3'}$), 128,23, 128,01 (C^3 , C^4), 127,63 ($C^{2'}$ oder $C^{2''}$ oder $C^{3'}$), 127,18 ($C^{2'}$ oder $C^{2''}$ oder $C^{3'}$), 126,60 (C^2), 120,66 (C^5), 65,44 (Fluoren- sp^3 -C).

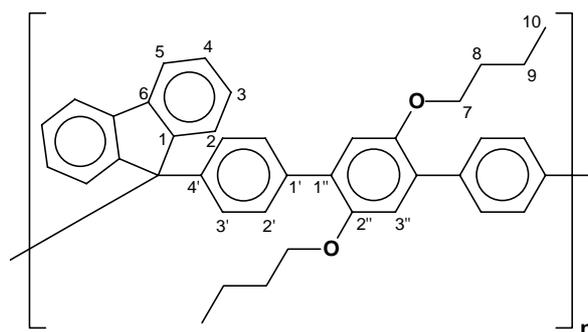
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3023, 1600, 1487, 1446, 1020, 914, 808, 734 cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. C 94,86 H 5,14
 gef. C 93,07 H 4,67

7.3.6 Polymer P2

Unter Stickstoffatmosphäre wird ein 100 mL Stickstoffkolben mit 1,4286 g (3,0 mmol) **2**, 1,1703 g (3,0 mmol) **12**, 20 mL 2-molare Kaliumcarbonat-Lösung und 19 mL THF befüllt. Der Ansatz wird mehrmals entgast und anschließend mit Stickstoff begast. Dann werden 0,104 g (0,09 mmol, 3 Mol-% in Bezug auf die Monomere) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 1 mL THF zugegeben und der Ansatz nochmals entgast. Das Reaktionsgemisch wird vier Tage lang bei 80 °C kräftig gerührt. Während dieses Zeitraums ist eine Dunkelfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten. Nach dem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Polymer wird in heißem Toluol gelöst, die Lösung auf 15 mL eingengt und durch einen Teflon-Membran-Filter filtriert. Das im Filtrat enthaltene Polymer wird durch Eintropfen der Lösung in 500 mL Methanol gefällt. Der Niederschlag wird isoliert und mit verdünnter HCl-Lösung gewaschen. Das Polymer wird anschließend 24 h lang in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 85%, grauer Feststoff



Summenformel: $(\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{O}_2)_n$

Molmasse der Wiederholungseinheit: 536,71 g/mol

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7,71$ (d, $J = 7,4$, 2 H, H^5), 7,43-7,17 (m, 14 H), 6,84 (s, 2 H, $\text{H}^{3''}$), 3,77 (t, $J = 6,5$, 4 H, H^7), 1,54 (qn, $J = 6,9$, 4 H, H^8), 1,24 (sext., $J = 7,6$, 4 H, H^9), 0,77 (t, $J = 7,44$, 6 H, H^{10}).

^{13}C NMR (CDCl_3) $\delta = 151,73$ (C^1), $150,66$ ($\text{C}^{2''}$), $144,88$ (C^4), $140,62$, $137,02$, $130,76$ ($\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{1''}$, C^6), $129,65$ ($\text{C}^{2'}$ oder $\text{C}^{3'}$), $128,16$ (C^3 , C^4), $127,83$ ($\text{C}^{2'}$ oder $\text{C}^{3'}$), $126,77$ (C^2), $120,54$ (C^5), $116,67$ ($\text{C}^{3''}$), $69,80$ (C^7), $65,62$ (Fluoren- sp^3 -C), $31,78$ (C^8), $19,63$ (C^9), $14,19$ (C^{10}).

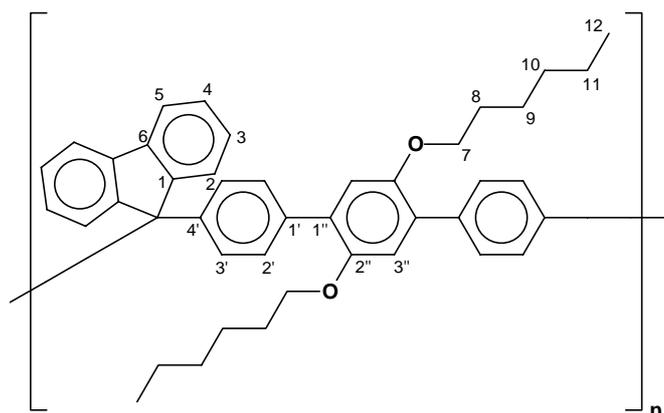
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2955, 2868, 1487, 1375, 1203, 1017, 825, 739 cm^{-1} .

Elementaranalyse:	ber.	C 87,28	H 6,76
	gef.	C 87,23	H 6,44

7.3.7 Polymer P3

In einen 100 mL Stickstoffkolben werden unter Stickstoffatmosphäre 1,9048 g (4,0 mmol) **2**, 1,7848 g (4,0 mmol) **13**, 20 mL 2-molare Kaliumcarbonat-Lösung sowie 19 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird mehrmals entgast und mit Stickstoff begast. Anschließend werden 0,139 g (0,12 mmol, 3 Mol-% in Bezug auf die Monomere) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 1 mL THF zugegeben. Der Ansatz wird nochmals entgast und vier Tage lang bei 80 °C kräftig gerührt. Während dieser Zeit ist eine Dunkelfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten. Nach dem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Polymer wird in heißem Toluol gelöst, die Lösung auf 20 mL eingengt und durch einen Teflon-Membran-Filter filtriert. Das im Filtrat enthaltene Polymer wird durch Eintropfen in 500 mL Methanol gefällt. Der Niederschlag wird isoliert und mit verdünnter HCl-Lösung gewaschen. Das Polymer wird dann 24 h lang in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 95%, grauer Feststoff



Summenformel: $(C_{43}H_{44}O_2)_n$

Molmasse der Wiederholungseinheit: 592,82 g/mol

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,71$ (d, $J = 7,4$, 2 H, H^5), 7,42-7,15 (m, 14 H), 6,83 (s, 2 H, $H^{3''}$), 3,78 (t, $J = 6,3$, 4 H, H^7), 1,56 (qn, $J = 6,5$, 4 H, H^8), 1,25-1,14 (m, 12 H, H^9 , H^{10} , H^{11}), 0,75 (t, $J = 6,7$, 6 H, H^{12}).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta = 151,74$ (C^1), 150,59 ($C^{2''}$), 144,83 ($C^{4'}$), 140,61, 137,01, 130,57 ($C^{1'}$, $C^{1''}$, C^6), 129,66 ($C^{2'}$ oder $C^{3'}$), 128,15, 128,04 (C^3 , C^4), 127,81 ($C^{2'}$ oder $C^{3'}$), 126,74 (C^2), 120,53 (C^5), 116,44 ($C^{3''}$), 69,94 (C^7), 65,60 (Fluoren- sp^3 -C), 31,82 (C^8), 29,63, 26,05, 22,89 (C^9 , C^{10} , C^{11}), 14,39 (C^{12}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2927, 2856, 1488, 1378, 1206, 1017, 823, 741 cm^{-1} .

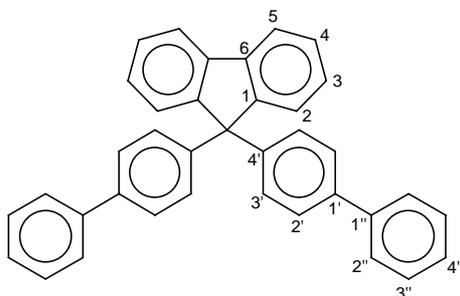
Elementaranalyse:	ber.	C 87,12	H 7,48
	gef.	C 85,76	H 7,25

7.3.8 9,9-Bis(*p*-biphenyl)fluoren 16

In einen 100 mL Stickstoffkolben werden 1,01 g (2,1 mmol) **2**, 1,03 g (8,5 mmol, 4 Eq.) Borsäure **14**, 20 mL 1-molare Kaliumcarbonat-Lösung, 20 mL Toluol und 0,05 g (42 μ mol, 2 Mol-% in Bezug auf das Dibromid **2**) $Pd(PPh_3)_4$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 72 h lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur setzt man 10 mL Wasser und 10 mL Toluol zu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels am

Rotationsverdampfer wird das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Toluol (3:1) als Eluent isoliert.

Ausbeute: 0,85 g (1,8 mmol, 86 % basierend auf **2**), weißer Feststoff



Summenformel: $C_{37}H_{26}$

Molmasse: 470,61 g/mol

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,78$ (d, $J = 7,4$, 2 H, H^5), 7,54-7,27 (m, 24 H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta = 151,52$ (C^1), 145,32 ($C^{4'}$), 141,13, 140,60, 139,92 ($C^{1'}$, $C^{1''}$, C^6), 129,11, 128,97, 128,21, 127,99, 127,56, 127,36 (C^3 , C^4 , $C^{2'}$, $C^{2''}$, $C^{3'}$, $C^{3''}$, $C^{4''}$), 126,62 (C^2), 120,66 (C^5), 65,43 (Fluoren- sp^3 -C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3025, 1599, 1484, 1445, 1033, 826, 765, 738, 696 cm^{-1} .

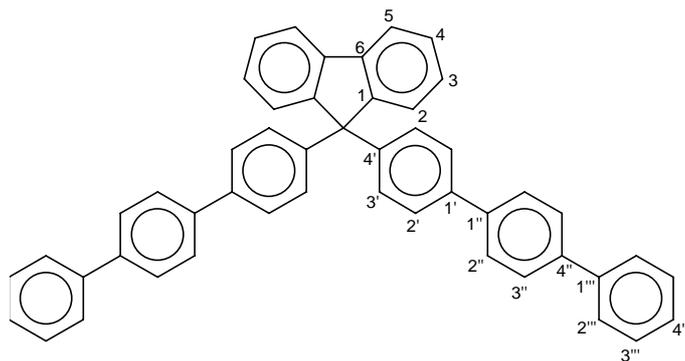
MS (ED): m/z 470 (M^+ , 100), 317 ($M^+ - C_{12}H_9$, 31), 235 (M^{2+} , 15).

Elementaranalyse:	ber.	C 94,43	H 5,57
	gef.	C 94,47	H 5,36

7.3.9 9,9-Bis(p-terphenyl)fluoren **17**

Die Synthese von **17** erfolgt, wie in Kap. 7.3.8 für **16** beschrieben, unter Einsatz von 0,59 g (1,25 mmol) **2**, 0,99 g (5,0 mmol, 4 Eq.) *p*-Biphenylborsäure **18**, 20 mL 1-molarer Kaliumcarbonat-Lösung, 20 mL Toluol sowie 29 mg (25 μ mol, 2 Mol-% in Bezug auf das Dibromid **2**) $Pd(PPh_3)_4$.

Ausbeute: 0,61 g (0,98 mmol, 79 % basierend auf **2**), weißer Feststoff



Summenformel: $C_{49}H_{34}$

Molmasse: 622,81 g/mol

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,74$ (d, $J = 7,4$, 2 H, H^5), 7,59-7,22 (m, 32 H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta = 151,49$ (C^1), 145,42 ($C^{4'}$), 141,07, 140,62, 140,39, 140,02, 139,40 ($C^{1'}$, $C^{1''}$, $C^{1'''}$, $C^{4''}$, C^6), 129,18, 129,04, 128,24, 128,03, 127,84, 127,70, 127,39, 127,25 (C^3 , C^4 , $C^{2'}$, $C^{2''}$, $C^{2'''}$, $C^{3'}$, $C^{3''}$, $C^{3'''}$, $C^{4'''}$), 126,62 (C^2), 120,68 (C^5), 65,47 (Fluoren- sp^3 -C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3022, 1599, 1482, 1446, 1004, 813, 765, 737, 697 cm^{-1} .

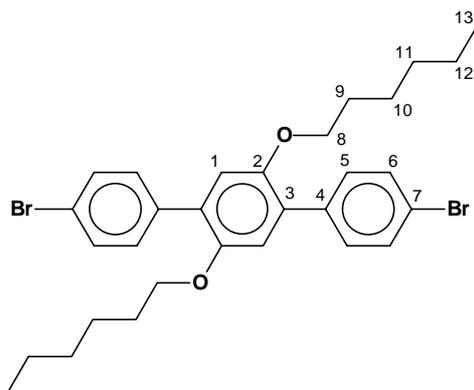
MS (EI): m/z 622 (M^+ , 100), 393 ($M^+ - C_{18}H_{13}$, 30), 311 (M^{2+} , 26).

Elementaranalyse:	ber.	C 94,50	H 5,50
	gef.	C 93,98	H 4,80

7.3.10 2',5'-Dihexyloxy-4,4''-dibromo-*p*-terphenyl 18

In einen 250 mL-Stickstoffkolben werden zuerst 10,71 g (24 mmol) **11**, 22,8 g (97 mmol, 4 eq.) **3**, dann 100 mL 1-molare Kaliumcarbonat-Lösung, 100 mL Toluol und zuletzt 0,28 g (0,24 mmol, 1 Mol-% in Bezug auf Diborsäure **11**) $Pd(PPh_3)_4$ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 h lang unter Stickstoffatmosphäre bei starkem Rühren unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit 200 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert. Dabei wird zuerst der Überschuss an *p*-Dibrombenzol mit Hexan aus der Säule ausgewaschen. Das Produkt wird dann mit Chloroform als Eluent erhalten. Schließlich wird das reine Produkt mit Hexan/Toluol (3:1) als Eluent isoliert.

Ausbeute: 8,47 g (14,4 mmol, 60 % basierend auf **11**), weißer Feststoff



Summenformel: C₃₀H₃₆Br₂O₂

Molmasse: 588,42 g/mol

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7,45 (ddd, ³J_{ortho} = 8,76, ⁴J_{meta} = 2,10, ⁵J_{para} = 1,89, 4 H, H⁶), 7,38 (ddd, ³J_{ortho} = 8,76, ⁴J_{meta} = 2,10, ⁵J_{para} = 1,89, 4 H, H⁵), 6,85 (s, 2 H, H¹), 3,82 (t, J = 6,5, 4 H, H⁸), 1,60 (qn, J = 7,8, 4 H, H⁹), 1,32-1,14 (m, 12 H, H¹⁰, H¹¹, H¹²), 0,79 (t, J = 6,7, 6 H, H¹³).

¹³C NMR (CDCl₃) δ = 149,15 (C²), 136,15, 130,12, 130,04, 128,88, 120,13 (C¹, C³, C⁴, C⁵, C⁶), 114,88 (C⁷), 68,63 (C⁸), 30,40 (C⁹), 28,24, 24,71, 21,54 (C¹⁰, C¹¹, C¹²), 12,95 (C¹³).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2954, 2909, 2855, 1513, 1482, 1463, 1381, 1260, 1212, 1071, 1007, 825 cm⁻¹.

MS (EI): m/z 588 (M⁺, 95), 504 (M⁺ - C₆H₁₂, 14), 420 (M⁺ - 2 C₆H₁₂, 75), 340 (M⁺ - 2 C₆H₁₂, -Br, 24), 260 (M⁺ - 2 C₆H₁₂, - 2 Br, 31).

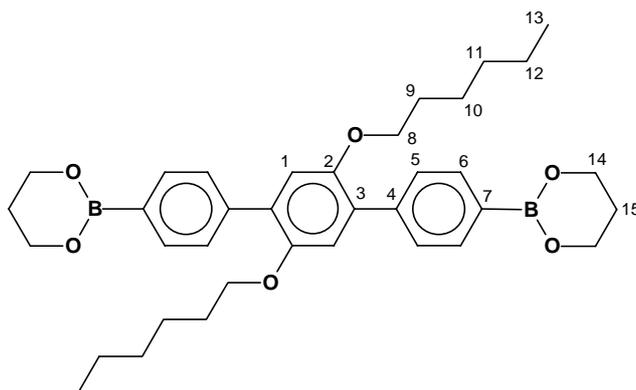
Elementaranalyse:	ber.	C 61,24	H 6,17
	gef.	C 58,99	H 6,26

7.3.11 Propandiol-Diester von 2',5'-Dihexyloxy-p-terphenyl-4,4''-bis(borsäure)

19

Analog des für **12** in Kap. 7.3.3 beschriebenen Verfahrens werden 5 g (8,5 mmol) **18** mit 2,5 Äquivalenten *n*-Buthyllithium (14 mL, 1,6 M-Lösung in Hexan) versetzt. Durch Reaktion mit 8,8 g (85 mmol) Trimethylborat und nachfolgende Veresterung mit 1,3-Propandiol ergibt sich das entsprechende Monomer **19**. Die Reinigung wurde durch Umkristallisieren - zweimal aus Hexan und zweimal aus Hexan/Ethylacetat (2:1) erreicht.

Ausbeute: 2,18 g (3,65 mmol, 43 % d. Th.), weißer Feststoff



Summenformel: $C_{36}H_{48}B_2O_6$

Molmasse: 598,39 g/mol

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,97$ (d, $J = 8,2$, 4 H, H^6), $7,75$ (d, $J = 8,2$, 4 H, H^5), $7,15$ (s, 2 H, H^1), $4,35$ (t, $J = 5,3$, 8 H, H^{14}), $4,05$ (t, $J = 6,5$, 4 H, H^8), $2,23$ (qn, $J = 5,3$, 4 H, H^{15}), $1,82$ (qn, $J = 6,7$, 4 H, H^9), $1,56$ - $1,35$ (m, 12 H, H^{10} , H^{11} , H^{12}), $1,03$ (t, $J = 6,5$, 6 H, H^{13}).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta = 150,79$ (C^2), $141,03$, $133,66$, $131,42$, $129,11$, $116,86$ (C^1 , C^3 , C^4 , C^5 , C^6), $70,10$ (C^8), $62,38$ (C^{14}), $31,84$ (C^9), $29,71$, $27,90$, $26,11$, $22,97$ (C^{10} , C^{11} , C^{12} , C^{15}), $14,39$ (C^{13}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2953, 2856, 1607, 1483, 1425, 1385, 1342, 1313, 1271, 1207, 1159, 1127, 840, 649 cm^{-1} .

MS (EI): m/z 598 (M^+ , 100), 514 ($M^+ - C_6H_{12}$, 17), 430 ($M^+ - 2 C_6H_{12}$, 54).

Elementaranalyse: ber. C 72,26 H 8,08

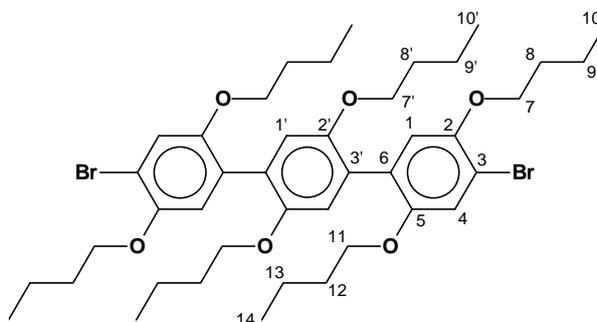
gef. C 72,04 H 7,98

7.3.12 2,5,2',5',2'',5''-Hexabutoxy-4,4''-dibromo-*p*-terphenyl 20

In einen 250 mL-Stickstoffkolben werden zuerst 3,25 g (10,5 mmol) **10**, 16,0 g (42 mmol, 4Eq.) **8**, dann 50 mL 1-molarer Kaliumcarbonat-Lösung, 60 mL Toluol und zuletzt 0,12 g (0,10 mmol, 1 Mol-% in Bezug auf Diboronsäure **10**) $Pd(PPh_3)_4$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 72 h lang unter Stickstoffatmosphäre bei starkem Rühren unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit 200 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt durch

Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Toluol (1:1) als Eluent isoliert. Schließlich wird das reine Produkt durch Umkristallisieren aus Ethanol erhalten.

Ausbeute: 5,08 g (6,20 mmol, 59 % basierend auf **10**), farbloser Feststoff



Summenformel: $C_{42}H_{60}O_6Br_2$

Molmasse: 820,74 g/mol

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,08$ (s, 2 H, H^1 oder $H^{1'}$ oder H^4), $6,90$ (s, 2 H, H^1 oder $H^{1'}$ oder H^4), $6,84$ (s, 2 H, H^1 oder $H^{1'}$ oder H^4), $3,91$ (t, $J = 6,5$, 4 H, H^7), $3,80$ - $3,73$ (m, 8 H, H^7 , H^{11}), $1,74$ (qn., $J = 6,6$, 4 H, H^8), $1,59$ - $1,16$ (m, 20 H, H^8 , H^9 , H^9 , H^{12} , H^{13}), $0,90$ (t, $J = 7,4$, 6 H, H^{10}), $0,81$ - $0,75$ (m, 12 H, H^{10} , H^{14}).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta = 151,35$, $150,19$, $149,62$ (C^2 , $C^{2'}$, C^5), $128,34$, $127,33$ ($C^{3'}$, C^6), $118,63$, $118,09$, $117,10$ (C^1 , $C^{1'}$, C^4), $111,35$ (C^3), $70,23$, $69,76$, $69,47$ (C^7 , $C^{7'}$, C^{11}), $31,89$, $31,79$, $31,74$ (C^8 , $C^{8'}$, C^{12}), $19,65$, $19,58$, $19,53$ (C^9 , $C^{9'}$, C^{13}), $14,42$, $14,14$ (C^{10} , $C^{10'}$, C^{14}).

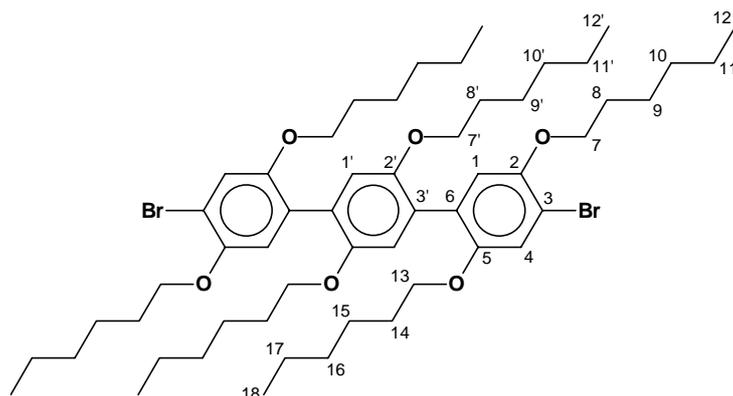
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3452, 2959, 1637, 1491, 1469, 1349, 1208, 1061, 1045, 1009, 856, 771 cm^{-1} .

Elementaranalyse:	ber.	C 61,46	H 7,37
	gef.	C 61,47	H 7,33

7.3.13 2,5,2',5',2'',5''-Hexahexyloxy-4,4''-dibromo-*p*-terphenyl **21**

Die Synthese von **21** erfolgt, wie in Kap. 7.3.12 für **20** beschrieben, unter Einsatz von 3,67 g (10 mmol) **11**, 17,5 g, (40 mmol, 4Eq.) **9**, 50 mL 1-molarer Kaliumcarbonat-Lösung, 60 mL Toluol und zuletzt 0,12 g (0,10 mmol, 1 Mol-% in Bezug auf Diboronsäure **11**) $Pd(PPh_3)_4$.

Ausbeute: 5,70 g (5,80 mmol, 58 % basierend auf **11**), farbloser Feststoff



Summenformel: $C_{54}H_{84}O_6 Br_2$

Molmasse: 989,06 g/mol

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,07$ (s, 2 H, H^1 oder $H^{1'}$ oder H^4), $6,89$ (s, 2 H, H^1 oder $H^{1'}$ oder H^4), $6,83$ (s, 2 H, H^1 oder $H^{1'}$ oder H^4), $3,90$ (t, $J = 6,5$, 4 H, $H^{7'}$), $3,80$ - $3,72$ (m, 8 H, H^7 , H^{13}), $1,74$ (qn., $J = 6,5$, 4 H, $H^{8'}$), $1,58$ - $1,15$ (m, 48 H, H^8 , H^9 , H^{10} , H^{11} , $H^{9'}$, $H^{10'}$, $H^{11'}$, H^{14} , H^{15} , H^{16} , H^{17}), $0,85$ - $0,75$ (m, 18 H, H^{12} , $H^{12'}$, H^{18}).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta = 151,34$, $150,22$, $149,61$ (C^2 , $C^{2'}$, C^5), $128,34$, $127,36$ ($C^{3'}$, C^6), $118,59$, $118,06$, $117,11$ (C^1 , $C^{1'}$, C^4), $111,33$ (C^3), $70,53$, $70,09$, $69,89$ (C^7 , $C^{7'}$, C^{13}), $31,94$, $31,91$, $29,82$, $29,69$, $29,63$, $26,13$, $26,08$, $26,02$, $22,99$, $22,97$ (C^8 , $C^{8'}$, C^9 , $C^{9'}$, C^{10} , $C^{10'}$, C^{11} , $C^{11'}$, C^{14} , C^{15} , C^{16} , C^{17}), $14,40$, $14,38$, $14,35$ (C^{12} , $C^{12'}$, C^{18}).

Elementaranalyse:	ber.	C 65,58	H 8,56
	gef.	C 65,22	H 8,39

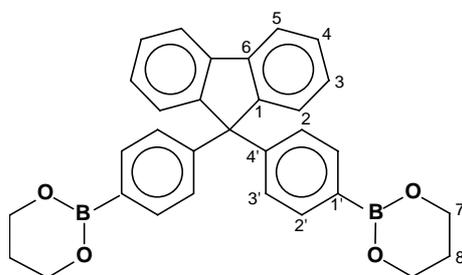
7.3.14 9,9-Bis(4-phenyldiborsäure)fluoren 24

Zu einer Lösung aus 9,84 g (20 mmol) 9,9-Bis(4-bromophenyl)fluoren **2** und 200 mL trockenem Diethylether wurden bei -78 °C 2,5 Äquivalente (32 mL, 51 mmol) *n*-Butyllithium (1,6 M-Lösung in Hexan) langsam zugetropft. Die Mischung wird 3 Stunden lang bei -78 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Niederschlag isoliert und in 150 mL absolutem THF wieder gelöst. Die Lösung wird dann in eine Lösung von 23 mL (200 mmol) Trimethylborat und 100 mL absolutem Diethylether bei -78 °C gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die entstandene Lösung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor 200 mL 2 M HCl hinzugegeben werden. Die Mischung wird weitere 24 Stunden gerührt. Die organische Phase wird isoliert und die wässrige Phase mit Diethylether

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 1 L heißem Aceton gelöst und durch Zugabe von 300 mL 2 M HCl-Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Der weiße Feststoff wird in 200 mL Methylendichlorid gelöst. Dazu werden 2,05 Äquivalente von 1,3-Propandiol zugegeben und die resultierende Lösung 3 Tage unter einem Wasserabscheider beim Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit heißem Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 3.60 g (7,4 mmol, 37 % d. Th.), weißer Feststoff



Summenformel: $C_{31}H_{28}B_2O_4$

Molmasse: 486.18 g/mol

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,66$ (d, $J = 7,6$, 2 H, H^5), 7,53-7,50 (m, 4 H), 7,31-7,22 (m, 4 H), 7,17-7,06 (m, 6 H), 4,02 (t, $J = 5,5$, 8 H, H^7), 1,90 (qn., $J = 5,5$, 4 H, H^8).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta = 151,38$ (C^1), 148,77 ($C^{4'}$), 140,61 (C^6), 133,97 ($C^{2'}$), 128,06 ($C^{3'}$), 127,82, 127,78 (C^3 , C^4), 126,68 (C^2), 120,46 (C^5), 66,22 (Fluoren- sp^3 -C), 62,31 (C^7), 27,84 (C^8).

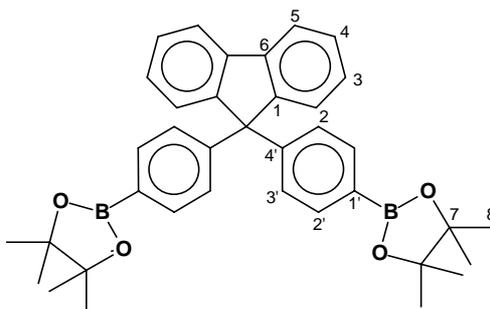
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3417, 2949, 2892, 1602, 1479, 1423, 1338, 1309, 1153, 1125, 1026, 1006, 821, 736, 654 cm^{-1} .

Elementaranalyse:	ber.	C 76.58	H 5.80
	gef.	C 76.69	H 5.95

7.3.15 9,9-Bis[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl]fluoren 25

Zu einer Lösung aus 5 g (10,5 mmol) 9,9-Bis(4-bromophenyl)fluoren **2** und 50 mL trockenem THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2,1 Äquivalente (14 mL, 22 mmol) *n*-Butyllithium (1,6 M-Lösung in Hexan) langsam zutropft. Die Mischung wird 3 Stunden lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. 4,3 g (2,2 eq., 23 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan werden zugegeben und die resultierende Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 24 Stunden gerührt. Die Mischung wird mit 100 mL Wasser verdünnt und fünf mal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Hexan/Ethylacetat (95:5) als Eluent isoliert. Ein hoher Reinheitsgrad wird durch Umkristallisieren aus Ethanol erreicht.

Ausbeute: 2.70 g (4,7 mmol, 45 % d. Th.), farbloser Feststoff



Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{O}_4$

Molmasse: 570.34 g/mol

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7,68$ (d, $J = 7,4$, 2 H, H^5), 7,60-7,57 (m, 4 H), 7,29-7,24 (m, 4 H), 7,18-7,10 (m, 6 H), 1,22 (s, 24 H, H^8).

^{13}C NMR (CDCl_3) $\delta = 151,10$ (C^1), 149,38 ($\text{C}^{4'}$), 140,61 (C^6), 135,14 ($\text{C}^{2'}$), 128,18, 127,90 (C^3 , C^4 , $\text{C}^{3'}$), 126,56 (C^2), 120,55 (C^5), 84,08 (C^7), 66,29 (Fluoren- $\text{sp}^3\text{-C}$), 25,21 (C^8).

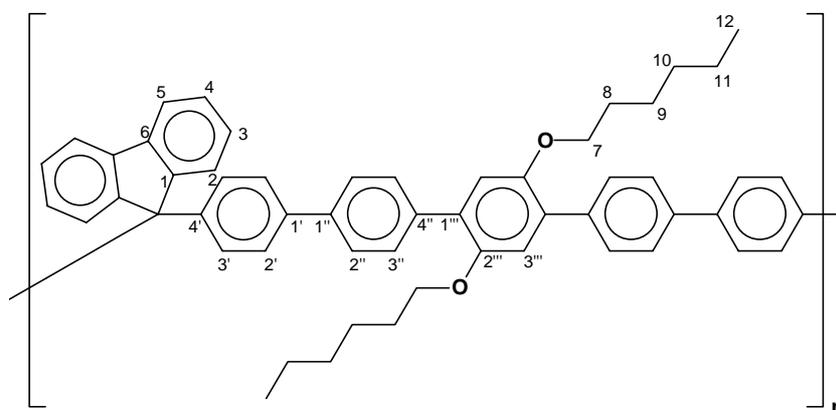
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3417, 2975, 1606, 1400, 1362, 1322, 1144, 1091, 1020, 860, 818, 739, 661 cm^{-1} .

Elementaranalyse:	ber.	C 77,92	H 7,07
	gef.	C 78,55	H 6,85

7.3.16 Polymer P4

Unter Stickstoffatmosphäre wird ein 100 mL Stickstoffkolben mit 0,7143 g (1,5 mmol) **2**, 0,8976 g (1,5 mmol) **19**, 15 mL 2-molarer Kaliumcarbonat-Lösung sowie 14,5 mL THF befüllt. Die Reaktionsmischung wird mehrmals entgast und mit Stickstoff begast. Anschließend werden 0,052 g (0,045 mmol, 3 Mol-% in Bezug auf die Monomere) Pd(PPh₃)₄ in 0,5 mL THF zugegeben. Der Ansatz wird nochmals entgast und vier Tage lang bei 80 °C kräftig gerührt. Während dieses Zeitraums ist eine Dunkelfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten. Das Polymer fällt aus dem Reaktionsgemisch aus. Nach dem Abkühlen des Ansatzes wird das Polymer abgetrennt und in Chloroform gelöst. Nach dem Einengen auf 15 mL wird die Lösung durch einen Teflon-Membran-Filter filtriert. Das im Filtrat enthaltene Polymer wird durch Eintropfen der Lösung in 500 mL Methanol gefällt. Der Niederschlag wird isoliert und mit verdünnter HCl-Lösung gewaschen. Das Polymer wird dann 24 Stunden lang in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 84%



Summenformel: (C₅₅H₅₂O₂)_n

Molmasse der Wiederholungseinheit: 745,01 g/mol

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7,74 (d, *J* = 7,7, 2 H, H⁵), 7,61-7,25 (m, 22 H), 6,95 (s, 2 H, H^{3'''}), 3,86 (t, *J* = 6,3, 4 H, H⁷), 1,62 (qn, *J* = 6,7, 4 H, H⁸), 1,32-1,15 (m, 12 H, H⁹, H¹⁰, H¹¹), 0,77 (t, *J* = 6,7, 6 H, H¹²).

¹³C NMR (CDCl₃) δ = 151,56 (C¹), 150,78 (C^{2'''}), 145,30 (C^{4'}), 140,63, 139,69, 139,60, 137,71, 130,74 (C^{1'}, C^{1''}, C^{1'''}, C^{4''}, C⁶), 130,26, 129,00, 128,23, 127,27, 126,87, 126,64 (C², C^{2'}, C^{2''}, C³, C^{3'}, C^{3''}), 120,68 (C⁵), 116,53 (C^{3'''}), 70,04 (C⁷), 65,49 (Fluoren-sp³-C), 31,83 (C⁸), 29,70, 26,14, 22,95 (C⁹, C¹⁰, C¹¹), 14,37 (C¹²).

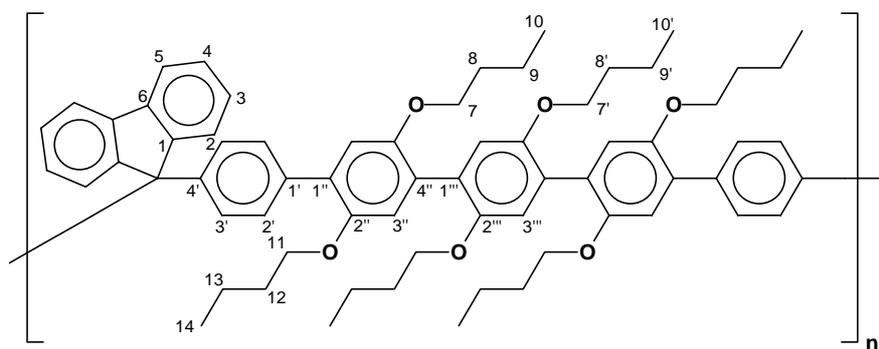
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2926, 2855, 1601, 1485, 1376, 1205, 1004, 815 cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. C 88,67 H 7,03
gef. C 86,78 H 6,91

7.3.17 Polymer P5

Unter Stickstoffatmosphäre wird ein 100 mL Stickstoffkolben mit 0,4563 g (0,8 mmol) **25**, 0,6566 g (0,8 mmol) **20**, 8 mL 2-molarer Kaliumcarbonat-Lösung und 7 mL THF befüllt. Der Ansatz wird mehrmals entgast und anschließend mit Stickstoff begast. Dann werden 0,028 g (0,024 mmol, 3 Mol-% in Bezug auf die Monomere) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 1 mL THF zugegeben und der Ansatz nochmals entgast. Das Reaktionsgemisch wird vier Tage lang bei 80 °C kräftig gerührt. Während dieses Zeitraums ist eine Dunkelfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten. Nach dem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde das gesamte Reaktionsgemisch in Methanol gegossen. Der Niederschlag wird separiert und mit Aceton gewaschen. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und die Lösung wird durch einen Teflon-Membran-Filter filtriert. Das im Filtrat enthaltene Polymer wird durch Eintropfen in 400 mL Methanol, 50 mL Wasser und 50 mL Aceton gefällt. Der Niederschlag wird isoliert und mit verdünnter HCl-Lösung gewaschen. Das Polymer wird anschließend 24 Stunden lang in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 %, weißer Feststoff



Summenformel: $(\text{C}_{67}\text{H}_{76}\text{O}_6)_n$

Molmasse der Wiederholungseinheit: 977,33 g/mol

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7,73$ (d, $J = 7,4$, 2 H, H^5), 7,47-6,88 (m, 20 H), 3,86-3,77 (m, 12 H, H^7 , $\text{H}^{7'}$, H^{11}), 1,63-1,48 (m, 12 H, H^8 , $\text{H}^{8'}$, H^{12}), 1,35-1,18 (m, 12 H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{13}), 0,83-0,73 (m, 18 H, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, H^{14}).

^{13}C NMR (CDCl_3) $\delta = 151,84$, 151,12, 150,39, 150,02, 144,78, 140,66, 137,38, 130,49, 129,74, 128,23, 128,17, 127,69, 126,83, 120,55, 118,03, 117,53, 116,42 (C^{1-6} , $\text{C}^{1'-4'}$, $\text{C}^{1''-4''}$, $\text{C}^{1'''-3'''}$), 69,73, 69,68, 69,60 (C^7 , $\text{C}^{7'}$, C^{11}); 65,67 (Fluoren- $\text{sp}^3\text{-C}$), 31,96, 31,85 (C^8 , $\text{C}^{8'}$, C^{12}), 19,70, 19,61, 19,60 (C^9 , $\text{C}^{9'}$, C^{13}), 14,21 (C^{10} , $\text{C}^{10'}$, C^{14}).

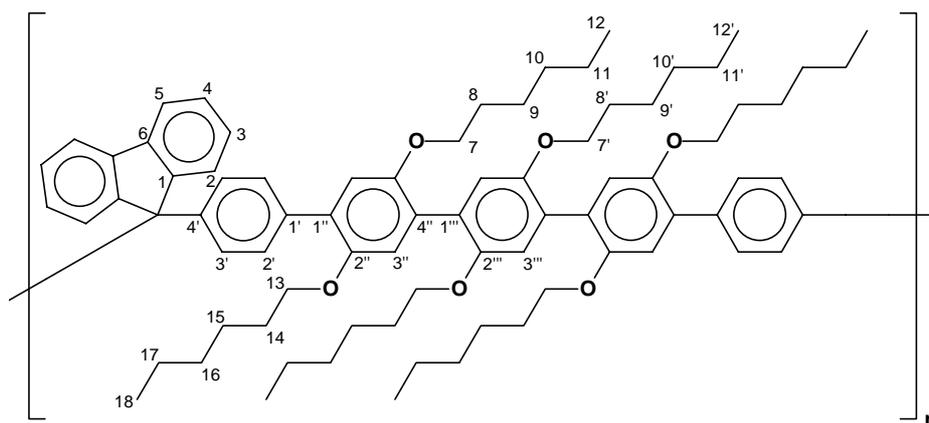
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3453, 2956, 2868, 1636, 1468, 1362, 1254, 1203, 1068, 1023, 84, 735 cm^{-1} .

Elementaranalyse:	ber.	C 82,34	H 7,84
	gef.	C 81,95	H 7,57

7.3.18 Polymer P6

Die Synthese von **P6** erfolgt, wie in Kap. 7.3.17 für **P5** beschrieben, unter Einsatz von 0,4563 g (0,8 mmol) **25**, 0,7912 g, (0,8 mmol) **21**, 8 mL 2-molarer Kaliumcarbonat-Lösung, 8 mL THF und zuletzt 0,028 g (0,024 mmol, 3 Mol-% in Bezug auf die Monomere) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

Ausbeute: 77 %, weißer Feststoff



Summenformel: $(\text{C}_{79}\text{H}_{100}\text{O}_6)_n$

Molmasse der Wiederholungseinheit: 1145,65 g/mol

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7,72$ (d, $J = 7,4$, 2 H, H^5), 7,46-6,88 (m, 20 H), 3,83-3,77 (m, 12 H, H^7 , $\text{H}^{7'}$, H^{13}), 1,64-1,49 (m, 12 H, H^8 , $\text{H}^{8'}$, H^{14}), 1,28-1,14 (m, 36 H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$, H^{15} , H^{16} , H^{17}), 0,79-0,71 (m, 18 H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$, H^{18}).

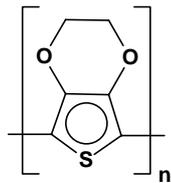
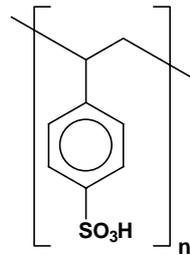
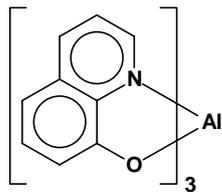
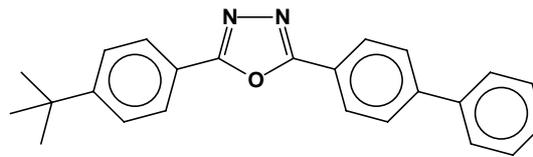
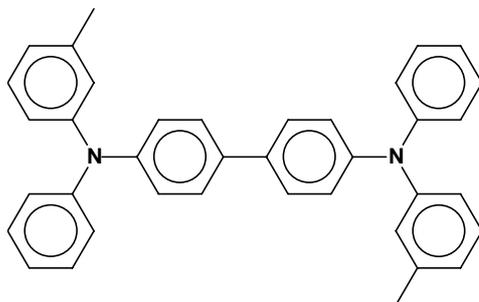
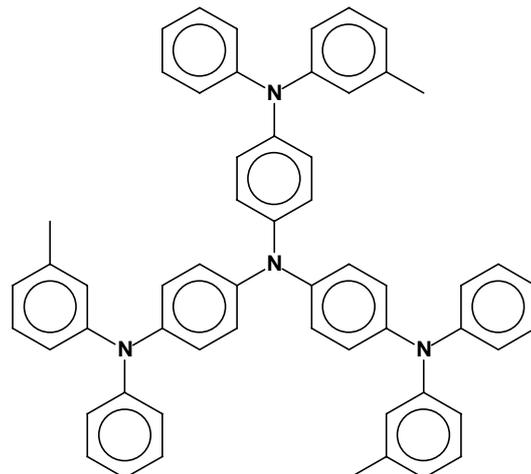
^{13}C NMR (CDCl_3) $\delta = 151,90$, 151,10, 150,41, 150,05, 144,78, 140,70, 137,42, 130,34, 129,78, 128,27, 128,19, 127,85, 127,69, 126,85, 120,56, 117,79, 117,48, 116,47 (C^{1-6} , $\text{C}^{1'-4'}$, $\text{C}^{1''-4''}$, $\text{C}^{1'''-3'''}$), 70,12, 69,96, 69,83 (C^7 , $\text{C}^{7'}$, C^{13}), 65,70 (Fluoren- sp^3 -C), 32,01, 31,93 (C^8 , $\text{C}^{8'}$, C^{14}), 29,89, 29,75, 26,18, 26,14, 23,01, 22,98 (C^9 , $\text{C}^{9'}$, C^{10} , $\text{C}^{10'}$, C^{11} , $\text{C}^{11'}$, C^{15} , C^{16} , C^{17}), 14,44, 14,42 (C^{12} , $\text{C}^{12'}$, C^{18}).

Elementaranalyse:	ber.	C 82,82	H 8,80
	gef.	C 82,37	H 8,73

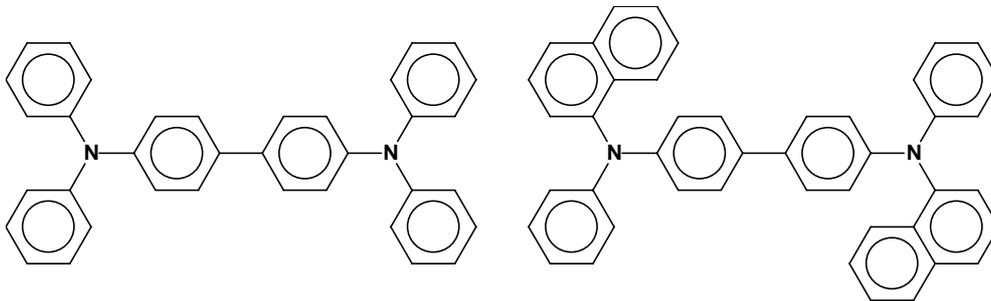
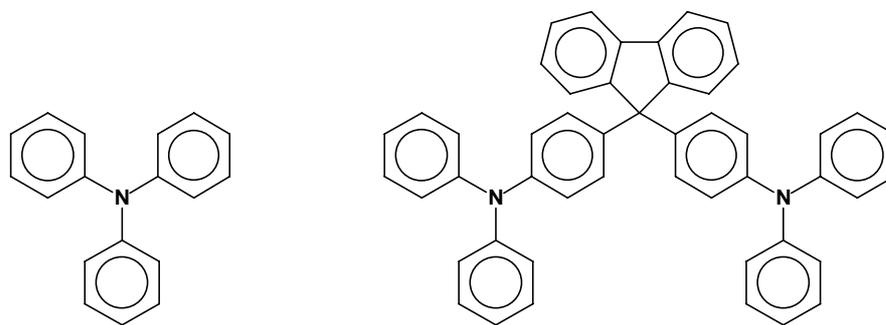
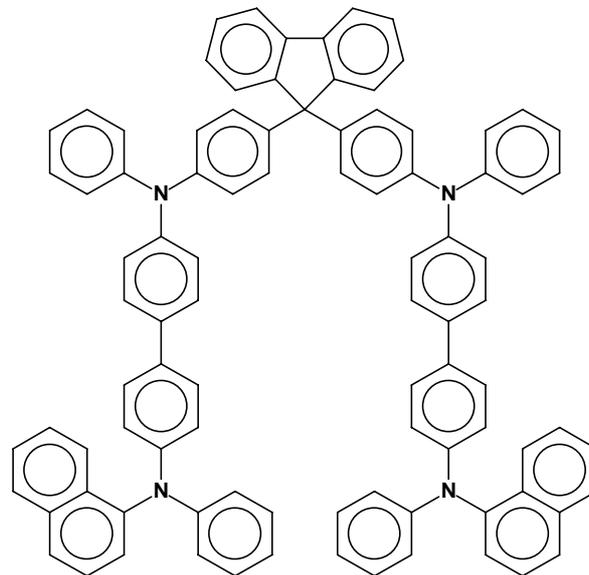
8 Anhang

8.1 Strukturformeln der chemischen Verbindungen

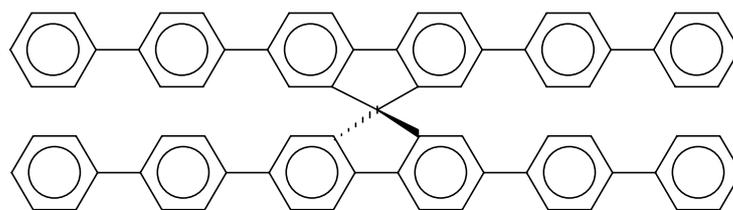
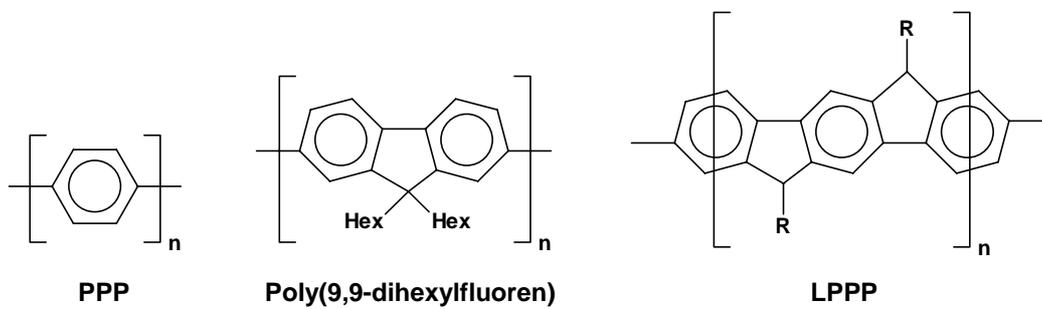
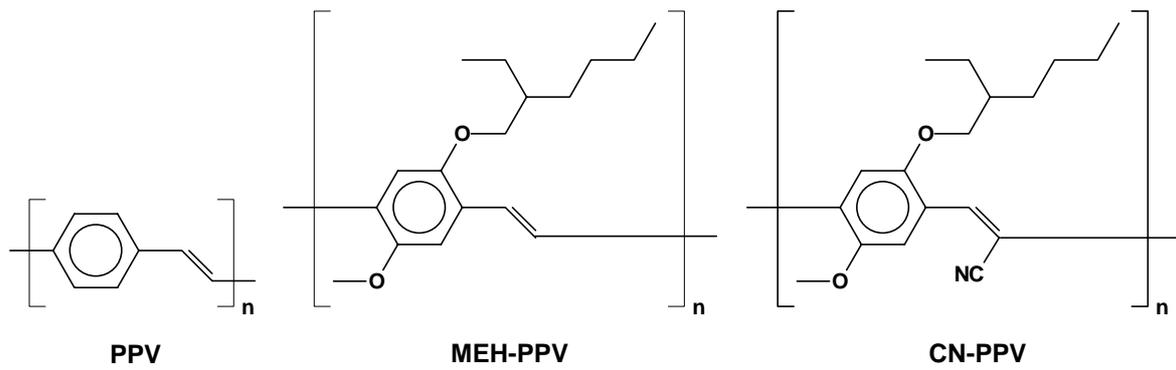
8.1.1 In OLEDs eingesetzte Materialien

**PEDOT****PSS****Alq₃****PBD****TPD****MTDATA**

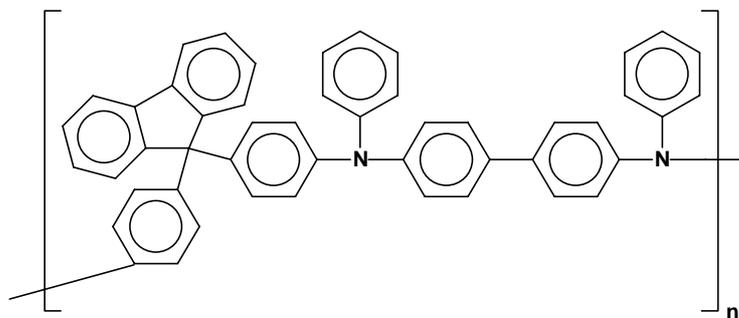
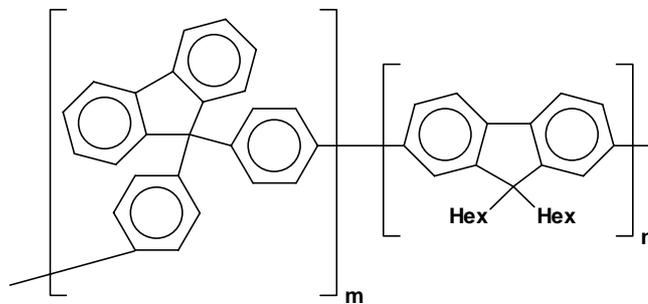
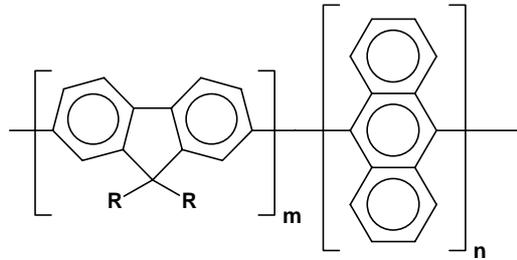
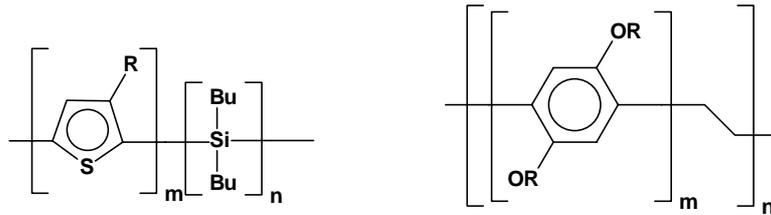
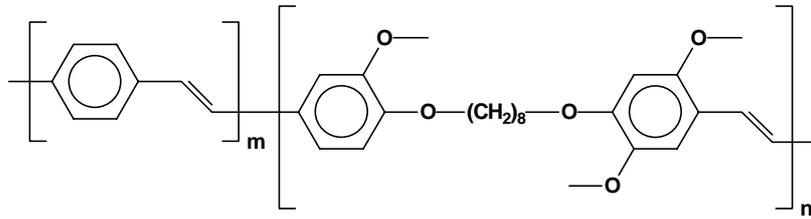
8.1.2 Die charakterisierten Triarylaminderivaten

**1 (TPB)****2 (α -NPD)****3 (TPA)****4 (F-TPA)****5 (F-1 α NPD)**

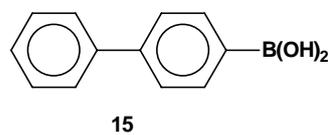
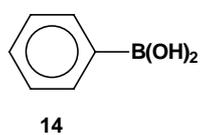
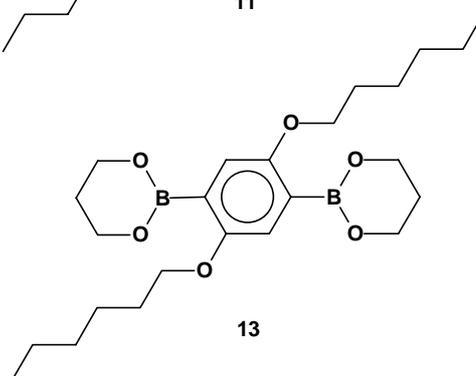
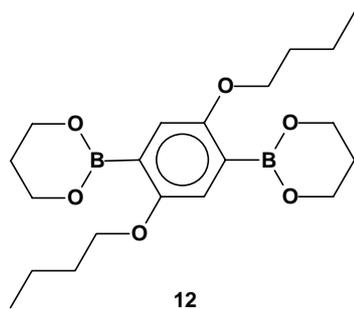
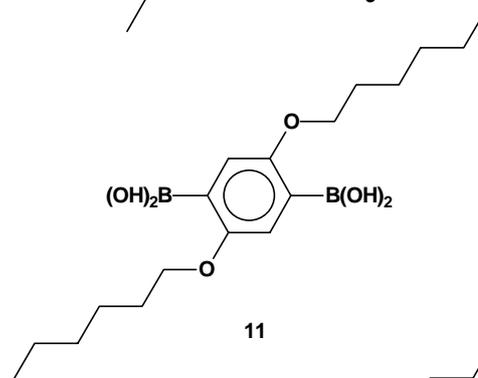
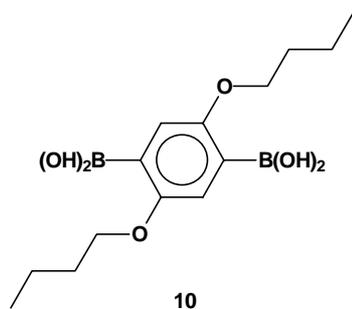
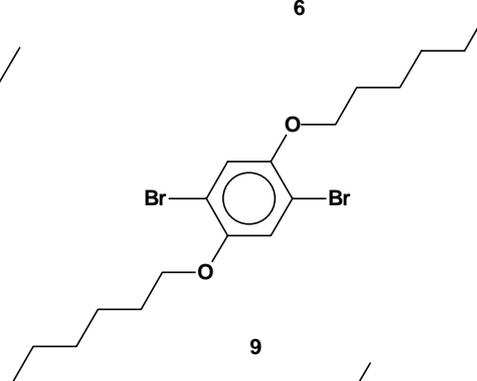
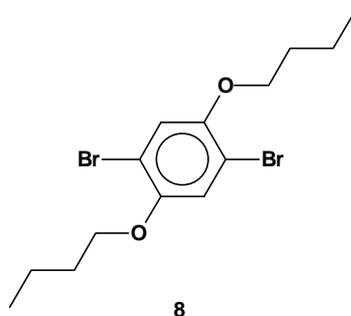
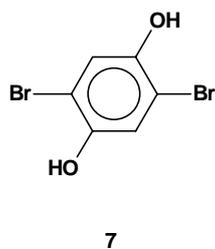
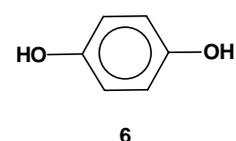
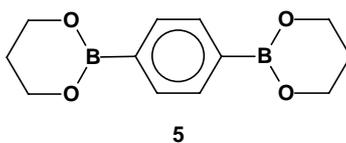
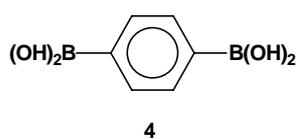
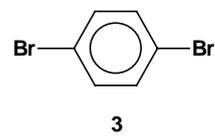
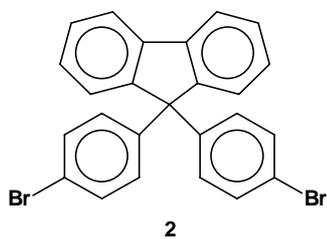
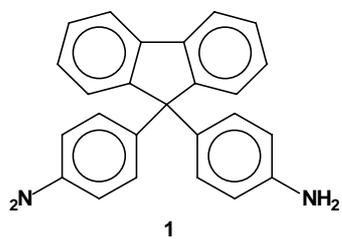
8.1.3 In PLEDs eingesetzte Materialien

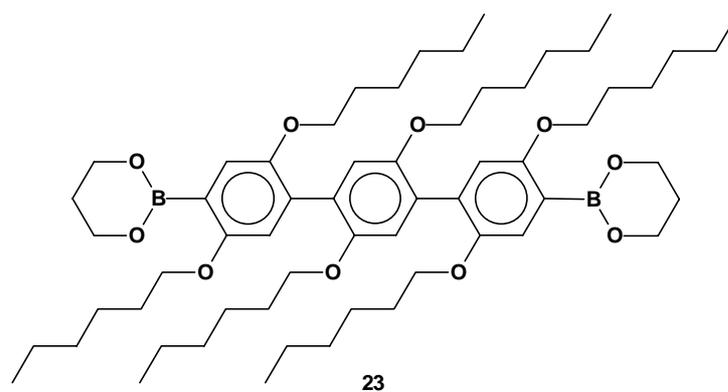
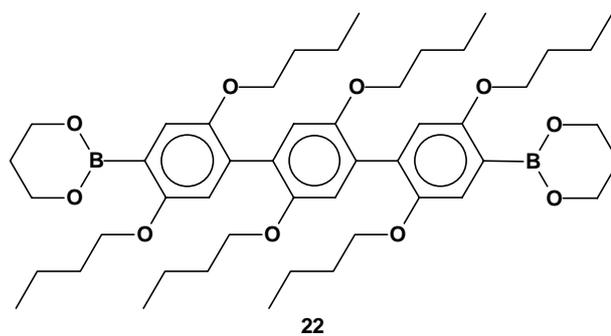
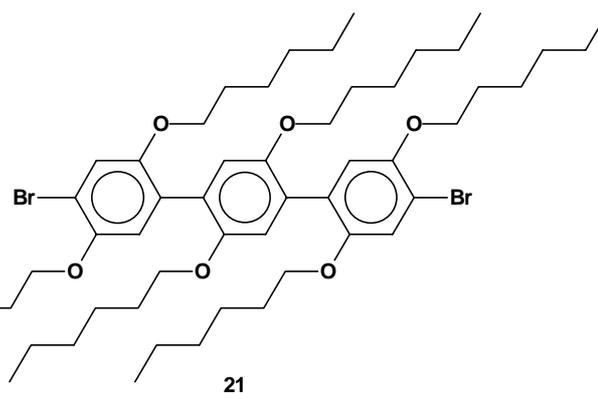
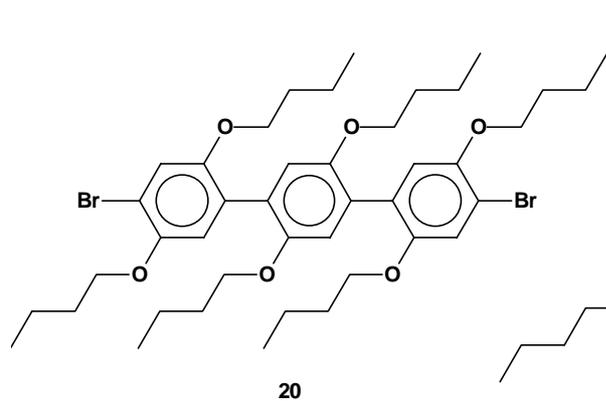
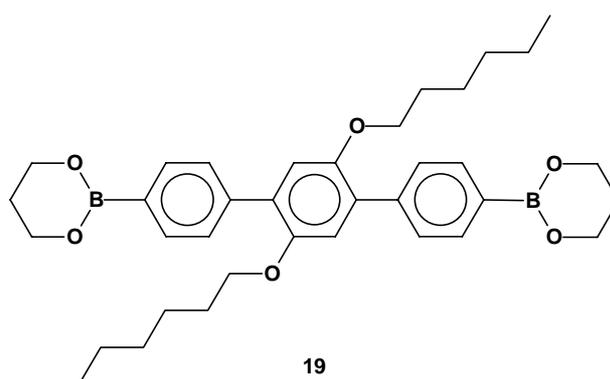
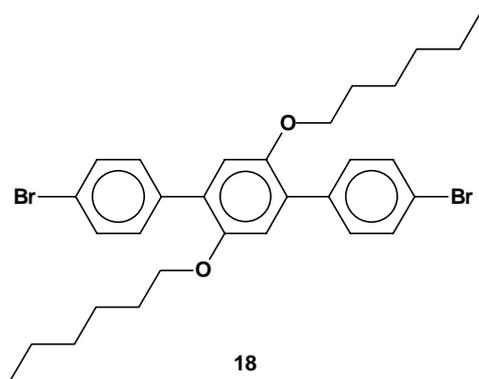


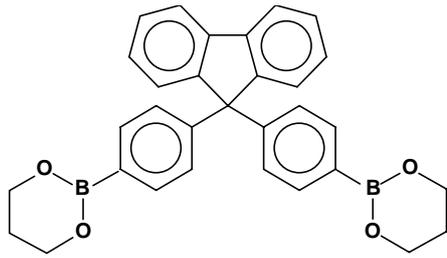
Spiro-6-PPP

8.1.4 Polymere mit nicht- π -konjugierten Einheiten in der Hauptkette

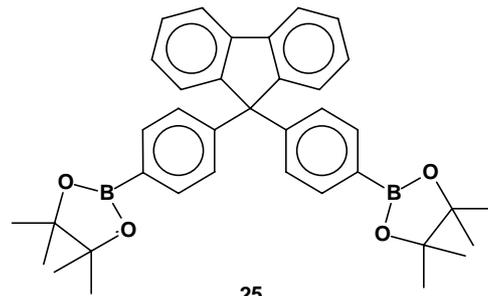
8.1.5 In der vorliegenden Arbeit verwendeten niedermolekularen Verbindungen





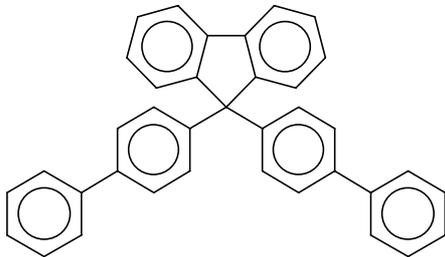


24

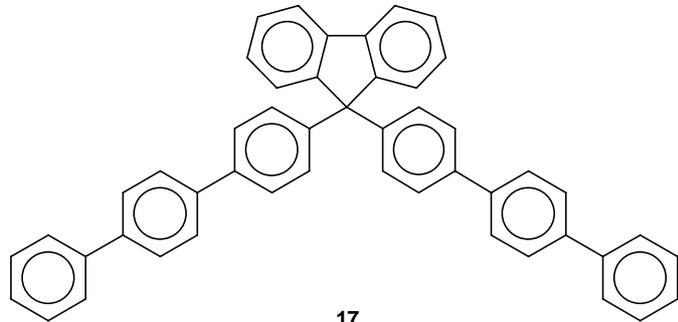


25

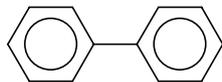
8.1.6 Die Modellverbindungen



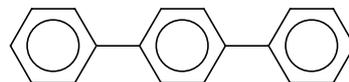
16



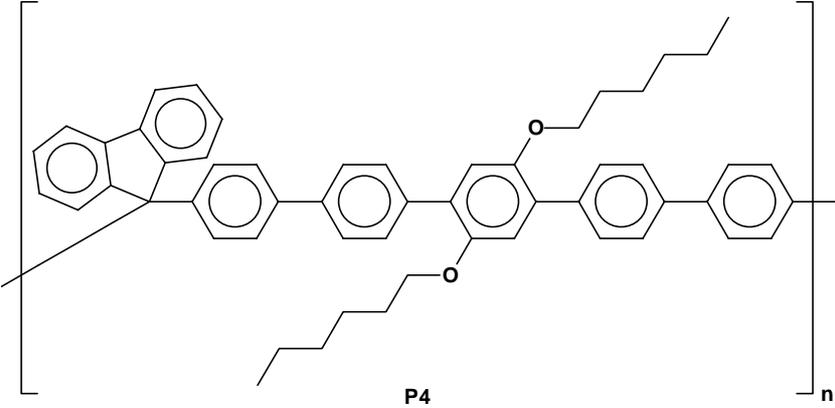
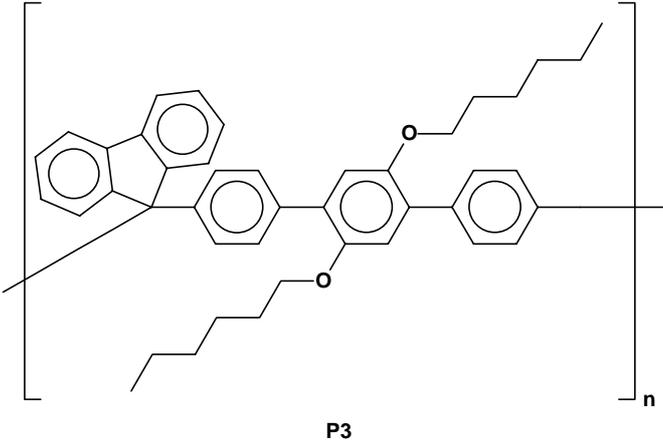
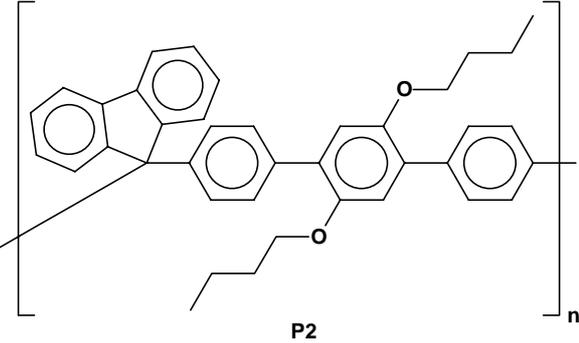
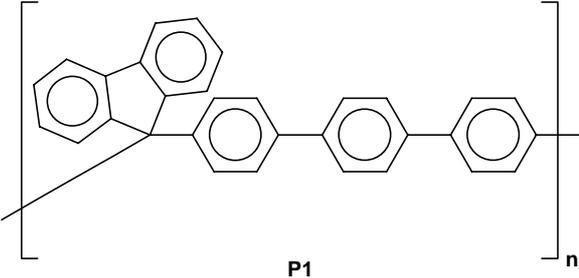
17

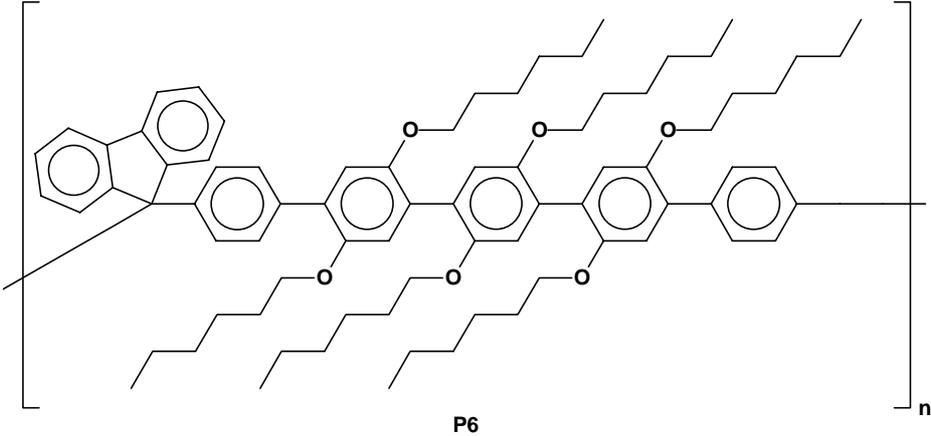
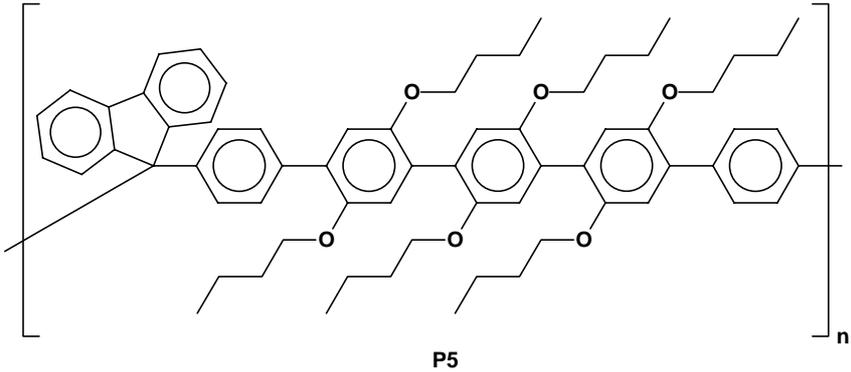


Biphenyl

*p*-Terphenyl

8.1.7 In der vorliegenden Arbeit hergestellten Polymeren





8.2 Publikationen

- P. Rapta, R. Fáber, L. Dunsch, A. Neudeck, O. Nuyken

***In situ* EPR and UV-vis spectroelectrochemistry of hole-transporting organic substrates**

Spectrochem. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **56**(2), 357 (2000).

- R. Fáber, G. F. Mielke, P. Rapta, A. Staško, O. Nuyken

Anodic oxidation of novel hole-transporting materials derived from tetraarylbenzidines. Electrochemical and spectroscopic characterization.

Collect. Czech. Chem. Commun. **65**(9), 1403 (2000).

- R. Fáber, A. Staško, O. Nuyken

Synthesis and characterization of new copolymers based on fluorenylidene-linked conjugated oligo(*p*-phenylene)s

Macromol. Chem. Phys., **201**, 2257 (2000).

- R. Fáber, A. Staško, O. Nuyken

New polymers based on fluorenylidene-linked conjugated oligo(*p*-phenylene)s

Macromol. Chem. Phys., im Druck.

- R. Fáber, A. Staško, O. Nuyken

New blue crosslinkable polymers for organic light emitting devices

J. Macromol. Sci.: Pure and Applied Chemistry, im Druck.

- R. Fáber, A. Staško, O. Nuyken, A. Kanitz

Copolymere halbleitende Materialien auf der Basis von Oligo-Phenylen

Patent DE 10033111.4.

9 Literaturverzeichnis

- ¹ R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- ² R. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Physics World* **12**, 35 (1999).
- ³ <http://www.chipcenter.com/eexpert/dbraun/main.html> (August 2000)
- ⁴ A. Bernanose, M. Comte, P. Vounaux, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **50**, 64 (1953).
- ⁵ M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963).
- ⁶ W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 229 (1965).
- ⁷ C. W. Tang, S. A. V. Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- ⁸ C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1489 (1989).
- ⁹ 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* **347**, 539 (1990).
- ¹⁰ D. D. C. Bradley, *Synth. Met.* **54**, 401 (1993).
- ¹¹ Produktinformation zu Autokassettenradio KEH-P8800R, Auto-CD-Tuner DEH-P8000R, DEH-P9000R und MEH-P9000R, *Pioneer Electronics GmbH*, (2000).
- ¹² B. Zellmann, *Forschung und Innovation (Siemens AG)* **II/99**, 42 (1999).
- ¹³ *Der SPIEGEL* 229, vom 6.12.1999.
- ¹⁴ J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **273**, 884 (1996).
- ¹⁵ I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- ¹⁶ H. Vestweber, J. Oberski, A. Greiner, W. Heitz, R. F. Mahrt, H. Bässler, *Adv. Mat. Opt. Electr.* **2**, 197 (1993).
- ¹⁷ M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **31**, 76 (1997).
- ¹⁸ D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982 (1991).
- ¹⁹ E. Etdedgui, H. Razafitrimo, Y. Gao, B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2705 (1995).

- ²⁰ M. Abkowitz, D. M. Pai, *Philos. Mag.* **B53**, 193 (1986).
- ²¹ U. Albrecht, H. Bässler, *Chem. Phys.* **199**, 207 (1995).
- ²² Y.-H. Tak, H. Vestweber, H. Bässler, A. Bleyer, R. Stockmann, H.-H. Hörhold, *Chem. Phys.* **212**, 471 (1996).
- ²³ P. W. Atkins,
Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim S. 475-492 (1988).
- ²⁴ D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer,
Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente, WILEY-VCH, Weinheim (1998).
- ²⁵ M. Deussen, P. H. Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, H. Bässler,
Chem. Phys. **270**, 147 (1996).
- ²⁶ R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. F. Mahrt, H. Kurz, V. I. Arkhipov, H. Bässler, E. O. Göbel, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1440 (1994).
- ²⁷ U. Lemmer, R. F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bässler, E. O. Göbel,
Appl. Phys. Lett. **62**, 2827 (1993).
- ²⁸ M. Pope, C. E. Svenberg,
Electronic Processes in Organic Crystals, Clarendon, Oxford (1982).
- ²⁹ C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
- ³⁰ J. Littmann, P. Martic, *J. Appl. Phys.* **72**, 1957 (1992).
- ³¹ G. Vaubel, H. Bässler, D. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 334 (1971).
- ³² V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, C. W. Tang,
Appl. Phys. Lett. **69**, 1492 (1996).
- ³³ V.-E. Choong, Y. Park, B. R. Hsieh, C. W. Tang, Y. Gao,
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **38**, 392 (1997).
- ³⁴ V. E. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, C. W. Tang,
J. Vac. Sci. Technol., A **15**, 1745 (1997).
- ³⁵ V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, *Macromol. Symp.* **125**, 83 (1997).

- ³⁶ M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 744 (1994).
- ³⁷ D. V. Khramtchenkov, V. I. Arkhipov, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **81**, 6954 (1997).
- ³⁸ T. Braig, Dissertation, Technische Universität München (2000).
- ³⁹ Y. H. Tak, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **81**, 6963 (1997).
- ⁴⁰ C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 799 (1990).
- ⁴¹ C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 531 (1990).
- ⁴² C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3853 (1995).
- ⁴³ Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **6**, 677 (1994).
- ⁴⁴ J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1665 (1997).
- ⁴⁵ S. Dirr, H.-H. Johnnes, S. Wiese, D. Ammermann, A. Böhler, W. Grahn, W. Kowalsky, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**(1), 331 (1997).
- ⁴⁶ G. F. Mielke, Dissertation, Technische Universität München (2000).
- ⁴⁷ C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1348 (1997).
- ⁴⁸ A. Andersson, N. Johansson, P. Bröms, N. Yu, D. Lupo, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* **10**, 859 (1998).
- ⁴⁹ A. C. Arias, J. R. de Lima, I. A. Hümmelgen, *Adv. Mater.* **10**, 392 (1998).
- ⁵⁰ V. Adamovich, A. Shoustikov, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **11**, 727 (1999).
- ⁵¹ G. Gu, Z. Shen, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **9**, 725 (1997).
- ⁵² G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **357**, 477 (1992).
- ⁵³ P. Brömas, J. Birgersson, N. Johansson, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Synth. Met.* **74**, 179 (1995).
- ⁵⁴ F. Li, H. Tang, J. Andereg, J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1233 (1997).
- ⁵⁵ M. Matsamura, Y. Jinde, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2872 (1998).
- ⁵⁶ L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 152 (1997).

- ⁵⁷ J. C. Scott, S. A. Carter, S. Karg, M. Angelopoulos,
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **38**, 384 (1997).
- ⁵⁸ J. C. Scott, S. A. Carter, S. Karg, M. Angelopoulos, *Synth. Met.* **85**, 1197 (1997).
- ⁵⁹ A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, **110**, 417 (1998);
Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 402 (1998).
- ⁶⁰ E. Gautier, A. Laurin, J.-M. Nunzi, A. Schalchli, J.-J. Benattar, D. Vital,
Appl. Phys. Lett. **69**, 1071 (1996).
- ⁶¹ A. R. Schlattmann, D. W. Floet, A. Hilberer, F. Garten, P. J. M. Smulders, T. M. Klapwijk,
G. Hadziioannou, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1764 (1996).
- ⁶² C.-I. Chao, K.-R. Chuang, S. A. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2894 (1996).
- ⁶³ M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz,
Nature **405**, 661 (2000).
- ⁶⁴ T. J. Marks, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, J. Anderson,
P. Lee, N. Armstrong, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **488**, 385 (1998).
- ⁶⁵ J. E. Malinsky, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, J. D. Anderson, A. G. Richter, T. J. Marks, N.
R. Armstrong, B. Kippelen, P. Dutta, N. Peyghambarian, *Adv. Mater.* **11**, 227 (1999).
- ⁶⁶ P. K. H. Ho, M. Granström, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Adv. Mater.* **10**, 769 (1998).
- ⁶⁷ H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. McElvain, J. N. Miller, R. L. Moon, D. B. Roitman,
J. R. Sheats, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 382 (1997).
- ⁶⁸ M. Thelakkat, R. Fink, P. Poesch, J. Ring, H.-W. Schmidt,
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **38**, 394 (1997).
- ⁶⁹ C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, *Macromol. Symp.* **125**, 1 (1997).
- ⁷⁰ J. L. Segura, *Acta Polym.* **49**, 319 (1998).
- ⁷¹ Y. Abe, K. I. Onisawa, S. Aratani, M. Hanazono, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 641 (1992).
- ⁷² Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima, K. Yoshino,
Appl. Phys. Lett. **62**, 3250 (1993).
- ⁷³ J. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **32**, L917 (1993).

- ⁷⁴ M. Strukelj, J. C. Hedrick, J. L. Hedrick, R. Tweig, *Macromolecules* **27**, 6277 (1994).
- ⁷⁵ E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3498 (1966).
- ⁷⁶ R. F. Nelson, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3925 (1968).
- ⁷⁷ H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, A. Okada, *Chem. Commun.* 2175 (1996).
- ⁷⁸ D. F. O'Brien, P. E. Burrows, S. R. Forrest, B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **10**, 1108 (1998).
- ⁷⁹ M. Fujihira, L. M. Do, C. Ganzorig, A. Koike, T. Kato, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 380 (1997).
- ⁸⁰ S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, T. Yaga, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1929 (1997).
- ⁸¹ P. Fenter, F. Schreiber, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 521 (1997).
- ⁸² S. A. VanSlyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160 (1996).
- ⁸³ B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **10**, 2235 (1998).
- ⁸⁴ M. Thelakkat, A. Bacher, R. Fink, F. Haubner, H.-W. Schmidt, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 396 (1997).
- ⁸⁵ S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, Y. Taga, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 388 (1997).
- ⁸⁶ S. Tokito, H. Tanaka, A. Okade, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 878 (1996).
- ⁸⁷ J. Louie, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11695 (1997).
- ⁸⁸ J. Louie, J.F. Hartwig, *Macromolecules* **31**, 6737 (1998).
- ⁸⁹ Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inaba, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 807 (1994).
- ⁹⁰ C. Giebeler, H. Antoniadis, D.D.C. Bradley, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* **85**, 608 (1999).
- ⁹¹ H. Fujii, T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, K. Shibata, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 376 (1997).
- ⁹² D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **4**, 756 (1992).

- ⁹³ J. M. Tour, *Adv. Mater.* **6**, 190 (1994).
- ⁹⁴ D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **71**, 1506 (1979).
- ⁹⁵ A. Lux, S.C. Moratti, X.-C. Li, A.C. Grimsdale, J.E. Davies, P.R. Raithby, J. Grüner, F. Cacialli, R.H. Friend, A.B. Holmes, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **37**, 202 (1996).
- ⁹⁶ H. Vestweber, A. Greiner, U. Lemmer, R.F. Mahrt, R. Richert, W. Heitz, H. Bässler, *Adv. Mater.* **4**, 661 (1992).
- ⁹⁷ H. Bässler, A. Gainer, W. Heitz, J.H. Wendorff, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 313 (1997).
- ⁹⁸ R. Bayer, T. Pöhlmann, O. Nuyken, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **14**, 359 (1993).
- ⁹⁹ J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1666 (1996).
- ¹⁰⁰ H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo, *Adv. Mater.* **10**, 1340 (1998).
- ¹⁰¹ N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *Nature* **365**, 628 (1993).
- ¹⁰² G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **4**, 36 (1992).
- ¹⁰³ G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **51**, 383 (1992).
- ¹⁰⁴ A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polym.* **44**, 59 (1993).
- ¹⁰⁵ Y. Yang, Q. Pei, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **79**, 934 (1996).
- ¹⁰⁶ F. L. Klavetter, G. Gustafsson, A. J. Heeger, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **69**, 153 (1993).
- ¹⁰⁷ V. Cimrová, M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.* **8**, 146 (1996).
- ¹⁰⁸ Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7416 (1996).
- ¹⁰⁹ M. Yoshida, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 734 (1996).
- ¹¹⁰ M. Grell, X. Long, D. D. C. Bradley, M. Inbasekara, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **9**, 798 (1997).

- ¹¹¹ M. Kreyenschmidt, G. Klärner, T. Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. D. Miller, *Macromolecules* **31**, 1099 (1998).
- ¹¹² T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **12**, 58 (2000).
- ¹¹³ R. D. Miller, J.-I. Lee, G. Klärner, V. Y. Lee, A. Nelson, D. Markiewicz, E. Chan, J.-P. Chen, J. C. Scott,
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **41**, 833 (2000).
- ¹¹⁴ X. Jiang, S. Liu, L. Zheng, M. Liu, A. K.-Y. Jen,
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **41**, 873 (2000).
- ¹¹⁵ S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E. P. Woo,
Appl. Phys. Lett. **73**, 2453 (1998).
- ¹¹⁶ Y. Ohmori, K. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1941 (1991).
- ¹¹⁷ G. Klärner, M. H. Darvey, W.-D. Chen, J. C. Scott, R. D. Miller,
Adv. Mater. **10**, 993 (1998).
- ¹¹⁸ J. Lee, G. Klärner, J. P. Chen, J. C. Scott, R. D. Miller, *SPIE* **3623**, 2 (1999).
- ¹¹⁹ Y. He, S. Gong, R. Hattori, J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2264 (1999).
- ¹²⁰ U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Macromol. Chem.* **193**, 1127 (1992).
- ¹²¹ D. Hertel, U. Scherf, H. Bässler, *Adv. Mater.* **10**, 1119 (1998).
- ¹²² R. L. Elsenbaumer, L. W. Schacklette,
Handbook of Conducting Polymers: Vol. 1, Marcel Dekker, New York (1986).
- ¹²³ H. S. Nalwa,
Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd, S. 205-242 (1997).
- ¹²⁴ J. G. Speight, P. Kovacic, F. W. Koch,
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. **C5**, 295 (1971).
- ¹²⁵ P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **87**, 357 (1987).
- ¹²⁶ D. G. H. Ballard, A. Curtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor,

- J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 954 (1983).
- ¹²⁷ D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *Macromolecules* **21**, 294 (1988).
- ¹²⁸ G. K. Noren, J. K. Stille, *J. Polym. Sci., Part D, Macromol. Rev.* **5**, 385 (1971).
- ¹²⁹ W. Kern, R. Gehm, M. Siebel, *Makromol. Chem.* **15**, 170 (1955).
- ¹³⁰ W. Kern, R. Gehm, *Angew. Chem.* **62**, 337 (1950).
- ¹³¹ H. O. Wirth, R. Müller, W. Kern, *Makromol. Chem.* **77**, 90 (1964).
- ¹³² G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **4**, 93 (1949).
- ¹³³ T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2091 (1978).
- ¹³⁴ T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **353** (1977).
- ¹³⁵ T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **25**, 1214 (1992).
- ¹³⁶ N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **11**, 513 (1981).
- ¹³⁷ N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **95**, 2457 (1995).
- ¹³⁸ R. B. Miller, S. Dugar, *Organometallics* **3**, 1261 (1984).
- ¹³⁹ A. R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.* **47**, 221 (1993).
- ¹⁴⁰ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **30**, 1060 (1989).
- ¹⁴¹ U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **12**, 489 (1991).
- ¹⁴² J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **45**, 244 (1994).
- ¹⁴³ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **30**, 1054 (1989).
- ¹⁴⁴ I. G. C. Coutts, H. R. Goidschmid, O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc. C*, 488 (1970).
- ¹⁴⁵ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **191**, 1991 (1990).
- ¹⁴⁶ M. Remmers, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid. Commun.* **17**, 239 (1996).
- ¹⁴⁷ H.-G. Elias, *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf, Zug, S. 101 (1996).

- ¹⁴⁸ M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **30**(25), 7686 (1997).
- ¹⁴⁹ F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12441 (1997).
- ¹⁵⁰ F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *Macromolecules* **31**, 2047 (1998).
- ¹⁵¹ J. Heinze, *Angew. Chem.* **96**, 823 (1984).
- ¹⁵² M. Otto, „*Analytische Chemie*“, Verlag Chemie, Weinheim (1995).
- ¹⁵³ K. Scheffer, H. B. Stegmann, „*Elektronenspinresonanz*“, Springer Verlag, Berlin (1970).
- ¹⁵⁴ M. Thelakkat, R. Fink, P. Poesch, J. Ring, H.-W. Schmidt, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**(1), 394 (1997).
- ¹⁵⁵ C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, *Macromol. Symp.* **125**, 1 (1997).
- ¹⁵⁶ J. L. Segura, *Acta Polym.* **49**, 319 (1998).
- ¹⁵⁷ J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **7**, 551 (1995).
- ¹⁵⁸ A. Schmidt, M. L. Anderson, D. Dunphy, F. Wehrmeister, K. Müllen, N. R. Armstrong, *Adv. Mater.* **7**, 722 (1995).
- ¹⁵⁹ M. Stolka, J.F. Yanus, D.M. Pai, *J. Phys. Chem.* **88**, 4707 (1984).
- ¹⁶⁰ J. Kido, G. Harada, K. Nagai, *Chem. Lett.* 161 (1996).
- ¹⁶¹ D.U. Kim, T. Tsutsui, S Saito, *Polymer* **36**, 2481 (1995).
- ¹⁶² E.S. Kolb, R.A. Gaudiana, P.G. Metha, *Macromolekules* **29**, 2359 (1996).
- ¹⁶³ D.U. Kim, T. Tsutsui, S. Saito, *Chem. Lett.* 587 (1995).
- ¹⁶⁴ J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissörtel, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 349 (1997).
- ¹⁶⁵ J. Salbeck, F. Weissörtel, J. Bauer, *Macromol. Symp.*, **125**, 121 (1997).
- ¹⁶⁶ G. F. Mielke, O. Nuyken, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **41**, 877 (2000).
- ¹⁶⁷ R. Fáber, A. Staško, O. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 2257 (2000).
- ¹⁶⁸ M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7217 (1996).

- ¹⁶⁹ J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7215 (1996).
- ¹⁷⁰ J. D. Anderson, E. M. McDonald, P. A. Lee, M. L. Anderson, E.L. Ritchie, H.K. Hall, T. Hopkins, E.A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan, S. Barlow, S.R. Marder, G.E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R.M. Wightman, N.R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9646 (1998).
- ¹⁷¹ S.C. Creason, J. Wheeler and R.F. Nelson, *J. Org. Chem.* **37**, 4440 (1972).
- ¹⁷² L.S. Marcoux, R.N. Adams and S.W. Feldberg, *J. Phys. Chem.* **73**, 2611 (1969).
- ¹⁷³ H. Debrodt and K.E. Heusler, *Z. Phys. Chem. N. F.* **125**, 35 (1981).
- ¹⁷⁴ T. Sumiyoshi, *Chem. Lett.* 645 (1995).
- ¹⁷⁵ M. Oyama, K. Nozaki and S. Okazaki, *Anal. Chem.* **63**, 1387 (1991).
- ¹⁷⁶ R. P. Veregin, J. R. Harbour, *J. Phys. Chem.* **94**, 6231 (1990).
- ¹⁷⁷ F. A. Neugebauer, St. Bamberger, R. Groh, *Chem. Ber.* **108**, 2406 (1975).
- ¹⁷⁸ A. Petr, L. Dunsch, A. Neudeck, *J. Electroanal. Chem.* **412**, 153 (1996).
- ¹⁷⁹ A. Neudeck, L. Kress, *J. Electroanal. Chem.* **437**, 141 (1998).
- ¹⁸⁰ P. Rapta, A. Neudeck, A. Petr, L. Dunsch,
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **294**, 3625 (1998).
- ¹⁸¹ P. Rapta, R. Fáber, L. Dunsch, A. Neudeck, O. Nuyken,
Spectrochem. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **56**, 357 (2000).
- ¹⁸² R. Fáber, G. F. Mielke, P. Rapta, A. Staško, O. Nuyken,
Collect. Czech. Chem. Commun. **65**, 1403 (2000).
- ¹⁸³ M. Hay, F. L. Klavetter, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7112 (1995).
- ¹⁸⁴ G. G. Malliaras, J. K. Herrema, J. Wildeman, R. H. Wieringa, R. E. Gill, S. S. Lampoura, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **5**, 721 (1993).
- ¹⁸⁵ J. K. Herrema, P. F. van Hutten, R. E. Gill, J. Wildeman, R. H. Wierings, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **28**, 8102 (1995).
- ¹⁸⁶ A. Hilberer, P. F. van Hutten, J. Wildeman, G. Hadziioannou,
Macromol. Chem. Phys. **198**, 2211 (1997).

- ¹⁸⁷ X.-C. Li, F. Cacialli, M. Giles, J. Grüner, R.H. Friend, A.B. Holmes, S.C. Moratti, T. M. Yong, *Adv. Mater.* **7**, 898 (1995).
- ¹⁸⁸ F. Cacialli, X.-C. Li, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Synth. Met.* **75**, 161 (1995).
- ¹⁸⁹ J.-K. Lee, R. R. Schrock, D. R. Baigent, R. H. Friend, *Macromolecules* **28**, 1966 (1995).
- ¹⁹⁰ D. Lupo, J. Salbeck, H. Schenk, T. Stehlin, R. Stern, A. Wolf, W. Kreuder, Europäische Patentanmeldung der Hoechst AG, EP-A 0676461 (1995).
- ¹⁹¹ J. Salbeck, F. Weissörtel, J. Bauer, *Macromol. Symp.* **125**, 121 (1997).
- ¹⁹² U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **395**, 583 (1998).
- ¹⁹³ M. Moroni, J. Le Moigne, S. Luzzati, *Macromolecules* **27**, 562 (1994).
- ¹⁹⁴ V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Y. S. Vygodskii, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **C11**, 45 (1974).
- ¹⁹⁵ R. M. Harris, S. Padaki, P. Sybert, J. K. Stille, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **19**, 7 (1978).
- ¹⁹⁶ J. K. Stille, R. M. Harris, S. M. Padaki, *Macromolecules* **14**, 486 (1981).
- ¹⁹⁷ I. K. Varma, G. M. Fohlen, J. A. Parker, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **22**, 22 (1981).
- ¹⁹⁸ K. H. Park, T. Tani, M.-A. Kakimoto, Y. Imai, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1029 (1998).
- ¹⁹⁹ A. S. Davydov, *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **18**, 515 (1948).
- ²⁰⁰ W. Graupner, G. Grem, F. Meghdadi, Ch. Paar, G. Leising, U. Scherf, K. Müllen, W. Fischer, F. Stelzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **256**, 549 (1994).
- ²⁰¹ G. Klärner, R. D. Miller, *Macromolecules* **31**, 2007 (1998).
- ²⁰² K. N. Baker, A. V. Fratini, T. Resch, H. C. Knachel, W. W. Adams, E. P. Socci, B. L. Farmer, *Polymer* **34**, 1571 (1993).
- ²⁰³ L. Tietze, T. Eicher, "Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1991, p. 274.
- ²⁰⁴ A. G. Martínez, J. O. Barcina, A. de F. Cerezo, A.-D. Schlüter, J. Frahn,

- Adv. Mater.* **11**, 27 (1999).
- ²⁰⁵ N. West, persönliche Mitteilung.
- ²⁰⁶ H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld,
Organikum, 20. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, , S. 223 (1999).
- ²⁰⁷ H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 5. Aufl., Hüthig&Wepf, New York (1990), Bd. 1, Kap. 22. 6, S. 845 ff.
- ²⁰⁸ T. Zyung, J.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3420 (1995).
- ²⁰⁹ C. H. Cumpston, I. D. Parker, K. F. Jensen, *J. Appl. Phys.* **81**, 3716 (1997).
- ²¹⁰ H. H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß,
Z. Chem. **27**, 126 (1987).
- ²¹¹ A. G. Martínez, J. O. Barcina, A. de Fresno Cerezo, R. G. Rivas,
J. Am. Chem. Soc. **120**, 673 (1998).
- ²¹² E. Merck, *Lösungsmittel und Substanzen für die Spektroskopie*, s. 45, Darmstadt.
- ²¹³ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarbeitete Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1991).