

Entwicklung neuartiger stickstoffreicher Polyphenylene

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg-Universität

Frank Dierschke
geboren in Greifswald / Deutschland

Mainz, 2005

Inhaltsverzeichnis:

1	Grundlagen und Aufgabenstellung.....	1
1.1	Vorwort.....	1
1.2	Elektrisch leitfähige Polymere.....	1
1.3	Polyanilin.....	3
1.4	Konjugierte Halbleiter.....	6
1.4.1	Organische Leuchtdioden.....	6
1.4.1.1	Emittermaterialien.....	8
1.4.1.2	Transportmaterialien.....	13
1.4.2	Organische Solarzellen.....	16
1.4.2.1	Donator- und Akzeptormaterialien.....	19
1.5	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe für elektronische Anwendungen.....	21
1.5.1	Flüssigkristalline Materialien in Feldeffekttransistoren (FET).....	23
1.6	Aufgabenstellung und Motivation.....	25
1.7	Literaturverzeichnis.....	33
2	Polycarbazole.....	37
2.1	Einleitung.....	37
2.2	Synthese von 2,7-Dibromcarbazol.....	41
2.3	Darstellung von Leiterpolymeren auf der Basis von Carbazol.....	49
2.3.1	Einleitung.....	49
2.3.2	Synthese der Leiterpolycarbazole.....	53
2.3.2.1	Die Suzuki- und die Yamamoto-Polykondensation.....	53
2.3.2.2	Polyanilin mit Leiterstruktur.....	55
2.3.2.2.1	Darstellung der Monomere.....	55
2.3.2.2.2	Gewinnung des Polyanilins mit Leiterstruktur.....	59
2.3.2.2.3	Anilinoligomere mit Leiterstruktur.....	60
2.3.2.3	Leiterpolycarbazole mit Methylenbrücken.....	66
2.3.2.3.1	Darstellung der Monomere.....	66
2.3.2.3.2	Darstellung der Leiterpolymere.....	69
2.3.2.4	Analyse der optischen Eigenschaften der Leiterpolymere.....	72
2.3.2.5	Analyse der elektronischen Eigenschaften der Leiterpolymere.....	78
2.3.3	Verbesserung der Löslichkeit von Polycarbazolen.....	80
2.3.3.1	Untersuchung der optischen Eigenschaften.....	83

2.3.3.1.1	Stabilitätsuntersuchungen an Filmen von Poly-2,7-(2-decyltetradecylcarbazol).....	84
2.3.3.2	Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Poly-2,7-(2-decyltetradecylcarbazol).....	91
2.3.3.3	Verbesserung der Löslichkeit von Polycarbazolen mit Leiterstruktur.....	95
2.3.3.3.1	Darstellung der Monomere.....	95
2.3.3.3.2	Darstellung von löslichen Leiterpolycarbazolen.....	97
2.3.3.4	Untersuchung der optischen Eigenschaften von 67 und 69.....	101
2.3.4	Veränderung der elektronischen Eigenschaften von Polycarbazolen durch Copolymerisation.....	107
2.3.4.1	Untersuchung der optischen Eigenschaften von Copolymer 71.....	110
2.3.4.2	Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von 71.....	112
2.3.4.3	Synthese von Carbazolen mit Arylsubstituenten.....	114
2.3.4.4	Synthese von arylsubstituierten Polycarbazolen.....	117
2.3.4.5	Untersuchung der optischen Eigenschaften des Polymers 76.....	117
2.3.4.6	Analyse der elektronischen Eigenschaften von Polymer 76.....	120
2.3.4.7	Polycarbazole mit Ankergruppen für den Einsatz in Solarzellen.....	121
2.3.4.8	Polycarbazol als Lochtransportschicht.....	125
2.3.4.9	Untersuchung der optischen Eigenschaften von Polymer 86.....	128
2.4	Anwendungen von Polycarbazolen in elektronischen Bauteilen.....	131
2.4.1	Polycarbazole als emittierende Materialien in Leuchtdioden.....	131
2.4.1.1	Polymer 74 in einer OLED.....	133
2.4.2	Polycarbazole als Lochleiter in Solarzellen.....	142
2.4.2.1	Eigenschaften einer Solarzelle aus PDI und Polycarbazol 63.....	146
2.4.2.2	Verwendung des Leiterpolycarbazols 67 als Donatormaterial in einer Solarzelle.....	151
2.4.2.3	Solarzellen auf der Basis von CdTe-Nanopartikeln und dem Carbazol-Fluoren-Copolymer 84.....	155
2.5	Zusammenfassung und Ausblick.....	160
2.6	Literaturverzeichnis.....	164
3.	Imidazolhaltige Ter- und Polyphenylene.....	169
3.1	Synthese und Eigenschaften der imidazolhaltigen Terphenyle.....	169
3.1.1	Darstellung und Planarisierung von imidazolhaltigen Terphenylen.....	169
3.1.2	Veränderung der elektronischen Eigenschaften.....	180

3.2 Gewinnung von imidazolhaltigen Discoten.....	182
3.2.1 Polyzyklische Aromaten und FET.....	182
3.2.2 Darstellung von Discoten auf der Basis von planarisierten Bisimidazolen....	185
3.2.2.1 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von 99 und 100.....	191
3.2.2.2 Morphologieuntersuchungen der planarisierten Bisimidazole 99 und 100.....	192
3.2.3 Darstellung von imidazolhaltigen Polymeren.....	196
3.2.3.1 Darstellung eines Polymers mit nicht-planarisierten Wiederholungs- einheiten.....	197
3.2.3.2 Optische und elektronische Eigenschaften des Polymers 103.....	198
3.2.3.3 Morphologieuntersuchungen am Polymer 103.....	204
3.2.3.4 Synthese eines Polymers mit planarisierten Wiederholungseinheiten.....	206
3.3 Zusammenfassung und Ausblick.....	208
3.4 Literaturverzeichnis.....	212
4. Kombination von Polyanilin mit einem Phthalimidfarbstoff.....	215
4.1 Synthese des Copolymers aus Phthalimidchromophor und 1,4-Phenylendiamin.....	215
4.1.1 Strukturbestimmung von Polymer 114 und der oxidierten Derivate 115/116 im Vergleich mit den Modellstrukturen 119 – 121.....	219
4.1.2 Veränderung der UV-VIS-Eigenschaften des Polymers 114 und der Modellstruktur 119 im Verlauf der Oxidation des Anilinrückgrades.....	222
4.1.3 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von 114.....	225
4.1.4 Protonierung der Emeraldin-Base 116 zur Darstellung des leitfähigen Polymers 117.....	227
4.1.5 Anpassung der elektronischen Eigenschaften.....	228
4.1.6 Untersuchungen der optischen Eigenschaften von 122, 125 und 126.....	232
4.1.7 PL-Eigenschaften der Polymere 114 und 122.....	234
4.1.8 Bildung eines Makrozyklus bei der Synthese von Polymer 114.....	236
4.1.8.1 Untersuchungen der Morphologie von Makrozyklus 127.....	240
4.2 Zusammenfassung und Ausblick.....	242
4.3 Literaturverzeichnis.....	246
5 Experimenteller Teil.....	249
5.1 Instrumentelle Analytik.....	249
5.2 Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Materialien.....	250
5.3 Synthesevorschriften.....	250

5.3.1	Carbazolpolymere.....	250
5.3.1.1	Synthese von 2,7-Dibromcarbazol.....	250
5.3.1.2	Synthese der Monomere.....	251
5.3.1.3	Oligomersynthesen.....	259
5.3.1.4	Polymersynthesen.....	263
5.3.2	Imidazolhaltige Ter- und Polyphenylene.....	272
5.3.2.1	Synthese der discotischen Moleküle.....	272
5.3.2.2	Synthese der imidazolhaltigen Polymere.....	278
5.3.2.2.1	Monomersynthesen.....	278
5.3.2.2.2	Polymersynthesen.....	281
5.3.3	Kombination von Polyanilin und einem Phthalimidfarbstoff.....	281
5.3.3.1	Synthese der Monomere und der Modellmoleküle.....	281
5.3.3.2	Synthese der Polymere.....	284
5.4	Literaturverzeichnis.....	285

Liste der verwendeten Abkürzungen

δ	Chemische Verschiebung
GPC	Gelpermeationschromatographie
FD-MS	Field Desorption Massenspektrometrie
RT	Raumtemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
M_n	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
λ	Wellenlänge
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation- Time of Flight
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering (Weitwinkelröntgenstreuung)
AFM	Atomic Force Microscope
OLED	Organic Light Emitting Diode
EA	Elementar Analyse
FET	Feld Effekt Transistor
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
POM	Polarized Optical Microscopy
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
DC	Dünnschichtchromatographie
TMS	Trimethylsilyl
PCz	Poly(<i>N</i> -(2-Decyltetradecyl)carbazol-2,7-diyl)
PANI	Polyanilin
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
LPPP	Leiter-poly(<i>para</i> -phenylen)
PL	Photolumineszenz
EL	Elektrolumineszenz
COD	1,5-Cyclooctadien
Bipy	2,2'-Bipyridin

1 Grundlagen und Aufgabenstellung

1.1 Vorwort

Kunststoffe (oder Polymere; poly = viel, mer = Teilchen) sind auf Grund ihrer vielfältigen Eigenschaften wie leichte Verformbarkeit, geringe Dichte oder niedrige Herstellungskosten in der heutigen Zeit weit verbreitet. Anders als das deutsche Wort Kunststoff, das erst 1911 kreiert wurde, vermuten lässt, sind kunststoffähnliche Materialien (z.B. Kasein) schon seit dem 16. Jahrhundert in Gebrauch. Bei diesen Kunststoffen handelte es sich meistens um Mischungen von organischen und anorganischen Substanzen, die man als Ersatzstoffe für natürliche Materialien oder zum Erreichen neuartiger Oberflächeneffekte einsetzte. Mit dem Beginn der industriellen Revolution im 19. Jahrhundert stieg der Bedarf an billigen, in großen Mengen produzierbaren Ersatzstoffen, was zu der Entwicklung einer Vielzahl neuer Kunststoffe führte. Einige dieser neuen Polymere wie Bakelit von L.H. Baekeland (aus Phenol und Formaldehyd) oder Pollapas von F. Pollak (aus Harnstoff und Formaldehyd) zeichneten sich vor allem durch ihre gute Isolationsfähigkeit gegenüber elektrischen Strom und gute Wärmeleitfähigkeit aus. Diese Eigenschaften machten Bakelit und die später entwickelten Kunststoffe wie Polyethylen zu idealen Isolatormaterialien in der Elektro- und Elektronikindustrie. Bis heute bestimmt diese Isolatoreigenschaft neben der Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Verformung und Verrottung sowie die kostengünstige Verarbeitung die Anwendungsbereiche von Polymeren. Seit Ende des letzten Jahrhunderts rückt jedoch auch eine weitere Eigenschaft in das Interesse der Forschung in Wissenschaft und Industrie, nämlich die Fähigkeit einiger Polymere elektrischen Strom zu leiten. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten für Anwendungen von Kunststoffen in elektronischen Bauteilen und die dazugehörigen Grundlagen sollen in diesem Kapitel kurz dargestellt werden.

1.2 Elektrisch leitfähige Polymere

Polymere sind vor allem als Isolatoren bekannt, die u.a. als Abschirmung von metallischen Leitern verwendet werden. Dies änderte sich mit der Entwicklung des ersten leitfähigen Polymers Polyacetylen (PA)¹ durch H. Shirakawa, A. Heeger und A. MacDiarmid im Jahr 1977. Durch Dotierung von Polyacetylen mit Halogenen konnte eine

zehnmillionenfache Verbesserung der Leitfähigkeit gegenüber dem undotiertem PA erreicht werden. Eine weite Verbreitung und Anwendung in elektronischen Bauteilen wurde aber durch die sehr schlechte Löslichkeit und die Instabilität gegenüber Sauerstoff verhindert. In den folgenden Jahren erfolgte dann die Entwicklung und Darstellung weiterer leitfähiger Polymere, wie z.B. Polythiophen², Polypyrrol³ oder Polyanilin, die alle zu der Klasse der konjugierten Polymere gehören.

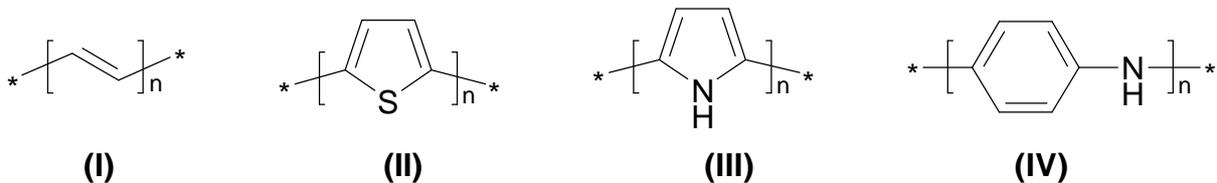


Abbildung 1.1 Konjugierte Polymere: (I) Polyacetylen, (II) Polythiophen, (III) Polypyrrol, (IV) Polyanilin.

Die konjugierten Polymere besitzen als wesentliches Strukturelement in ihrer Kettenstruktur alternierende Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Atomen. Die Konjugation ermöglicht, aus den Mehrfachbindungen ein delokalisiertes π -Elektronensystem auszubilden, was bei genügend langer alternierender Kette die Aufspaltung der elektronischen Zustände in ein π -Valenzband und in ein π -Leitungsband zur Folge hat. Auf Grund der vollständigen Besetzung des π -Valenzbandes und der vorhandenen Bandlücke erhält man so Halbleiter oder Isolatoren mit Leitfähigkeiten 10^{-10} bis 10^{-5} S/cm. Durch eine gezielte Dotierung mittels Oxidation (p-Dotierung) oder Reduktion (n-Dotierung) können mit den konjugierten Polymeren Leitfähigkeiten ähnlich denen von Metallen erreicht werden. So wurden für gestreckte Polyacetylenfilme⁴ Leitfähigkeiten von 10^5 S/cm und für Polyanilin⁵ sowie Polypyrrol^{5,6} bis zu 200 S/cm berichtet (Abbildung 1.2).

Isolatoren			Halbleiter				Metalle				
Porzellan	Glass	Wasser	Si	Ge	Graphit	Ag, Cu, Fe					
10^{-16}	10^{-14}	10^{-12}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^0	10^2	10^4	10^6
PVC	Polyanilin	trans-PA	Dotiertes Polyanilin			Dotiertes PA					

Abbildung 1.2 Leitfähigkeiten in S / cm einiger ausgewählter Materialien im Vergleich zu einigen Polymeren.

Das Konzept der Dotierung, d.h. die teilweise Entfernung oder Hinzufügung von Elektronen aus oder in das π -Elektronensystem, führt dabei zu einer drastischen Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Polymere. Diese Dotierung hat nicht nur eine Veränderung des elektronischen und elektrischen Verhalten zur Folge, sondern verändert auch die optischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften der Polymere.

1.3 Polyanilin

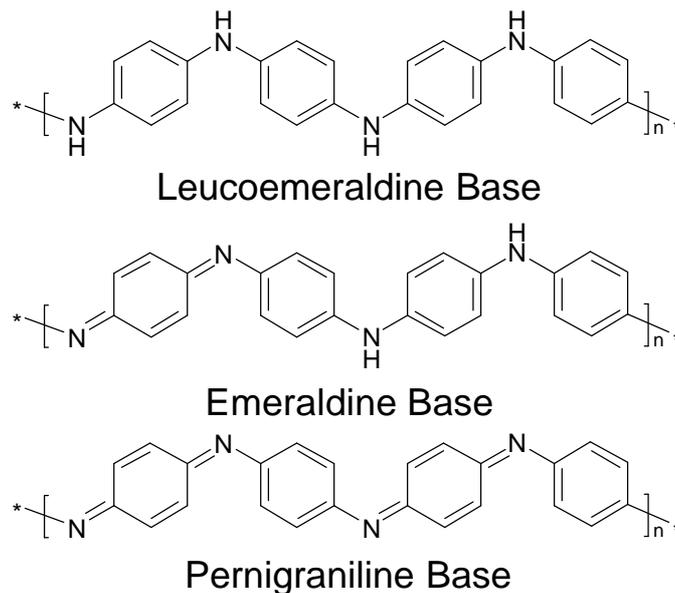


Abbildung 1.3 Die drei Oxidationsstufen von Polyanilin.

Polyanilin (PANI) stellt auf dem Gebiet der elektrisch leitfähigen Polymere eine Besonderheit dar. PANI besitzt nicht nur eine für leitfähige Polymere ungewöhnliche Stabilität, sondern die Eigenschaften können auch weitreichend auf die jeweiligen Erfordernisse abgestimmt werden. So kann man sowohl die elektrischen Eigenschaften anhand der Veränderung des Oxidations- oder Protonierungsgrades als auch die mechanische Charakteristik durch Beimischen von Polyolefinen gezielt steuern.^{7,8} PANI kann dabei in drei verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen (Abbildung 1.3), in der vollständig reduzierten Leucoemeraldin-Form (LB), in der halboxidierten Emeraldin-Form (EB) oder in der vollständig oxidierten Pernigranilin-Form (PB). Die drei Formen können durch Redoxprozesse⁹ ineinander umgewandelt werden, wobei die Umwandlung von LB zu EB sowie EB zu PB auf molekularer Ebene in einem Schritt ohne Annahme einer dazwischenliegenden diskreten Oxidationsstufe stattfindet.¹⁰

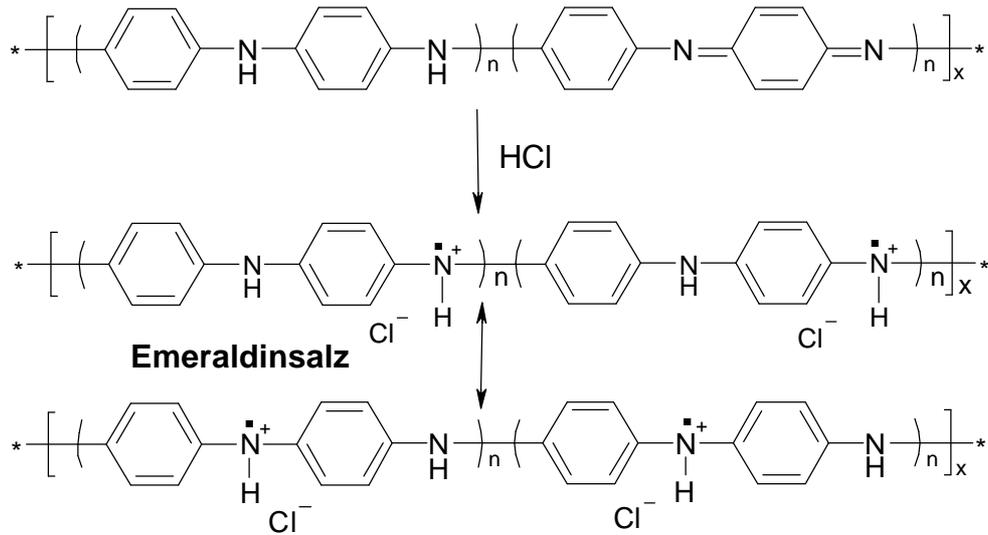


Abbildung 1.4. Dotierung der Emeraldin-Base durch HCl und Ausbildung des polysemichinoiden Radikalkations.

Während die drei Basen Isolatoren bzw. Halbleiter darstellen, ist die protonierte Form der Emeraldin-Base ein leitfähiges Polymer mit Leitfähigkeiten bis zu 200 S/cm^2 . Das leitfähige Polymer, d.h. das Emeraldinsalz (Abbildung 1.4), erhält man durch eine Protonierung aller Iminstickstoffe in der EB, welches als ein polysemichinoides Radikalkation¹¹ existiert. Das Radikal und die positive Ladung haben eine ausgedehnte Spin- und Ladungsdelokalisation, wie an den Resonanzstrukturen in Abbildung 1.4 deutlich wird. Die Ausbreitung der Wellenfunktion über mehrere Wiederholungseinheiten führt zur Ausbildung eines delokalisierten und nur halbgefüllten Energiebandes und somit zu Leitfähigkeit.

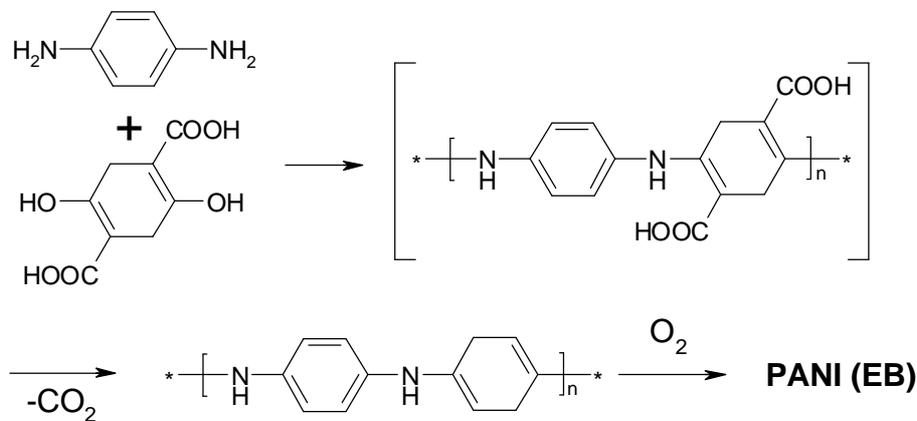


Abbildung 1.5. Darstellung von Polyanilin nach der Methode von Honzyl und Wudl.

Einleitung

PANI kann über verschiedene Routen dargestellt werden, wobei die am meisten gebrauchte Variante die oxidative Polymerisation von Anilin in wässrig-saurer Lösung ist. Häufig als Oxidationsmittel verwendet wird Ammoniumperoxidisulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in wässriger HCl^{11-14} , wodurch Polymere mit Molekulargewichten¹⁵ bis 80000 g/mol erhalten werden können. Die Oxidation kann auch elektrochemisch¹¹ erfolgen, in beiden Fällen erhält man das gleiche Emeraldinsalz. Alternative Darstellungsmethoden sind die Varianten von Honzl-Wudl, bei der das Polyanilin durch eine Kondensation von p-Phenyldiamin mit 2,5-Dihydroxy-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure und anschließende Decarboxylierung erhalten wird (Abbildung 1.5)^{16,17}, oder die Pd-katalysierte Buchwaldreaktion von Arylbromiden mit Arylaminen (Abbildung 1.6)¹⁸⁻²⁰. Während man bei der Variante von Honzl-Wudl die Emeraldinbase erhält, ist das Produkt der Buchwaldreaktion die Leucoemeraldinbase. Auf Grund des elektronenreichen Charakters lässt sich das Leucoemeraldinpolymer einfach, durch z.B. Sauerstoff, oxidieren und durch eine Protonierung in das Emeraldinsalz überführen. Die Umwandlung in dasselbe leitfähige Salz kann aber auch auf einem anderem Weg erreicht werden, durch die oxidative Dotierung mit Chlor.¹³ Das Chlor oxidiert das Polyanilin, während das dabei gebildete HCl sofort die oxidierte Form protoniert.

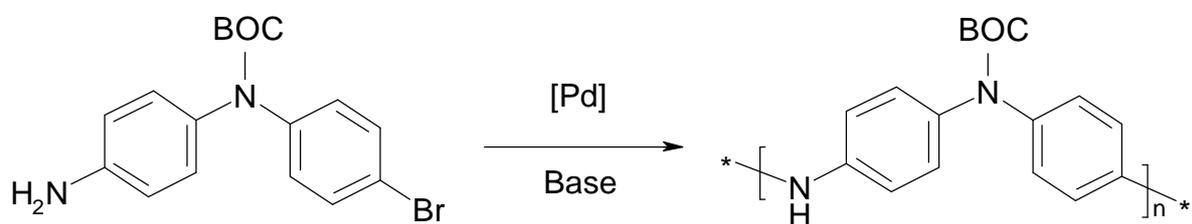


Abbildung 1.6. Palladium-katalysierte Darstellung von Polyanilin nach Buchwald et al.²⁰

Die hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften ermöglichten die Untersuchung des Einsatzes von PANI für verschiedene Anwendungen wie in Korrosionsschutzbeschichtungen für Stahl²¹, elektromagnetische Abschirmungen²² oder wiederaufladbare Batterien. Die weitreichenden Entwicklungen auf dem Gebiet der Verarbeitung^{5,12,23,24} von PANI mittels Protonierung durch Sulfonsäuren mit langen Alkylresten gestatten mittlerweile die Kommerzialisierung von PANI-Sulfonsäure-Dispersionen für industrielle Zwecke.

1.4 Konjugierte Halbleiter

Die Entwicklung neuer konjugierter Polymere konzentrierte sich in den letzten Jahren weniger auf hoch-leitfähige Polymere wie Polyanilin, sondern vor allem auf halbleitende Polymere. Diese halbleitenden Polymere, zu der u.a. die Klasse der Poly(*para*-phenylene) gehören, zeichnen sich durch die Möglichkeit des Einsatzes in verschiedenen elektronischen Anwendungsbereichen, wie organischen Leuchtdioden^{25,26} (OLED), organischen Feldeffekttransistoren (OFET)²⁷, elektronischen Bauteilen oder Solarzellen²⁸, aus.



Abbildung 1.7 40 Zoll OLED Vollfarbdisplay der Firma Epson.

Durch die im Vergleich zu herkömmlichen, auf Silizium oder anderen anorganischen Materialien basierenden elektronischen Bauteilen wesentlich einfachere Verarbeitung von Polymeren mittels Aufschleuder- (spin coating) oder Drucktechniken besteht die Möglichkeit, die mit hohem technischen Aufwand produzierten anorganischen Schaltkreise zu ersetzen. Zusätzlich können mit organischen Materialien auch neue Anwendungsbereiche, in denen niedrige Kosten entscheidend sind, erschlossen werden. Die große Variationsbreite der konjugierten Polymere von elektronenreichen zu elektronenarmen Polymeren sowie die einfache Veränderung der elektronischen und morphologischen Eigenschaften durch Substitution des Polymerrückgrades ermöglichen es, halbleitenden Kunststoffe gezielt für bestimmte elektronische Anwendung anpassen.

1.4.1 Organische Leuchtdioden

Eines der zur Zeit am meisten untersuchten Einsatzgebiete von konjugierten Polymeren ist die Verwendung als leuchtaktive Substanzen in organischen Leuchtdioden

Einleitung

(Organic Light Emitting Diode, OLED). Diese Anwendungsmöglichkeit resultiert aus der Eigenschaft der Elektrolumineszenz (EL) der Kunststoffe, d.h. dass man durch Anlegen einer Spannung die konjugierten Polymere zur Emission von Licht anregen kann. Leuchtdioden auf der Basis von polymeren Emitttern (PLED) wurden das erste Mal 1990 von Burroughes²⁹ et al. vorgestellt, während OLEDs auf der Basis von niedermolekularen Emitttern bereits drei Jahre früher von Tang³⁰ et al. realisiert worden waren. Die daraufhin einsetzende Forschung und Entwicklung zeigte, dass es sich bei diesen neuartigen EL-Substanzen auf Grund der hervorragenden mechanischen, thermischen und chemischen Widerstandsfähigkeit um vielversprechende aktive Materialien für breite Anwendungsgebiete handelt. Potentielle Einsatzgebiete sind nicht nur Leuchtdioden oder Festkörper-Laser, sondern auch (flexible) Flachbildschirme oder großflächige Beleuchtungselemente.

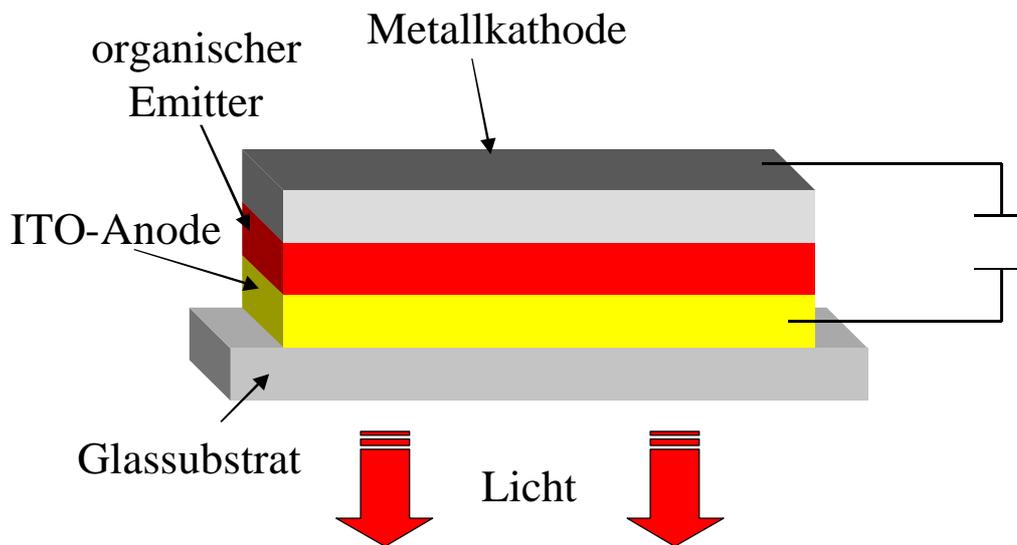


Abbildung 1.8 Schematischer Aufbau einer OLED.

In Abbildung 1.8 ist schematisch eine organische OLED dargestellt, wobei sich der Aufbau einer OLED relativ einfach gestaltet. Das Polymer wird zwischen zwei Elektroden, der Anode und der Kathode, in Sandwichbauweise eingebracht und durch ein Trägermaterial fixiert. Als Trägersubstrat werden in den meisten Fällen kommerziell erhältliche Glaselemente mit einer transparenten Indium-Zinn-Beschichtung (ITO) verwendet, welche zum einen die Anode bilden und zum anderen die Emission des Licht durch die Anode nach außen ermöglichen. Als Kathode wird ein unedles Metall mit hoch liegendem Valenzband wie

Aluminium oder Calcium benutzt, wodurch zur Steigerung der Effizienz die Lücke zum Leitungsband (LUMO) möglichst klein gehalten werden kann.

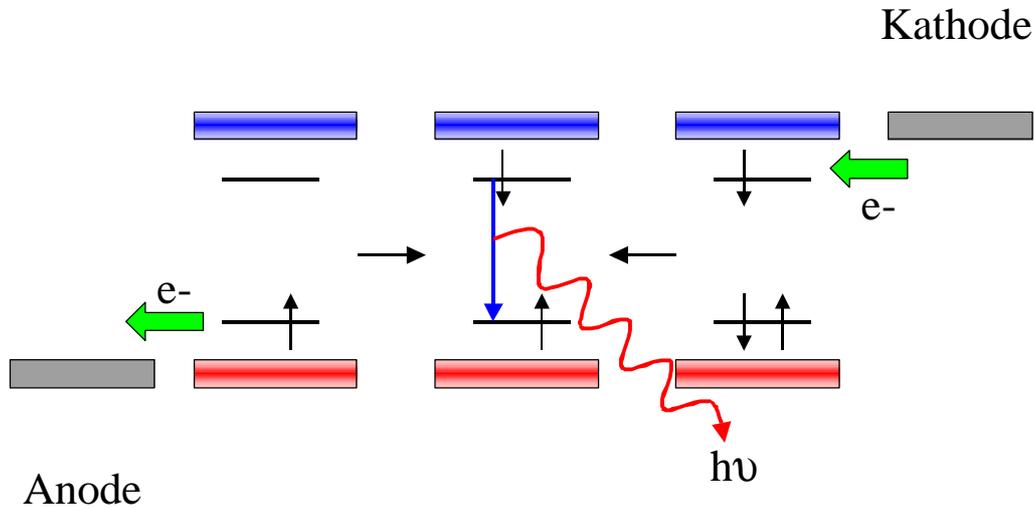


Abbildung 1.9 Erzeugung eines Singulettzustandes aus einem Radikalkation und einem Radikalanion innerhalb der Polymerkette.

Bei angelegter Spannung erfolgt an der Kathode die Injektion eines Elektrons, während an der Anode ein Loch induziert wird (Abbildung 1.9). Aufgrund des Feldes wandern das Elektron und die Elektronenlücke aufeinander zu und rekombinieren unter Bildung eines Excitons (Singulett oder Triplett). Die Energie kann dann, in der gleichen Weise wie bei einem durch Lichtabsorption gebildeten Singulett, über verschiedene Prozesse strahlungslos oder durch ein Lichtquant (Elektrolumineszenz) wieder abgegeben werden.

1.4.1.1 Emittiermaterialien

Die bei der Elektrolumineszenz abgegebenen Emissionswellenlänge (bzw. -farbe) hängt dementsprechend von der Bandlücke ab, falls es nicht zu einer Farbverschiebung des Emissionsmaximums durch z.B. Bildung von Aggregaten oder Excimeren kommt. Für den Bau eines Vollfarbdisplays werden vor allem die drei Grundfarben Rot, Grün und Blau (RGB) benötigt, mit denen sich durch additive Farbmischung alle anderen Farben darstellen lassen.

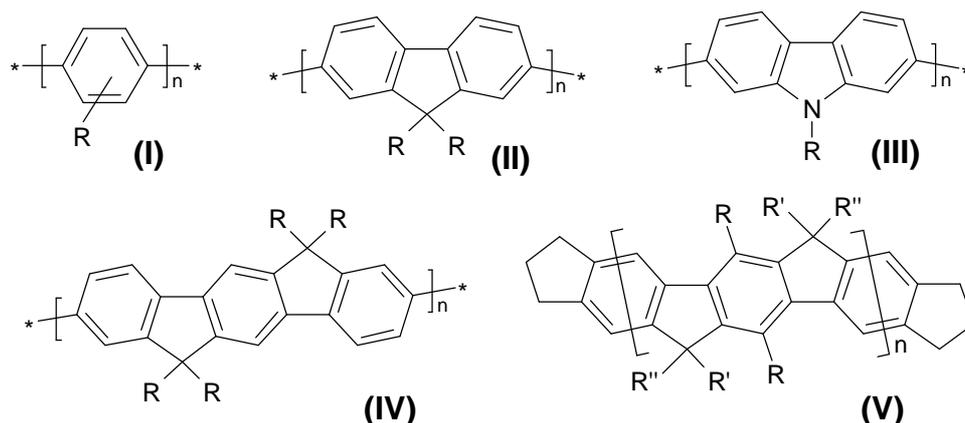


Abbildung 1.10 Poly(*para*-phenylene)

Typische blau emittierende, d.h. mit einer großen Bandlücke versehene, Polymere sind Polyparaphenylene wie Polyfluorene (II), Polycarbazole (III) oder Indenofluorene (IV) (Abbildung 1.10). Es handelt sich dabei um Stufenleiter-poly(*para*-phenylene) (II - IV) bzw. Leiter-poly(*para*-phenylene) (V), die zwei oder mehrere verbrückte Benzolringe besitzen. An den Brückenkohlenstoffen befinden sich zur Löslichkeitssteigerung Substituenten, die anders als in Polyparaphenylen (I) keine Verdrillung der Wiederholungseinheiten und somit eine hypsochrome Verschiebung der Emission verursachen.

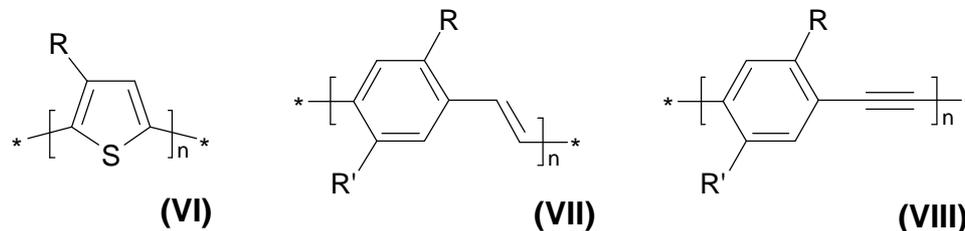


Abbildung 1.11 Polymere mit grünen, gelben oder roten Emissionsfarben.

Die bekanntesten grünen, gelben oder roten Emittiermaterialien basieren auf Polythiophen (VI), Polyphenylvinylen (PPV, (VII)) oder Polyphenylethynylen (VIII), wobei die Emissionsfarbe stark von den Substituenten abhängig ist (Abbildung 1.11). Während Poly(3-alkylthiophen)e (**1** in Abbildung 1.12)³¹ rote Emittier sind, kann das Emissionsmaximum durch Einführung von sterischer Hinderung zwischen den Wiederholungseinheiten in den grün-blauen Bereich verschoben werden (**2**)³². Ein weiteres gutes Beispiel für die Kontrolle über die Farbe der Emission mittels Morphologie- bzw. Strukturveränderung sind die PPV-Derivate. Unsubstituiertes PPV (**3**)³³ ist ein grüner, das lösliche MEH-PPV (**4a**)³⁴ hingegen ein oranger Emittier. Eine stabile gelbe Emission wird von dem Super-Yellow (**4b**) genannten PPV-Derivat von der Firma Covion erhalten, welches ein PPV mit verschiedenen alkylierten Benzolringen ist.

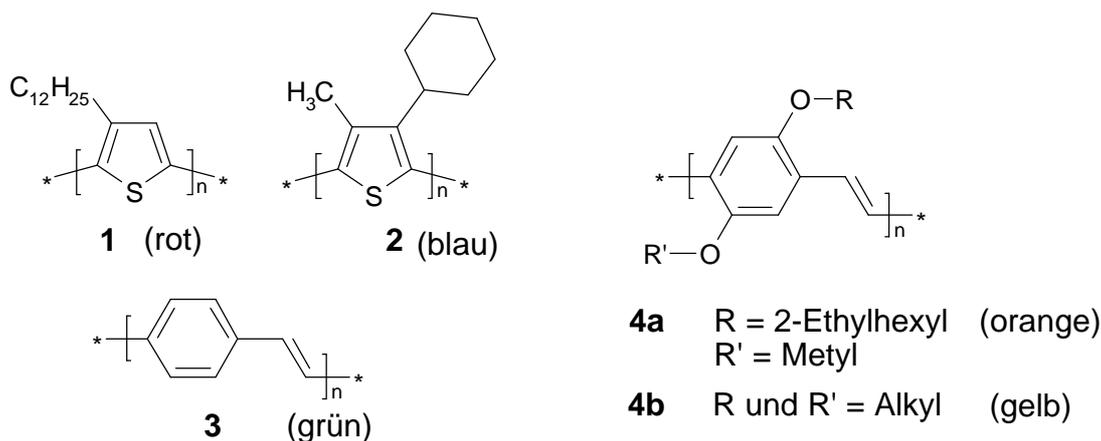


Abbildung 1.12 Beispiele für Veränderung der Emissionsfarbe durch Substituenten.

Emissionsfarbveränderung kann aber auch durch die Copolymerisation von Farbstoffmolekülen in konjugierte Polymere erreicht werden. Ego³⁵ et al. haben gezeigt, dass mittels des Einbaus verschiedener Perylenfarbstoffe in Polyfluorene die EL-Farbe sich über einen großen Bereich des sichtbaren Lichtes abstimmen lässt. Die Perylenmoleküle wurden dabei in geringen Mengen (max. 5 %) in das Rückgrad (**5** in Abbildung 1.13) sowie als Seitengruppe in das Polymer eingebaut, oder es erfolgte eine Endfunktionalisierung (end capping). In allen Fällen tritt im Film ein effektiver Energietransfer vom Fluoren zum Farbstoff auf, und die EL-Spektren zeigen nur die Emission des Farbstoffchromophors. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Perylenfarbstoffe auf Grund ihrer kleineren Bandlücke als Fallen (traps) für induzierten Ladungen wirken, so dass der Anteil der Farbstoffemission deutlich erhöht wird.

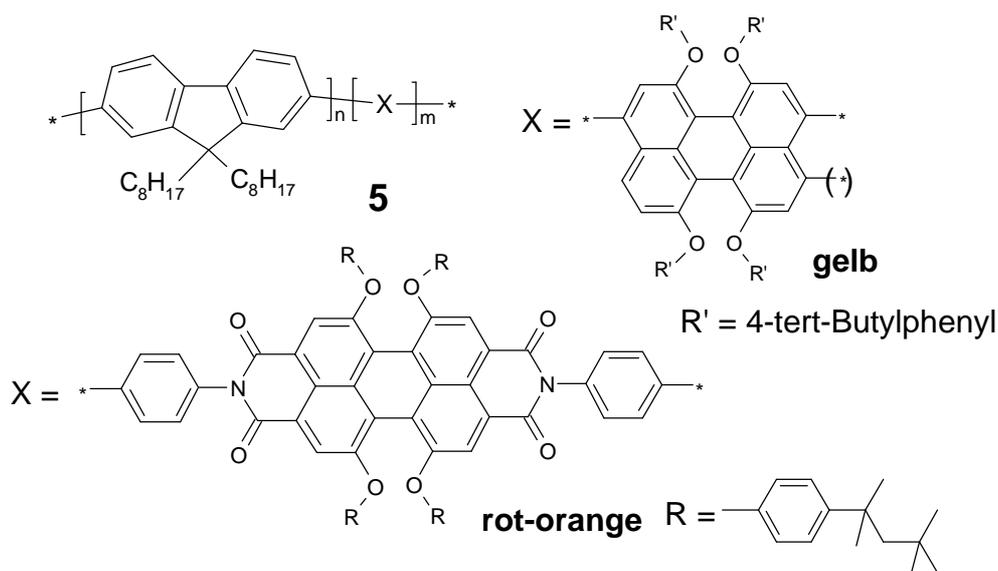


Abbildung 1.13 Fluoren-Perylen-Copolymere

Wie weiter oben bereits erwähnt, kann es mit der Zeit zu einer Veränderung des Emissionsmaximums durch verschiedene Prozesse kommen. Häufig tritt die Bildung von Aggregaten und Excimeren auf, die zu einer unerwünschten bathochromen Verschiebung der Emissionsfarbe führt. Dieser Effekt ist häufig bei den blauen Emittermaterialien sichtbar, die auf Grund ihrer steifen Ketten und der Planarität des konjugierten Rückgrades eine starke Wechselwirkung des π -Systems ausbilden können. Im Falle der Aggregation erfolgt eine Interaktion des delokalisierten π -Systems einer Kette mit dem π -Systems eines benachbarten Chromophors. Diese Wechselwirkung findet im elektronischen Grundzustand beider Ketten statt, während die Excimerenbildung zwischen einem Molekül im angeregten und einem räumlich benachbarten Molekül im Grundzustand erfolgt. Die Bildung von Excimeren führt nicht nur zu einer Rotverschiebung der Emission, sondern durch vermehrte strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustandes auch zur Verringerung der Effizienz der Elektrolumineszenz.³⁶

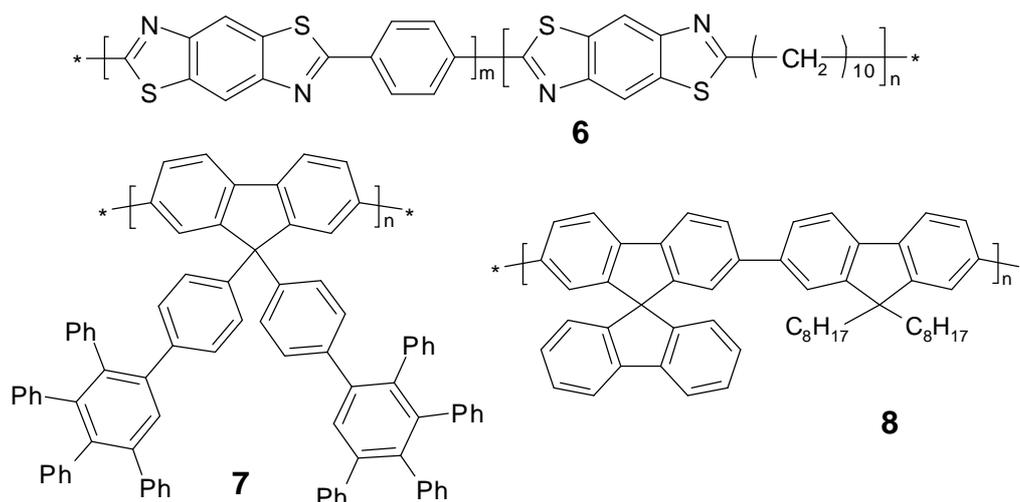


Abbildung 1.14 Unterbindung von Aggregation durch sterische Abschirmung

Durch gezielte Kontrolle der Morphologie sowie der supramolekularen Struktur können die Effekte der Aggregation und Excimerenbildung aber weitgehend unterdrückt werden. Mit Hilfe der Steuerung des Abstandes der Emittermoleküle in Stab-Knäuel-Polymeren (**6**)³⁷ oder mittels großer sperriger Substituenten (**7**)³⁸, die eine zu starke Annäherung zweier Ketten im Festkörper verhindern, kann die π -Stapelung (π -stacking) effektiv unterbunden werden (Abbildung 1.14). Auch eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von Materialien mit aromatischen Ringsystemen verhindert die Bildung von Aggregaten (**8**)³⁹. Dabei werden die Packungseigenschaften der Ketten so

beeinflusst, das eine Bildung von Kristalliten unterbunden und ein stabiler amorpher Zustand gebildet wird.

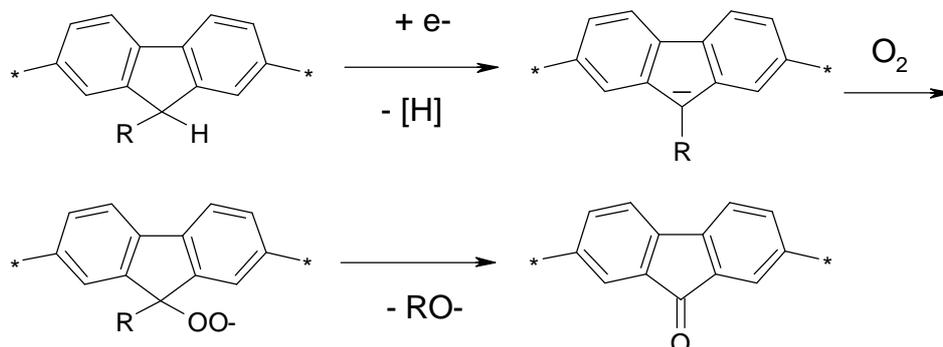


Abbildung 1.15 Verlauf der Oxidation von Fluoren zu Fluorenon.⁴⁰

Eine unerwünschte Verschiebung des Emissionsmaximums kann aber auch durch Oxidation des Emittiermoleküls während des Betriebes einer OLED auftreten. Von Polyfluorenen ist bekannt, dass der Brückenkohlenstoff des Fluorens leicht oxidiert werden kann.^{40,41} Insbesondere wenn eine unvollständige Alkylierung des Kohlenstoffes vorliegt, verläuft die Oxidation zum Fluorenon sehr schnell (teilweise schon während der Polymerisation, Abbildung 1.15). Das dabei gebildete Fluorenonmolekül wirkt als Falle für die Ladungen, und die Emission erfolgt dann hauptsächlich von dieser Fehlstelle. Da Fluorenon im Vergleich zu Polyfluoren bei niedriger Energie (2,2 – 2,3 eV, 540 nm) emittiert, verschiebt sich mit der Zeit die emittierte Farbe der OLED von blau nach grün.

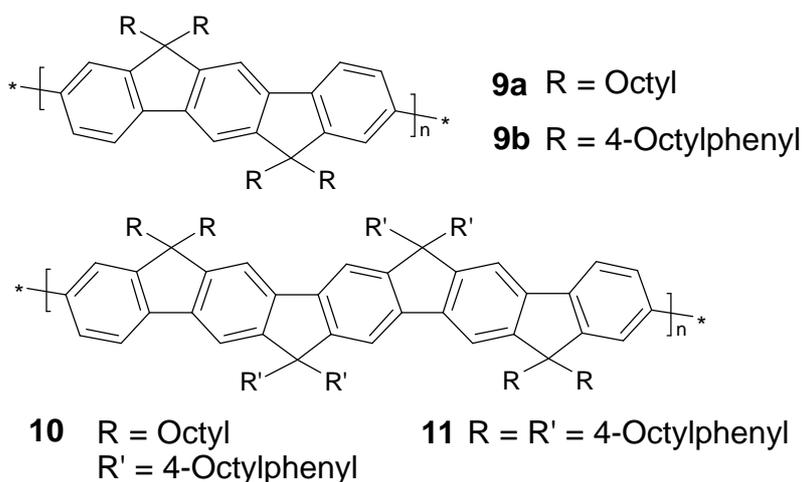


Abbildung 1.16 Erhöhung der Stabilität durch Einführung von Arylsubstituenten.

Die Oxidation des Brückenkohlenstoffes kann effektiv durch Einführung von Arylsubstituenten unterbunden werden (Abbildung 1.16). Das arylsubstituierte Indenofluoren (**9b**)⁴² zeigt eine wesentlich stabilere Emissionsfarbe als die alkylierten Derivate (**9a**), das

gleiche trifft auf das dendronisierten Fluoren (**7**) und die Polypentaphenylene (**10**, **11**)⁴³ zu. Da das dendronisierte Polyfluoren (**7**) ebenfalls über eine erhöhte Stabilität seiner blauen Emission verfügt, hat die Dendronisierung noch einen weiteren positiven Effekt. Es kann angenommen werden, dass die dendritischen Substituenten durch Vergrößerung des Abstandes zwischen den Polymerketten den Transport von Ladungsträgern zu den Defektstellen erschweren.

1.4.1.2 Transportmaterialien

Neben einer guten Langzeitstabilität der Emissionsfarbe sind elektronischen Eigenschaften der konjugierten Polymere, wie z.B. der Ladungstransport oder Lage der Energieniveaus, von großer Bedeutung für das Funktionieren einer OLED. Zur Verbesserung der Ladungsinjektion an der Elektroden sowie des Ladungstransportes wurden Polymere entwickelt, die entsprechend günstig liegende HOMO- und LUMO-Niveaus besitzen. Die meisten konjugierten Polymere wie Polythiophene, PPVe und die Poly(*para*-phenylene) sind auf Grund ihrer hoch liegenden HOMO-Niveaus gute Lochleiter. Somit werden in diese Emittermaterialien vor allem Löcher induziert, welche dann teilweise bis zur Kathode transportiert werden, ohne zu rekombinieren. Um einen ausgeglichenen Ladungstransport zu gewährleisten, müssen deshalb Elektronentransportmaterialien in die OLEDs eingebaut werden. Dies geschieht entweder durch die Einführung einer zusätzlichen Elektronentransport-Lochsperr-Schicht eines elektronenarmen Materials wie 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD, **12** in Abbildung 1.17)^{44,45} bzw. Alq₃ (Tris-(8-hydroxychinolin)aluminium-Komplex, **13**)³⁰ oder durch die Erhöhung der Elektronenaffinität der Polymere.

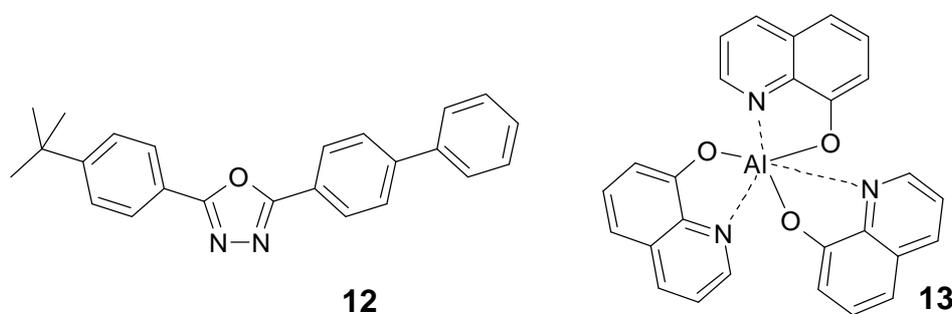


Abbildung 1.17 Elektronentransportmaterialien PBD (**12**) und Alq₃ (**13**)

Die Erhöhung der Elektronenaffinität der konjugierten Polymere kann durch elektronenarme Substituenten, wie Cyanogruppen oder Fluoratome, sowie durch Inkorporation von elektronenakzeptierenden Heteroaromaten, wie Pyridin oder Oxadiazol, in die Hauptkette erfolgen (Abbildung 1.18). So zeigt das alternierende Copolymer **14** aus 9,9-Dihexylfluoren- und Tetrafluorbenzoleinheiten eine wesentlich leichtere Ladungsinjektion und niedrigere Einschaltspannung (turn on voltage) als das Homopolymer 2,7-Poly(9,9-dihexylfluoren).⁴⁶ In CN-PPV (**15**)⁴⁷, ein Alkoxy-PPV mit Cyanogruppen an den Doppelbindungen, senkt die Cyanogruppe das LUMO-Niveau um circa 0,5 eV. Das Oxadiazol-Fluoren-Copolmer **16** ist wie Poly(9,9-dioctylfluoren) ein blauer Emitter, aber mit einem um ~ 0,9 eV niedrigeren LUMO-Level.⁴⁸ Pyridin als Comonomer verringert hingegen die Elektronenaffinität in geringerem Maße, so weist das Polyfluoren **17** nur Absenkung um ~ 0,5 eV auf.⁴⁹ Als gutes Material für Elektronentransportschichten stellte sich 2,7-Poly(9-fluorenon) (**18**)^{50,51} heraus, dessen Reduktionspotential zudem ähnlich der Austrittsarbeit von Magnesium ist. Somit wird durch die geringe Injektionsbarriere ein effektive Elektroneninjektion gewährleistet.

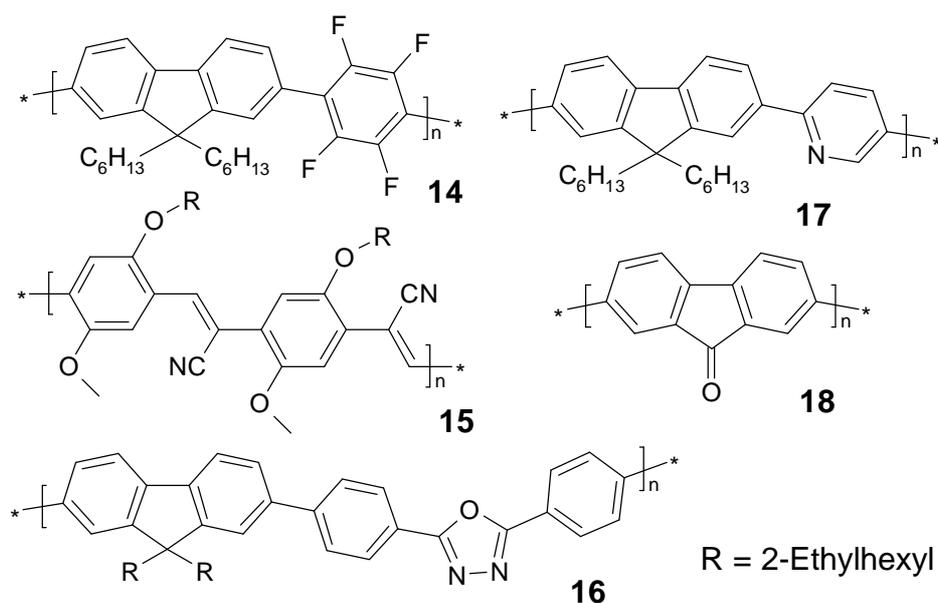


Abbildung 1.18 Materialien mit verbesserten Elektronentransporteigenschaften.

Die Absenkung der LUMO-Niveaus durch elektronenziehende Substituenten führt aber häufig auch zu einer niedrigeren Lage der HOMO-Niveaus. Einige dieser elektronenarmen Polymere weisen dann auf Grund zu tief liegender HOMO-Niveaus keine ausreichende Injektion von positiven Ladungsträgern mehr auf. Um dennoch eine ausgeglichene Ladungsinjektion in die Emitterschicht des OLEDs zu gewährleisten, ist der Einbau von speziellen Lochtransportschichten mit hoch liegenden HOMO-Niveaus

Einleitung

notwendig. Eine Verbesserung der Lochinjektion wird sehr häufig durch Beschichten der Anode mit Triphenylaminderivaten⁵² (**19**, **20**)^{53,54}, d.h. amorphen niedermolekularen Substanzen, erreicht (Abbildung 1.19).

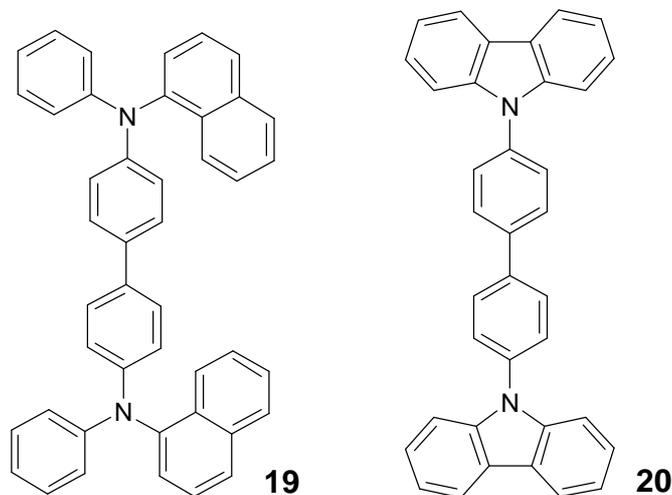


Abbildung 1.19 Triphenylaminderivate N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (NPD, **19**) und 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP, **20**).

Das größte Problem beim Gebrauch dieser niedermolekularen Materialien ist die Kristallisation während des Betriebes, weshalb versucht wurde, Triphenylamin mit seinen hervorragenden elektronischen Eigenschaften in Polymere zu integrieren (Abbildung 1.20). Copolymere aus 9,9-Dioctylfluoren und Triphenylamin (**21a/b**) zeigen neben hohen HOMO-Niveaus ($\sim 5,3$ eV) auch gute Lochtransportmobilitäten (3×10^{-4} bis $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁵⁵

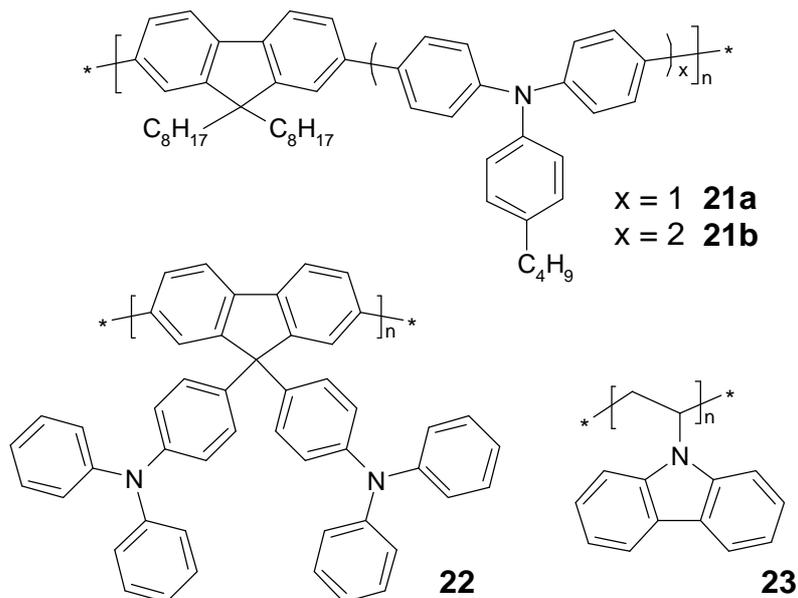


Abbildung 1.20 Polyfluorene (**21**, **22**) mit guten Lochleitereigenschaften und PVK (**23**)

Auch als Substituent in der Seitenkette (**22**)⁵⁶ verbessert Triphenylamin die Lochinjektion, gleichzeitig erfolgt eine Unterdrückung der Bildung von Aggregaten. Eines der am weitesten verbreiteten Materialien für Lochinjektionsschichten ist Polyvinylcarbazol (PVK, **23**)^{57,58}. PVK besitzt zwar auf Grund der fehlenden Konjugation keine interessanten EL-Eigenschaften⁵⁹, bedingt durch den elektronenreichen Charakter des Carbazols eignet sich PVK aber hervorragend als Lochtransportmaterial.

1.4.2 Organische Solarzellen

Während in einer OLED durch Anlegen einer Spannung Licht erzeugt wird, benutzt eine Solarzelle den umgekehrten Effekt, nämlich die Erzeugung von elektrischen Strom bei Bestrahlung mit Licht. In photovoltaischen Elementen wird somit in Teilen die natürlich vorkommende Photosynthese imitiert, bei der mit Hilfe von Sonnenlicht eine Ladungsseparation der positiven und negativen Ladungsträgern stattfindet. Die Entwicklung von Solarzellen auf der Basis von anorganischen Materialien begann 1954 mit der Entdeckung, dass siliziumbasierende Gleichrichter in der Sonne elektrischen Strom liefern (4 – 6 % Wirkungsgrad) und bereits vier Jahre später gelang es, Satelliten mit Solarzellen auszurüsten. Die Weiterentwicklung dieser anorganischen Solarzellen konzentrierte sich bis heute vor allem auf die Erhöhung des Wirkungsgrades (heute ~ 17 %) und der Lebensdauer der Zellen.

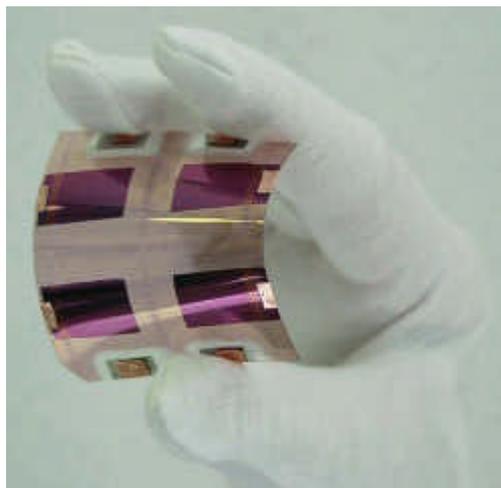


Abbildung 1.21 Flexible Solarzelle aus Kunststoffen

Den Bau einer ersten organischen Solarzelle gelang Grätzel⁶⁰ et al. 1991 mit der Entwicklung der elektrochemischen Farbstoffsolarzelle, welche auf dem schon seit dem 19.

Einleitung

Jahrhundert bekannten und untersuchten Elektronentransfer von organischen Farbstoffen zu anorganischen Materialien beruht. Diese Solarzelle besteht aus einem TiO_2 als anorganischem Akzeptormaterial, einem Farbstoff als lichtabsorbierendem Material und einem I^-/I_3^- Redoxpaar⁶¹ als Elektrolyt. Vollständig auf Kunststoffen basierende Solarzellen wurden aus der Beobachtung entwickelt, dass konjugierte Polymere einen photoinduzierten Elektronentransfer auf Buckminsterfullerene durchführen.⁶² Erste polymere Solarzellen hatten nur sehr geringe Wirkungsgrade von unter einem Prozent^{63,64}, allerdings erbrachte die Weiterentwicklung eine Verbesserung des Wirkungsgrades auf heute 3 – 5 %⁶⁵. Durch die Möglichkeit der gezielten chemischen Veränderung der physikalischen Eigenschaften von Polymeren und durch die gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiet anderer elektronischer Bauteile aus Kunststoffen, wie OLED, sind polymere Solarzellen in den letzten Jahren zu einem wichtigen Bestandteil wissenschaftlicher und industrieller Forschung geworden.

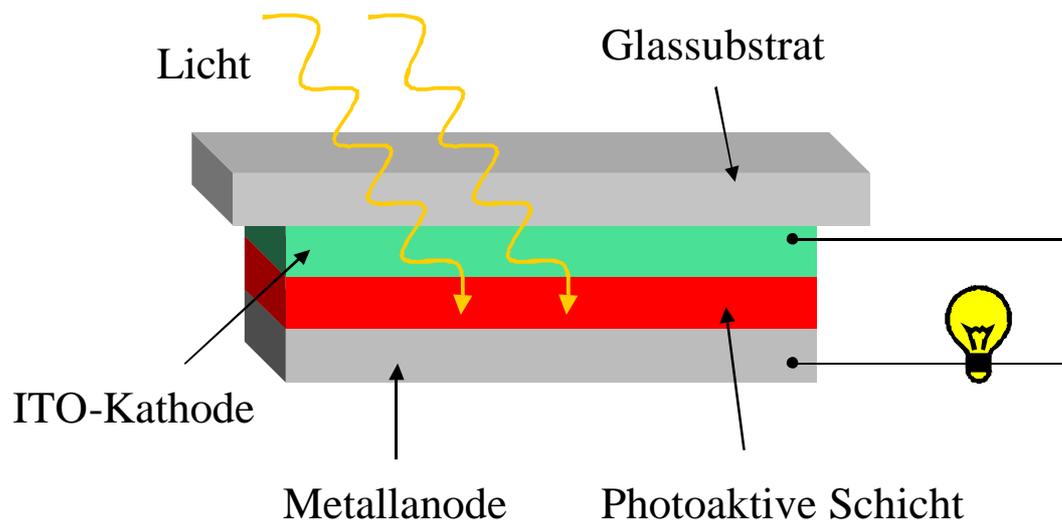


Abbildung 1.22 Schematischer Aufbau einer organischen Solarzelle

Der Aufbau einer polymeren Solarzelle gestaltet sich ähnlich wie der einer OLED (Abbildung 1.22). Auf einem Trägermaterial, welches Glas oder ein flexibler Kunststoff sein kann, befindet sich zwischen zwei Elektroden die photoaktive Schicht. Die Elektroden bestehen ähnlich wie bei Leuchtdioden aus einem transparenten Material, wie z.B. ITO, als Kathode und aus einem unedlen Metall, wie z.B. Aluminium, als Anode. Bei der photoaktiven Schicht handelt es sich meistens um eine Schicht eines Gemisches des Donator- sowie des Akzeptormaterials („bulk heterojunction“-Zelle).²⁸ In seltenen Fällen werden der Donator und der Akzeptor auch nacheinander als zwei Schichten aufgetragen, wobei man eine „bilayer“-

Zelle erhält. Der Vorteil der Bulk-heterojunction-Zelle ist die Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerkes aus Donator- und Akzeptormaterial, wodurch eine wesentlich größere aktive Oberfläche als bei der Bilayer-Zelle entsteht.^{66,67}

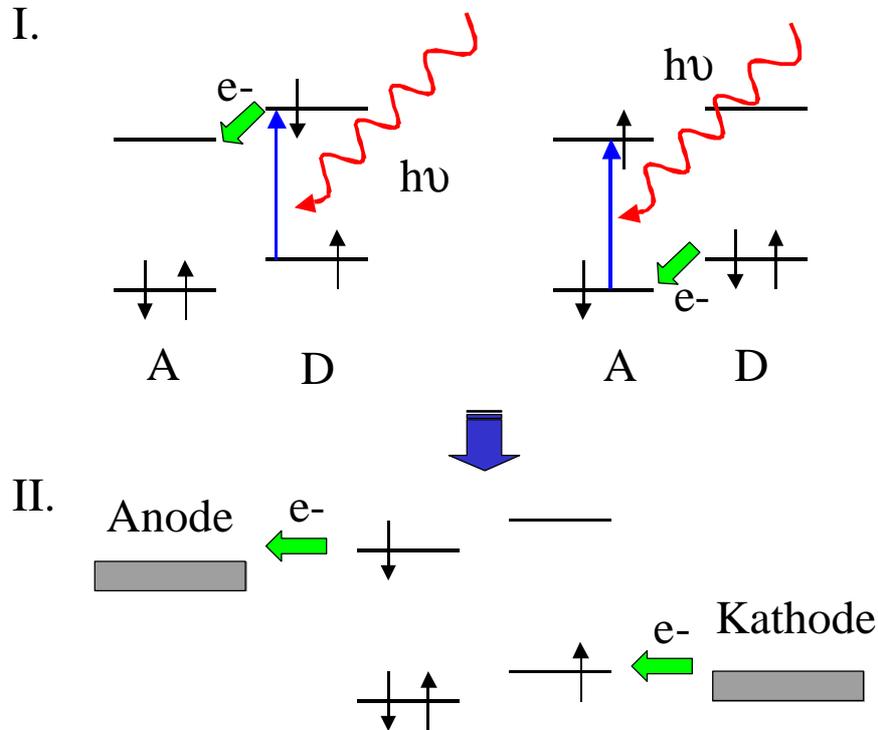


Abbildung 1.23 Ladungserzeugungsprozess in einer Solarzelle (A = Akzeptor, D = Donator)

Die Existenz und somit die Größe der Oberfläche zwischen dem Donator und dem Akzeptor ist von entscheidender Bedeutung für die Effizienz eines photovoltaischen Elements, da nur an dieser Grenzfläche eine Ladungsseparation des Excitons stattfindet. Dieses Elektron-Loch-Paar (Exciton) entsteht durch Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO-Orbital mittels Absorption eines Photons. Das dabei entstehende Elektron-Loch-Paar ist fest miteinander gebunden und bewegt sich als gekoppeltes Paar durch das Material. Nur an einer Grenzfläche zwischen einem elektronenarmen Akzeptor (A) und einem elektronenreichen Donator (D) erfolgt durch Elektronentransfer eine Aufspaltung dieses Paares (Abbildung 1.23, I.).⁶⁸ Die so gebildeten Radikalanionen (im Akzeptor) und Radikalkationen (im Donatormaterial) sind vollständig dissoziiert und können sich unabhängig voneinander zu den jeweiligen Elektroden bewegen (Abbildung 1.23, II.).²⁸

1.4.2.1 Donator- und Akzeptormaterialien

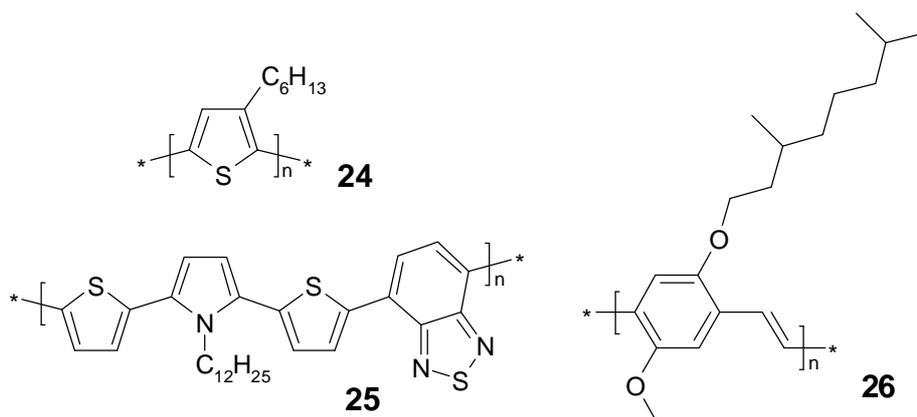


Abbildung 1.24 Donatormaterialien P3HT (24), PTPTB (25) und MDMO-PPV (26) für Solarzellen

Für den Transport der gebildeten Ladungen zu den Elektroden sind Materialien wichtig, die gute Ladungstransportmobilitäten besitzen. Zu den typischen Donatorpolymeren in Solarzellen (Abbildung 1.24), die teilweise auch hohe Lochtransportmobilitäten haben, zählen Polythiophene wie Poly(3-hexylthiophen) (P3HT, **24**)^{69,70} oder Poly(thiophene-pyrrolthiophen-benzothiadiazol) (PTPTB, **25**)⁷¹ und PPV-Derivate, wie Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinylen) (MDMO-PPV, **26**)^{66,72}. Der Gebrauch von Polyvinylcarbazol (PVK, **23**) als bekannter Lochleiter und photoleitfähiges Material wird durch die Tatsache beschränkt, dass die Carbazoleinheiten nicht konjugiert sind. Die Absorption liegt somit außerhalb des sichtbaren Spektrums im UV-Bereich, der nur einen sehr geringen Anteil des Sonnenspektrums auf der Erde ausmacht. Deshalb muss für den Gebrauch von PVK in Solarzellen ein Farbstoff zur Absorption von langwelligem Sonnenlicht beigemischt werden.⁷³

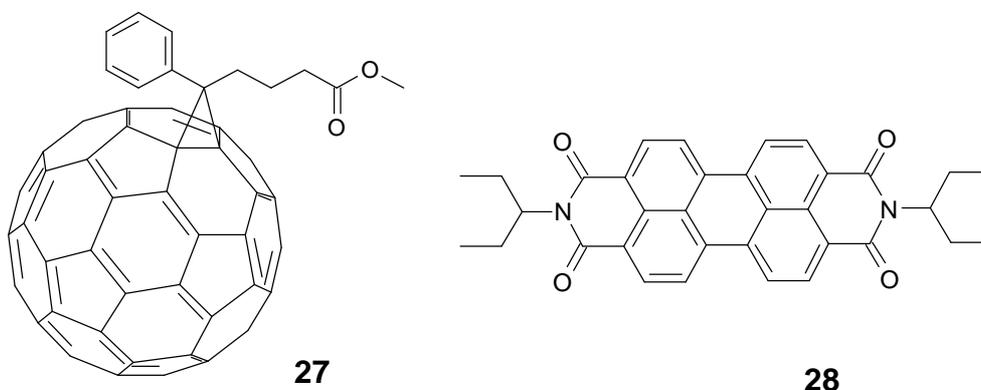


Abbildung 1.25 Gebräuchliche Akzeptormaterialien PCBM (27) und Perylen (28) für Solarzellen

Das Funktionieren einer Solarzelle erfordert, neben dem Transport von Löchern durch elektronenreiche Donatormaterialien, auch den Abtransport der gebildeten negativen Ladungsträger. Als Akzeptor- bzw. Transportmaterialien finden, ähnlich wie bei den OLED, Substanzen Verwendung, die über eine hohe Elektronenaffinität und tief liegende LUMO-Niveaus verfügen. In photovoltaischen Elementen werden bis jetzt aber vor allem niedermolekulare Substanzen eingesetzt (Abbildung 1.25), als besonders erfolgversprechend stellten sich dabei Buckminsterfulleren⁷⁴ C₆₀ bzw. dessen lösliches Derivat PCBM (1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₁, **27**)^{74,75} und Perylenderivate wie N,N'-Bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid) (**28**) heraus.

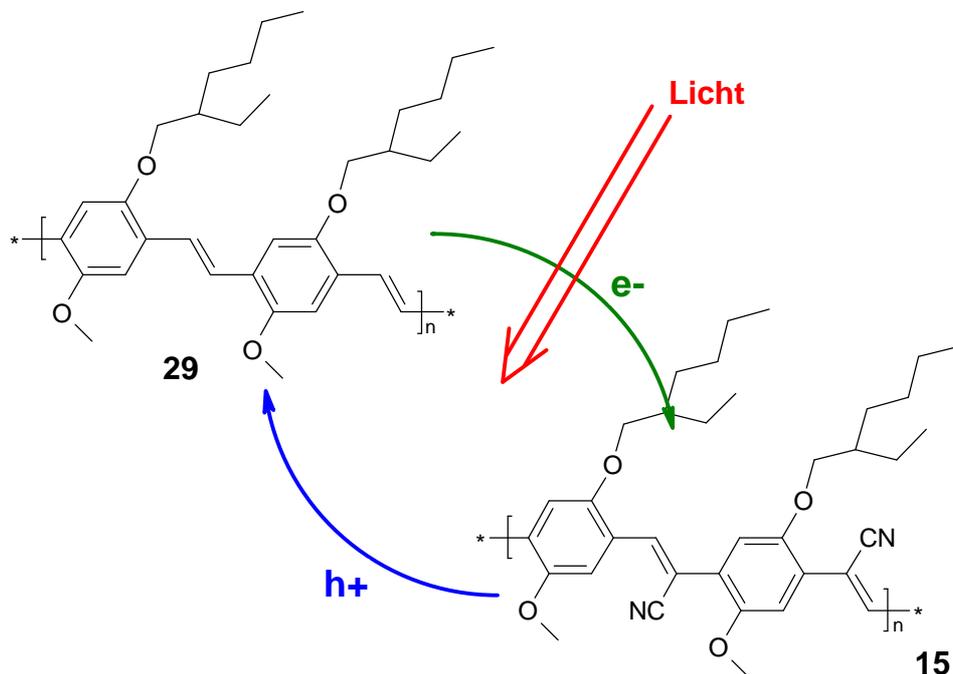


Abbildung 1.26 Schematische Darstellung des photoinduzierten Ladungstransferprozesses zwischen MEH-PPV (31**) und Cyano-PPV (**16**)**

Nur wenige Beispiele^{63,64,76} sind bekannt, bei denen zwei Polymere mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten als Donator- und Akzeptormaterial eingesetzt wurden. So zeigten Heeger⁶⁴ et al. und Friend⁶³ et al. unabhängig voneinander die Realisierung einer Solarzelle mit dem Donatorpolymer MEH-PPV (Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen, **29**) und dem Akzeptorpolymer Cyano-PPV (**15**, Abbildung 1.26).

1.5 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe für elektronische Anwendungen

Für den Transport von elektrischen Ladungsträgern kann man, anstelle von konjugierten Polymeren mit ihren kovalent verbundenen Wiederholungseinheiten, auch durch Selbstorganisation bestimmter Moleküle auftretende Leitungswege nutzen. Die Klasse der discotischen, flüssigkristallinen Materialien (liquid crystals = LC) besitzt infolge von π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen selbstorganisatorische Eigenschaften. Diese anziehenden π - π -Wechselwirkungen zwischen den Kernen führt zu der Bildung von eindimensionalen Strukturen (Kolumnen), die einen Ladungstransport entlang der Stapelung ermöglichen. Die Ausbildung dieser stabilen flüssigkristallinen Mesophasen, und die guten elektronischen Eigenschaften, wie eine hohe Ladungsträgermobilität⁷⁷⁻⁷⁹, sowie die Möglichkeit der Selbstheilung lassen discotische Materialien als vielversprechende Substanzen für den Gebrauch in Feldeffekttransistoren (FET)⁸⁰ oder Solarzellen^{81,82} erscheinen.

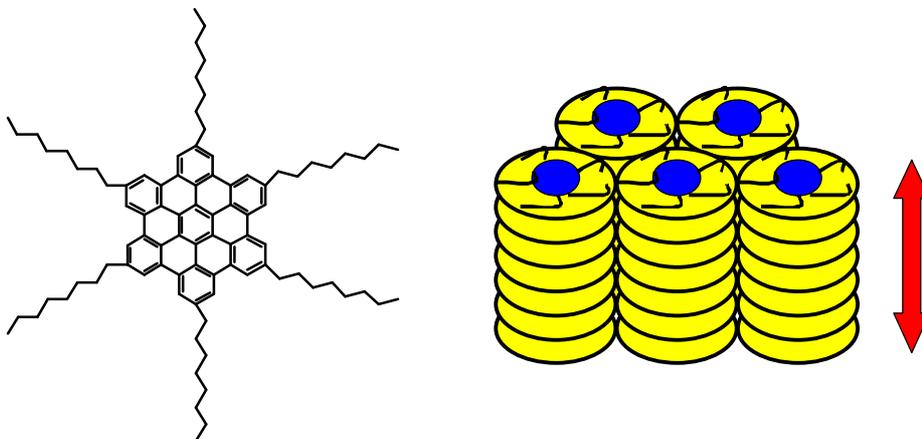


Abbildung 1.27 Ausbildung von säulenförmigen Überstrukturen durch Selbstorganisation von scheibenförmigen Molekülen. Der Pfeil symbolisiert die Richtung des eindimensionalen Ladungstransportes.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (polycyclic aromatic hydrocarbon PAH), welche man als 2-dimensionale Ausschnitte aus Graphit betrachten kann, besitzen auf Grund der Delokalisation der π -Elektronen über das ganze π -Orbital des Moleküls flache scheibenähnliche Kerne (Abbildung 1.4.1). Die meisten unsubstituierten PAHs sind allerdings hochschmelzende und schlecht lösliche Feststoffe, die zwar als Graphit Modellmoleküle von Interesse sind, aber sich nur schwer verarbeiten lassen. Deshalb und zur Ermöglichung von

kolumnaren flüssigkristallinen Phasen wurden Alkylketten um den planaren Kern herum eingeführt.

Wie in Abbildung 1.27 dargestellt, stapeln sich die scheibenförmigen Moleküle übereinander und bilden dadurch säulenförmige Aggregate. Diese Säulen lagern sich dann zu unterschiedlichen zweidimensionalen Kristallgittern zusammen. Innerhalb einer Säule überlappen sich die π -Systeme übereinander liegender Moleküle und bilden auf diese Weise einen eindimensionalen Ladungstransportweg. Der Transport erfolgt bevorzugt eindimensional entlang der kolumnaren Strukturen, da die aromatischen Systeme zweier Säulen durch die Alkylsubstituenten gegeneinander isoliert sind. Die Kontrolle über die Ausrichtung der kolumnaren Strukturen innerhalb eines elektronischen Bauteils ist somit entscheidend für dessen Funktion. Für Bauteile, bei denen der Ladungstransport vertikal zur Substratoberfläche erfolgt (z.B. Solarzellen), sollte folglich eine vertikale Ausrichtung (face on) der Säulen vorhanden sein. Bei einem horizontalen Ladungstransport, wie z.B. in FET, ist hingegen eine horizontale Anordnung (edge on) der Säulen von Vorteil. Die Orientierung der Scheiben kann dabei auf verschiedenen Wegen erreicht werden, z.B. durch mechanische Scherung des Materials oder durch Auftragen von Lösungen auf Orientierungsschichten wie PTFE oder Polyimid. Eine kürzlich neu entwickelte Methode zur Ausrichtung stellt das sogenannte Zone-Casting dar. Diese Methode gestattet es, aus der Lösung außergewöhnliche große kolumnare Strukturen (200 – 500 nm) horizontal zu einer unbehandelten Oberfläche zu erhalten.⁸⁰

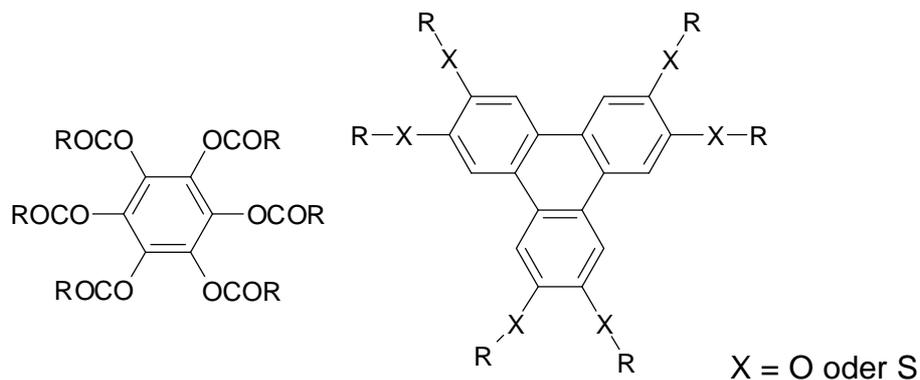


Abbildung 1.28 Beispiele für flüssigkristalline Materialien basierend auf Phenyl- und Triphenylkernen

Die einfachsten Strukturen, die kolumnare Flüssigkristalle ausbilden sind, Benzolringe, die mit Estern oder Amiden sechsfach substituiert sind.^{83,84} Eines der auf Grund guter elektronischer Eigenschaften, weitreichender Ordnung und einer einfachen Synthese am

Einleitung

meisten untersuchten Systeme sind die auf Triphenylen⁷⁹ basierenden flüssigkristallinen Materialien.

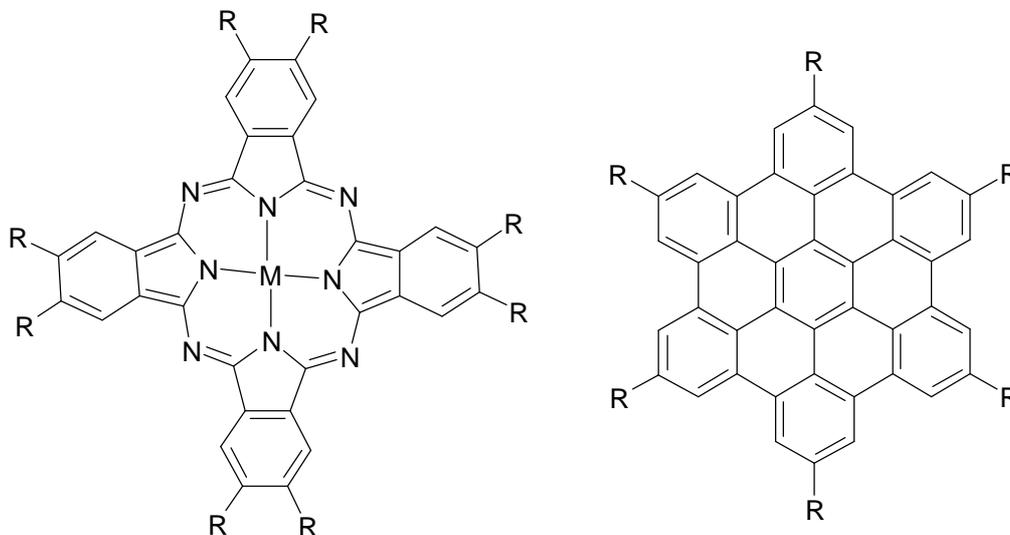


Abbildung 1.29 Strukturformeln von Phthalocyanin (links) und HBC (rechts)

Auch einige Substanzen, die Heteroatome im zentralen π -System enthalten, zeigen flüssigkristalline Strukturen. So besitzen, abhängig von den Alkylsubstituenten und von den zentralen Metallatomen, bestimmte Phthalocyanine⁸⁵ LC-Verhalten. Eine weitere Substanzklasse, die neben interessanten morphologischen auch hervorragende elektronische Eigenschaften aufweist, sind die Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC)^{86,87}. Auf Grund des sehr großen π -Systems und der hohen Symmetrie tritt eine effiziente Überlappung und positive Wechselwirkung zwischen den HBC-Scheiben auf. Dies führt zur Ausbildung von stabilen Säulenstrukturen mit hoher Ordnung und einer großen thermotropen Phasenbreite. Zusätzlich kann durch Variierung der Substituenten gezielt das Phasenverhalten über weite Bereiche verändert werden.

1.5.1 Flüssigkristalline Materialien in Feldeffekttransistoren (FET)

Da HBC-Derivate eine hohe Ladungsträgermobilität ($\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)⁷⁷ und eine hohe Selbstorganisation aufweisen, stellen sie für den Bau von elektronischen Bauteilen, z.B. Feldeffekttransistoren, eine interessante Alternative zu anorganischen Halbleitern dar. Feldeffekttransistoren (FET), welche eine leistungslose Steuerung von elektrischem Strom zwischen zwei Elektroden (Source- und Drainelektrode) ermöglichen, sind heutzutage unverzichtbare Bauteile in modernen elektronischen Schaltungen. Der Ersatz von den mit hohem technischen Aufwand verarbeiteten anorganischen Materialien durch lösliche

organische Substanzen könnte den Einsatz von elektronischen Bauteilen in sogenannten low-cost Anwendungen ermöglichen. Erste auf HBC basierende organische FETs zeigen eine vielversprechende Leistung mit Mobilitäten von $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und An/Aus-Verhältnis (on/off ratio) von 10^4 .⁸⁰

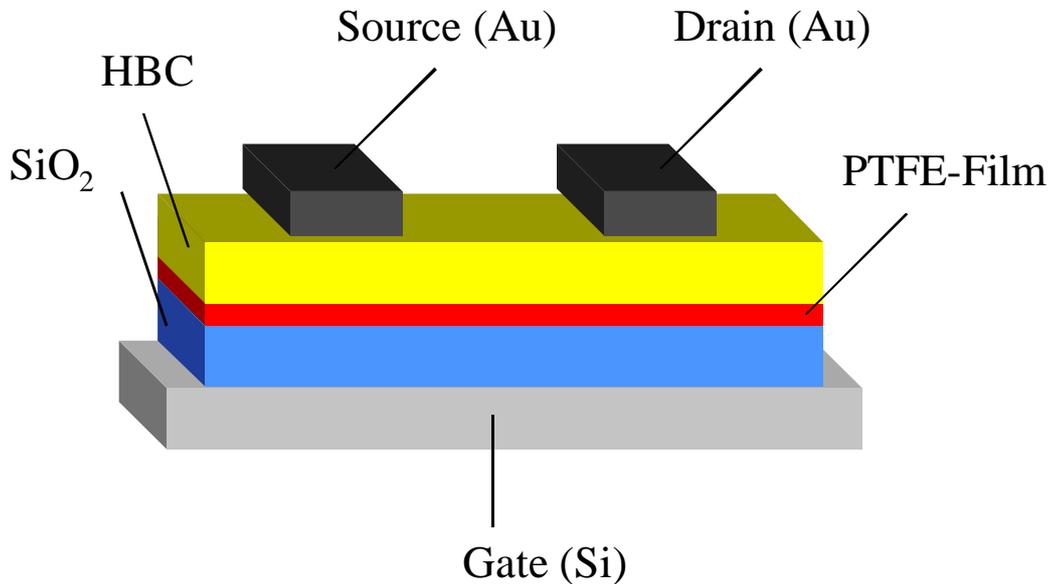


Abbildung 1.30 Schematischer Aufbau eines FET mit HBC als Halbleiter, PTFE als Ausrichtungsschicht, SiO₂ als Dielektrikum, n-dotiertes Siliziumsubstrat als Gateelektrode sowie Gold als Source- und Drainelektrode

In dem in Abbildung 1.30 gezeigten Aufbau wurde HBC mit 3,7-Dimethyloctyl- bzw. (4-Dodecylphenyl)substituenten aus der Lösung auf ein mit orientiertem Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) beschichtetes Siliziumsubstrat aufgetragen. Die PTFE-Schicht gestattete dabei die Ausbildung von hoch orientierten HBC-Filmen, wobei die HBC-Kolumnen in Richtung des Ladungstransports angeordnet wurden.⁸⁰ Die Ausrichtung der HBC-Kolumnen entlang des Ladungstransports ermöglichte bessere Ladungsträgermobilitäten und merklich höhere Source-Drain-Stromstärken.

Wie in diesem kurzen Überblick über die Anforderungen und Anwendungen von organischen Materialien in Solarzellen, OLED oder FET deutlich wird, zeigen die bis heute dargestellten halbleitenden Polymere und Discoten vielversprechende elektronische und optische Eigenschaften. Dieses ausgezeichnete Verhalten hat schon zu ersten industriellen Verwendungen von organischen Materialien in elektronischen Bauteilen geführt, dennoch

Einleitung

sind vom Standpunkt sowohl der wissenschaftlichen als auch der industriellen Forschung noch etliche Verbesserungen der Materialeigenschaften notwendig.

1.6 Aufgabenstellung und Motivation

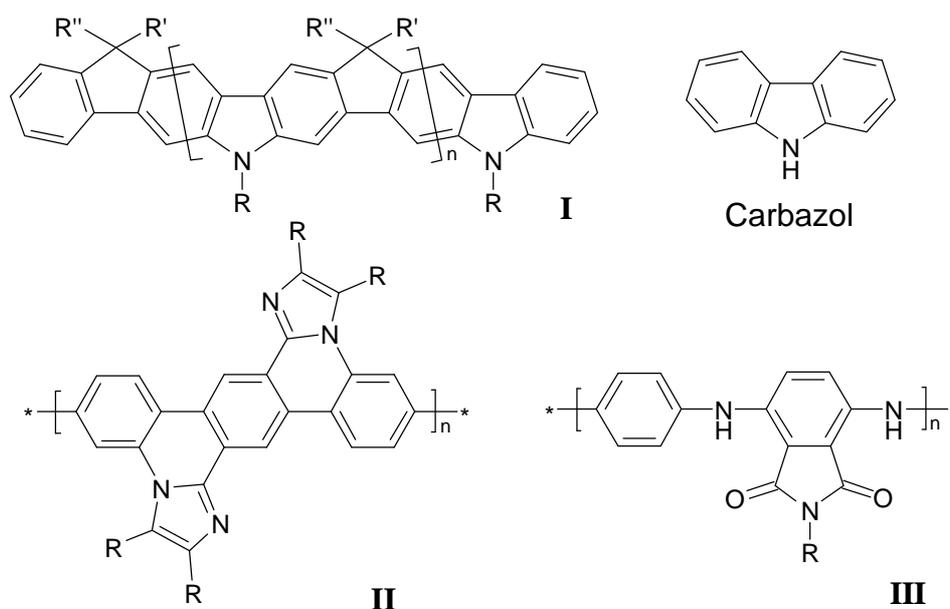


Abbildung 1.31 Wichtige Zielstrukturen dieser Doktorarbeit.

Das Ziel dieser Doktorarbeit ist die Entwicklung und Darstellung von neuartigen stickstoffreichen Poly(*para*-phenylenen). Die Thematik umfasst ein breites Spektrum an unterschiedlichen stickstoffhaltigen Polymeren, angefangen bei konjugierten Leiterpoly(*para*-phenylenen) (I, Abbildung 1.31) auf der Basis von Carbazol, über die Gewinnung von Stufenleiterpoly(*para*-phenylenen) mit Wiederholungseinheiten aus neuen, großen scheibenförmigen Aromaten auf der Basis von Imidazol (II) bis hin zu einer neuartigen Kombination von Polyanilin mit einem Phthalimidfarbstoff (III). Um diesen drei verschiedenen Thematiken gerecht zu werden, ist die vorliegende Arbeit entsprechend in drei Hauptkapitel gegliedert, in denen eingehend die spezifischen Problemstellungen und gefundenen Lösungen erörtert werden. Des Weiteren wird kurz auf die unterschiedlichen Aufgabenstellungen und Motivationen der einzelnen Kapitel eingegangen.

1. Polycarbazole

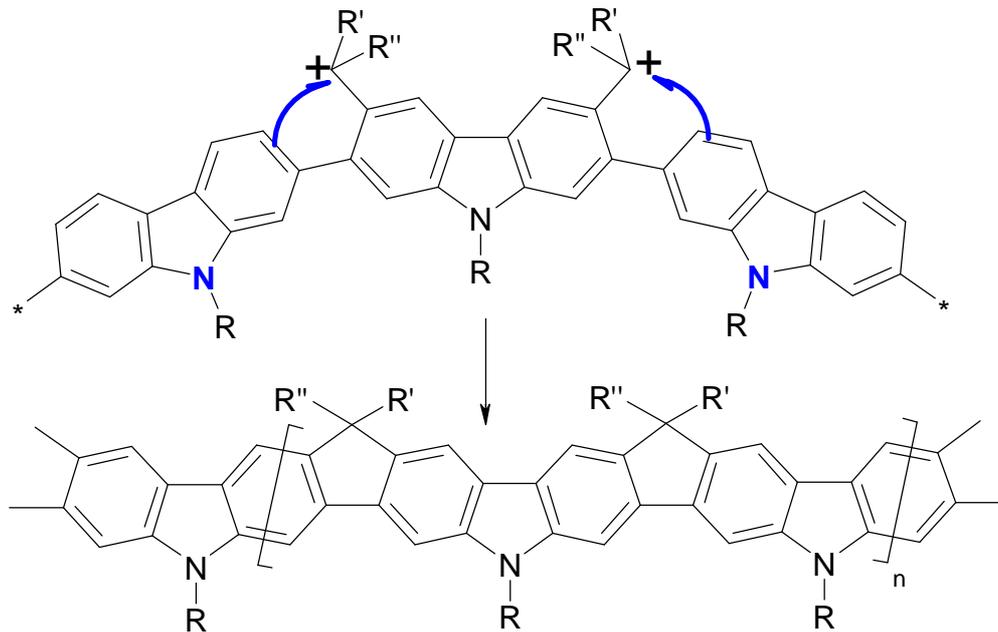


Abbildung 1.32 Durch das Stickstoffatom unterstützte Ringschlussreaktion zur Bildung eines Leiterpolymers.

Der erste Themenschwerpunkt beschäftigt sich mit der Entwicklung von Synthesewegen, welche einen einfachen und schnellen Zugang zu konjugierten Polymeren und Leiter-poly(*para*-phenylenen) (LPPP) auf der Basis von Carbazol ermöglichen. Leiter-poly(*para*-phenylenen) haben als blaue Emittermaterialien gegenüber anderen blauen Emittern den Vorteil, dass durch die Verbrückung der Benzolringe eine Verdrehung dieser Ringe durch löslichkeitsfördernde Substituenten unterbunden wird und es somit zu keiner Verschiebung der Emissionfarbe kommt. Die Verwendung von Carbazolen in diesen LPPP wäre vorteilhaft für die Synthese und die elektronischen Eigenschaften der Polymere. So sollte der Stickstoff in den Carbazolen die Friedel-Crafts-Alkylierung in der polymeranologen Planarisierung unterstützen und somit zu einer defektarmen Struktur führen (Abbildung 1.32). Zudem kommt es auf Grund der elektronenschiebenden Wirkung des Stickstoffatoms der Carbazole zu einer Anhebung der HOMO-Niveaus in den LPPP, wodurch die neuen Polymere potentielle Elektronendonatoren / Lochakzeptoren darstellen würden und somit eine leichtere Ladungsinjektion an der Anode einer OLED ermöglichen.

Einleitung

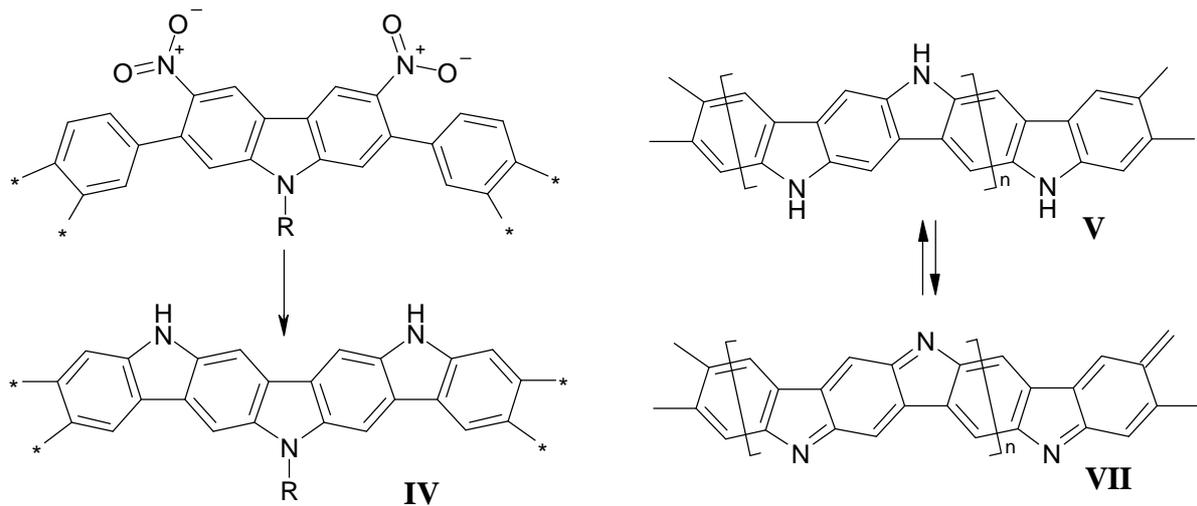


Abbildung 1.33 Polyanilin mit Leiterstruktur.

Die Planarisierung aller Carbazoleinheiten ist aber nicht nur mit Methylbrücken, sondern auch mittels Aminogruppen möglich. Auf diese Weise würde ein vollkommen neuartiges Leiter-Polyanilin entstehen (IV, Abbildung 1.33), welches im Vergleich zu den bekannten LPPP noch vielseitigere Eigenschaften besitzen sollte. Dieses Leiter-Polyanilin (V) würde nicht nur als Polyanilinderivat Leitfähigkeit, sondern auch auf Grund der schmalen Bandlücke in der chinoiden Variante (VII) für Anwendungen in photovoltaischen Elementen interessante optische Eigenschaften aufweisen. Der sehr elektronenreiche Charakter der coplanaren Leiter-Polyaniline könnte sich darüber hinaus, analog zu Petacenen, auch vorteilhaft für einen guten Ladungstransport in elektronischen Anwendungen wie FET erweisen.

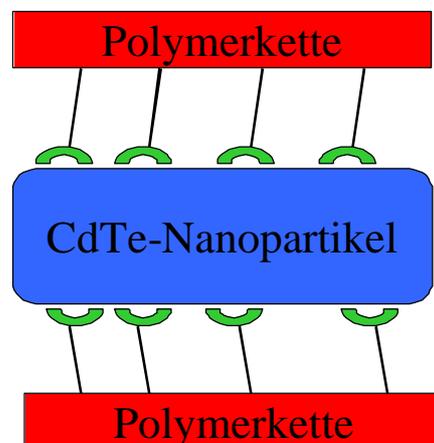


Abbildung 1.34 Schematische Illustration der Ankopplung eines Polymers (rot) über Ankergruppen (grün) an ein CdTe-Nanopartikel (blau).

Vom Standpunkt der Synthese aus würde Carbazole als Wiederholungseinheiten auch einen einfachen synthetischen Zugang zu Polymeren mit funktionellen Gruppen in der Seitenketten ermöglichen. So wäre es möglich, ein Polycarbazol darzustellen, welches spezielle Ankergruppen für Nanopartikel trägt (Abbildung 1.34). Diese Ankergruppen können z.B. in Solarzellen für eine gute Verteilung der Nanopartikel im Polymerfilm sorgen und gleichzeitig die Aggregation der Nanopartikel während der Filmbildungsphase verhindern.

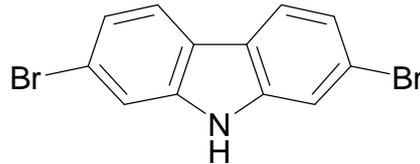


Abbildung 1.35 2,7-Dibromcarbazol

Dieser Themenbereich „Polycarbazole“ soll sich folglich nicht nur auf die Entwicklung von neuen, auf Carbazol basierenden Polymeren beschränken, sondern auch die Möglichkeiten der technischen Anwendungen dieser Polycarbazole in z.B. OLED oder Solarzellen untersuchen. Die Darstellung von LPPP und anderen konjugierten Polymeren auf der Basis von Carbazol erfordert aber zuallererst die einfache und effektive Gewinnung von entsprechenden Monomeren insbesondere von 2,7-Dibromcarbazol (Abbildung 1.35).

2. Imidazolhaltige Polyphenylene und Discoten

Der zweite Themenschwerpunkt umfasst die Planung und Synthese eines vollkommen neuartigen Stufenleiter-poly(*para*-phenylen)s, dessen elektronische Eigenschaften auf einfache Weise weitreichend verändert werden können. Die Basis dieser Polymere sollen dabei Terphenylsysteme darstellen, die durch Imidazolringe planarisiert werden. Eine solche Struktur würde die Möglichkeit bieten, den elektronischen Charakter des Polymers durch polymeranalogue Reaktionen von einer elektronenreichen (A) über eine elektronenarme (B) zu einer chinoiden Struktur mit kleiner Bandlücke (C, low band-gap) zu variieren (Abbildung 1.36). Hierdurch durchläuft das Polymer eine Transformation von einem Halbleitender mit großer Bandlücke zu einem möglichen intrinsischem Leiter in Folge der sehr kleinen Bandlücke. Die kleine Bandlücke könnte nicht nur zu organischen Metallen führen, welche nur durch thermische Population des Leitungsbandes und somit ohne Dotierung leitfähig sind,

Einleitung

sondern auch zu hervorragenden lichtabsorbierenden Materialien für photovoltaische Anwendungen. Bedingt durch die kleine Bandlücke würde eine Verschiebung der Absorption weit in den roten Bereich des sichtbaren Lichtes oder sogar in den NIR-Bereich erfolgen. Dadurch würde die Absorption in einem Bereich des Sonnenspektrums stattfinden, indem der größte Teil des Sonnenlichtes auf der Erde eintrifft.

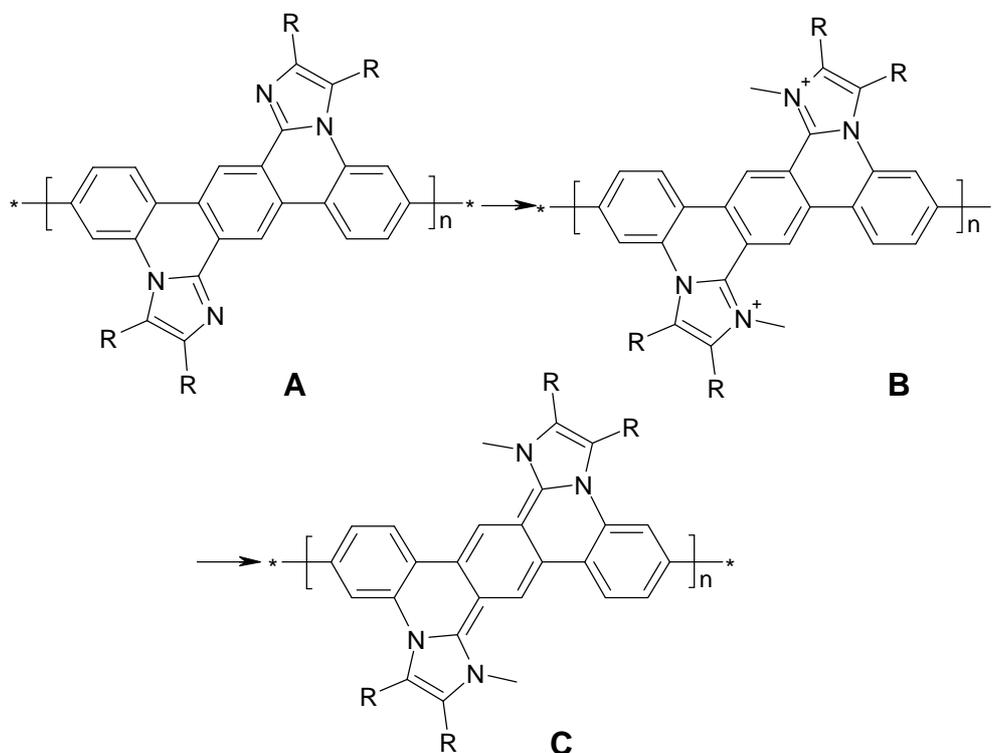


Abbildung 1.36 Neuartiges Poly(para-phenylen) mit Bisimidazolstruktur mit veränderlicher elektronischer Struktur.

Die Darstellung einer solchen coplanaren Bisimidazolstruktur A erfordert die Entwicklung einer geeigneten Planarisierungsreaktion, welche ähnlich wie bei der Synthese von HBC-Derivaten⁸⁸, aus einer offenen Struktur I die geschlossene planarisierte Scheibenstruktur II ermöglicht (Abbildung 1.37). Eine derartige Ausbildung einer Bindung zwischen dem Stickstoffatom des Imidazolrings und einem Phenylring imitiert einen in der Natur vorkommenden Prozess, bei der z.B. in Cytochrom-c-Oxidase eine Bindung zwischen dem Phenylring von Tyrosin und dem Imidazolring von Histidin ausgebildet wird.⁸⁹ In Folge der Planarisierungsreaktion würde dann die Veränderung der elektronischen Eigenschaften stattfinden. Durch eine Alkylierung der beiden Imidazolringe soll aus der elektronenreichen Bisimidazolstruktur das quaternierte Salz (B) zugänglich sein, welches sich durch Reduktion in die chinoide Struktur (C) überführen ließe. Auf diese Weise bietet sich folglich der Zugang zu einer Vielzahl an Stufenleiter-Polymeren mit unterschiedlichsten Eigenschaften, die z.B.

eine veränderbare Elektronendichte, Polyelektrolytcharakter oder eine kleine Bandlücke aufweisen, es würde somit ein „Chamäleonpolymer“ entstehen.

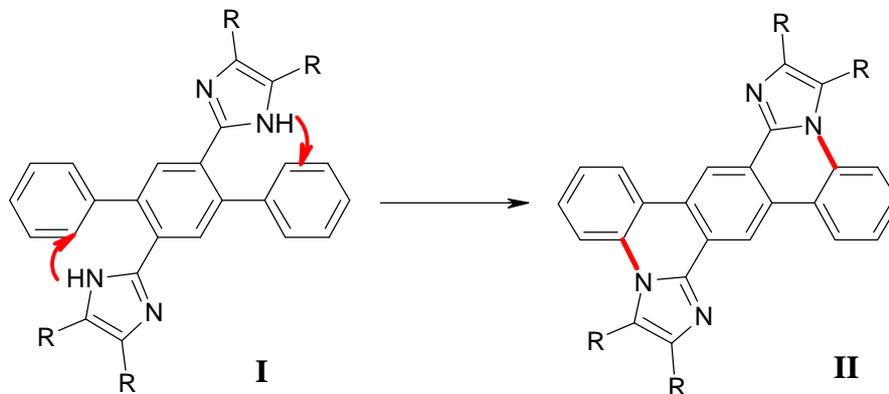


Abbildung 1.37 C-N-Bindungsknüpfung zur Bildung der planarisierten Struktur II.

Die planarisierte Struktur dieser Bisimidazole (II, Abbildung 1.37) ist zudem ein zu PAH analoges Derivat mit Heteroaromaten und könnte folglich auch Überstrukturen auf Grund von Selbstordnung ausbilden. Ähnlich zu den HBC-Derivaten wären daher flüssigkristalline Eigenschaften oder auch eine Anordnung der Scheiben zu größeren Aggregaten bzw. Säulen möglich.

3.Kombination von Polyanilin mit einem Phthalimidchromophor

Der dritte Themenschwerpunkt befasst sich mit der Synthese, Charakterisierung und der durch Redoxprozesse hervorgerufenen Veränderung der optischen Eigenschaften eines neu entwickelten Polyanilins. Dieses vollkommen neuartige Polyanilin besteht aus einer Kombination von Anilinrückgrad und einem Farbstoff auf Basis von 3,6-Diaminophthalimiden (Abbildung 1.38).

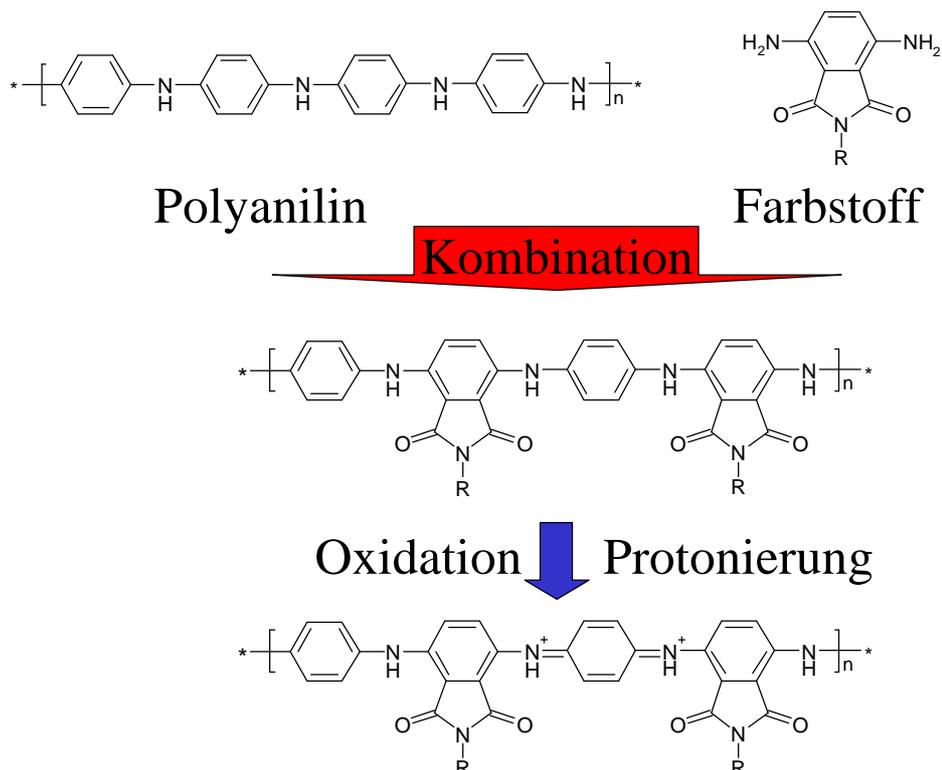


Abbildung 1.38 Kombination eines Farbstoffes mit dem Rückgrad von Polyanilin.

PANI ist, wie einleitend erwähnt, ein organisches Polymer mit hoher elektrischer Leitfähigkeit. Andererseits hat PANI keine interessanten bzw. verwendbaren optischen Eigenschaften, wie z.B. die in OLEDs eingesetzten halbleitenden Polymere. PANI zeigt nur eine sehr geringe blaue Fluoreszenz in der Leucoemeraldin-Form, welche im oxidierten Zustand fast vollständig gelöscht ist.^{90,91} Deshalb wird das leitfähige Emeraldine-Salz von PANI auch nicht als Emittermaterial sondern vor allem als Elektrodenmaterial⁹² in OLED eingesetzt. 3,6-Diaminophthalimide besitzen hingegen als bekannte Farbstoffe⁹³ eine intensive rote oder orange Farbe und eine orange Fluoreszenz mit Quantenausbeuten bis zu 70 %. Die strukturelle Verwandtschaft der para-aminosubstituierten Phthalimide und des Polyanilinrückgrades mit den para-substituierten Anilinwiederholungseinheiten würde folglich eine Vereinigung dieser beiden Strukturen in einem Polymer gestatten. Somit bestünde die Möglichkeit, ein Polymer mit hoher elektrischer Leitfähigkeit (PANI) mit den optischen Eigenschaften wie hohe Extinktionskoeffizienten und großen Fluoreszenzquantenausbeuten von Farbstoffen zu kombinieren. Der Einbau des Chromophors direkt in das Polyanilinrückgrad hätte dabei weitreichende Konsequenzen für die optischen Eigenschaften des Polymers. So sollte jegliche Veränderung des Oxidationsgrades des

Polyanilinrückgrades dieses Polymers eine Veränderung des Phthalimidchromophors und dadurch auch des optischen Verhaltens verursachen. Da zu der Struktur des Phthalimidchromophors auch die Stickstoffatome inklusive der Wasserstoffbrückenbindungen gehören, würde sich die Struktur des Chromophors mit jeder Oxidationsstufe des Anilinrückgrades verändern. Eine Oxidation des Rückgrades hätte durch den Übergang von benzoiden zu chinoiden Benzolringen unterschiedliche Donatoreigenschaften der Stickstoffatome der Hauptkette und folglich andere optischen Eigenschaften des Chromophors zur Folge. Es würde somit eine Korrelation zwischen Farbe (optischen Eigenschaften) und Oxidationszustand (elektronischen Eigenschaften) entstehen (vgl. Abbildung 1.39)

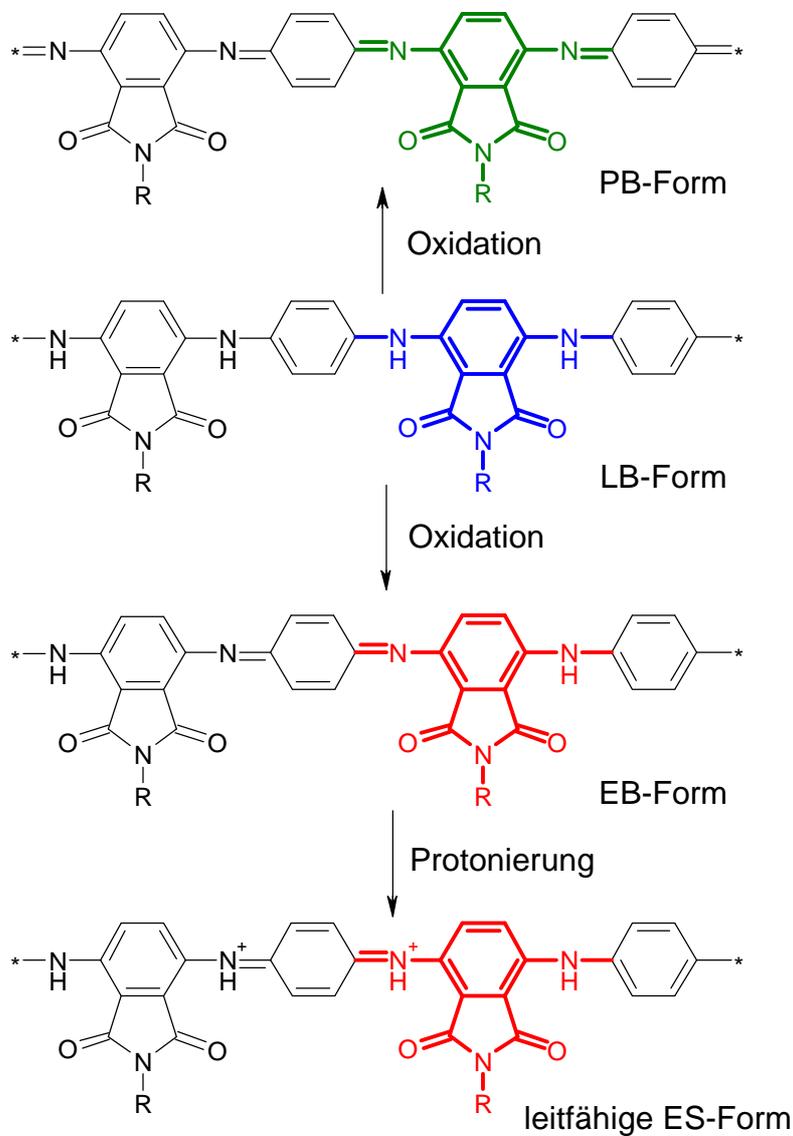


Abbildung 1.39 Veränderung des Chromophors durch Oxidation des Polyanilinrückgrades.

Die Phthalimidstruktur bietet zudem die Möglichkeit, die Probleme mit der sehr schlechten Löslichkeit von Polyanilin zu überwinden. Die Einführung einer großen, sperrigen Alkylkette am Stickstoffatom der Imidfunktion würde zu einer merklichen Verringerung der Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten führen und damit die Chance einer Löslichkeit dieses Polymers in organischen Lösemitteln erhöhen.

Wie gezeigt, befassen sich die drei Kapitel mit Synthese von unterschiedlichen Polymeren, die sehr verschiedene Strukturen aufweisen. Allen Kapiteln gemeinsam jedoch ist die Entwicklung dieser neuen Polymere für den Einsatz in elektronischen Anwendungen, wie z.B. OLED, Solarzellen oder FET. Im nun anschließenden Abschnitt wird die Darstellung von Polycarbazolen sowie deren Verwendung in elektronischen Bauteilen vorgestellt.

1.7 Literaturverzeichnis

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1977**, 578-580.
- (2) McCullough, R. D.; Tristramnagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 4910-4911.
- (3) Armes, S. P.; Vincent, B. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1987**, 288-290.
- (4) Kanatzidis, M. G. *Chemical & Engineering News* **1990**, *68*, 36.
- (5) Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 85-92.
- (6) Lee, J. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y. *Synthetic Metals* **1995**, *74*, 103-106.
- (7) Ikkala, O. T.; Laakso, J.; Vakuparta, K.; Virtanen, E.; Ruohonen, H.; Jarvinen, H.; Taka, T.; Passiniemi, P.; Osterholm, J. E.; Cao, Y.; Andreatta, A.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 97-100.
- (8) Chen, S. A.; Fang, W. G. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1242-1248.
- (9) de Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G. *Synthetic Metals* **2004**, *146*, 1-10.
- (10) Masters, J. G.; Sun, Y.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synthetic Metals* **1991**, *41*, 715-718.
- (11) Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Faraday Discussions* **1989**, 317-332.
- (12) Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Synthetic Metals* **1993**, *57*, 3514-3519.
- (13) Ray, A.; Asturias, G. E.; Kershner, D. L.; Richter, A. F.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, E141-E150.
- (14) Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; Macdiarmid, A. G. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1986**, *82*, 2385-2400.
- (15) Leclerc, M.; Guay, J.; Dao, L. H. *Macromolecules* **1989**, *22*, 649-653.
- (16) Wudl, F.; Angus, R. O.; Lu, F. L.; Allemand, P. M.; Vachon, D. J.; Nowak, M.; Liu, Z. X.; Heeger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 3677-3684.

- (17) Lu, F. L.; Wudl, F.; Nowak, M.; Heeger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 8311-8313.
- (18) Zhang, X. X.; Sadighi, J. P.; Mackewitz, T. W.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7606-7607.
- (19) Goodson, F. E.; Hartwig, J. F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1700-1703.
- (20) Sadighi, J. P.; Singer, R. A.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 4960-4976.
- (21) Wessling, B. *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1313-1318.
- (22) Joo, J.; Epstein, A. J. *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 2278-2280.
- (23) Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Synthetic Metals* **1992**, *48*, 91-97.
- (24) Pron, A.; Osterholm, J. E.; Smith, P.; Heeger, A. J.; Laska, J.; Zagorska, M. *Synthetic Metals* **1993**, *57*, 3520-3525.
- (25) Mitschke, U.; Bauerle, P. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1471-1507.
- (26) Akcelrud, L. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 875-962.
- (27) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
- (28) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Advanced Functional Materials* **2001**, *11*, 15-26.
- (29) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- (30) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913-915.
- (31) Braun, D.; Gustafsson, G.; McBranch, D.; Heeger, A. J. *Journal of Applied Physics* **1992**, *72*, 564-568.
- (32) Berggren, M.; Inganäs, O.; Gustafsson, G.; Rasmussen, J.; Andersson, M. R.; Hjertberg, T.; Wennerstrom, O. *Nature* **1994**, *372*, 444-446.
- (33) Schafer, O.; Greiner, A.; Pommerehne, J.; Guss, W.; Vestweber, H.; Tak, H. Y.; Bassler, H.; Schmidt, C.; Lussem, G.; Schartel, B.; Stumpfen, V.; Wendorff, J. H.; Spiegel, S.; Moller, C.; Spiess, H. W. *Synthetic Metals* **1996**, *82*, 1-9.
- (34) Braun, D.; Heeger, A. J. *Applied Physics Letters* **1991**, *58*, 1982-1984.
- (35) Ego, C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Zhang, J. Y.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; MacKenzie, J. D.; Silva, C.; Friend, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 437-443.
- (36) Teetsov, J.; Fox, M. A. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 2117-2122.
- (37) Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1906-1909.
- (38) Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Meghdadi, F.; List, E. J. W.; Leising, G. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 946-953.
- (39) Yu, W. L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 828-831.
- (40) List, E. J. W.; Guentner, R.; de Freitas, P. S.; Scherf, U. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 374-378.
- (41) Scherf, U.; List, E. J. W. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 477-+.
- (42) Jacob, J.; Zhang, J. Y.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Gaal, M.; List, E. J. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240-8245.
- (43) Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6987-6995.
- (44) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Applied Physics Letters* **1990**, *56*, 799-801.
- (45) Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Burroughes, J. H.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A. *Applied Physics Letters* **1992**, *61*, 2793-2795.

- (46) Assaka, A. M.; Rodrigues, P. C.; de Oliveira, A. R. M.; Ding, L. M.; Bin, H.; Karasz, F. E.; Akcelrud, L. *Polymer* **2004**, *45*, 7071-7081.
- (47) Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Nature* **1993**, *365*, 628-630.
- (48) Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Wu, X.; Wang, S. A.; Zhu, D. B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2529-2537.
- (49) Liu, B.; Yu, W. L.; Lai, Y. H.; Huang, W. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 1984-1991.
- (50) Uckert, F.; Setayesh, S.; Müllen, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4519-4524.
- (51) Uckert, F.; Tak, Y. H.; Müllen, K.; Basser, H. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 905-908.
- (52) Thelakkat, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2002**, *287*, 442-461.
- (53) Gao, Z. Q.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T.; Wu, S. K.; Yan, Z. L.; Zhang, X. H. *Synthetic Metals* **1999**, *105*, 141-144.
- (54) Tao, Y. T.; Balasubramaniam, E.; Danel, A.; Jarosz, B.; Tomasik, P. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 1207-1212.
- (55) Redecker, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 241-246.
- (56) Ego, C.; Grimsdale, A. C.; Uckert, F.; Yu, G.; Srdanov, G.; Müllen, K. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 809-811.
- (57) Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 815-817.
- (58) Zhang, X. J.; Shetty, A. S.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7422-7429.
- (59) Hu, B.; Yang, Z.; Karasz, F. E. *Journal of Applied Physics* **1994**, *76*, 2419-2422.
- (60) Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- (61) Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 269-277.
- (62) Lee, C. H.; Yu, G.; Moses, D.; Pakbaz, K.; Zhang, C.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Physical Review B* **1993**, *48*, 15425-15433.
- (63) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
- (64) Yu, G.; Heeger, A. J. *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*, 4510-4515.
- (65) Brabec, C. J. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *83*, 273-292.
- (66) van Duren, J. K. J.; Yang, X. N.; Loos, J.; Bulle-Lieuwma, C. W. T.; Sieval, A. B.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 425-434.
- (67) Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgen, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 1005-1011.
- (68) Wallace, G. G.; Dastoor, P. C.; Officer, D. L.; Too, C. O. *Chemical Innovation* **2000**, *30*, 15-22.
- (69) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 85-88.
- (70) Chen, L. C.; Roman, L. S.; Johansson, D. M.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Janssen, R. A. J.; Inganäs, O. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1110-1114.
- (71) Dhanabalan, A.; van Duren, J. K. J.; van Hal, P. A.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J. *Advanced Functional Materials* **2001**, *11*, 255-262.
- (72) Chen, L. C.; Godovsky, D.; Inganäs, O.; Hummelen, J. C.; Janssens, R. A. J.; Svensson, M.; Andersson, M. R. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1367-1370.
- (73) Kim, H. S.; Kim, C. H.; Ha, C. S.; Lee, J. K. *Synthetic Metals* **2001**, *117*, 289-291.
- (74) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
- (75) Riedel, I.; Dyakonov, V. *Physica Status Solidi a-Applied Research* **2004**, *201*, 1332-1341.

- (76) Greenwald, Y.; Xu, X.; Fourmigue, M.; Srdanov, G.; Koss, C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 3115-3120.
- (77) van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenkotter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1469-1472.
- (78) Bao, Z. N.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 42-&.
- (79) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Haussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbach, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature* **1994**, *371*, 141-143.
- (80) van de Craats, A. M.; Stutzmann, N.; Bunk, O.; Nielsen, M. M.; Watson, M.; Müllen, K.; Chanzy, H. D.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 495-499.
- (81) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Müllen, K.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2002**, *14*, 263-267.
- (82) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- (83) Bushey, M. L.; Hwang, A.; Stephens, P. W.; Nuckolls, C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 2828-2831.
- (84) Bushey, M. L.; Hwang, A.; Stephens, P. W.; Nuckolls, C. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8157-8158.
- (85) McKeown, N. B.; Chambrier, I.; Cook, M. J. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions I* **1990**, 1169-1177.
- (86) Simpson, C. D.; Wu, J. S.; Watson, M. D.; Müllen, K. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 494-504.
- (87) Watson, M. D.; Fechtenkotter, A.; Müllen, K. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1267-1300.
- (88) Ito, S.; Wehmeier, M.; Brand, J. D.; Kubel, C.; Epsch, R.; Rabe, J. P.; Müllen, K. *Chemistry-a European Journal* **2000**, *6*, 4327-4342.
- (89) Yoshikawa, S.; Shinzawa-Itoh, K.; Nakashima, R.; Yaono, R.; Yamashita, E.; Inoue, N.; Yao, M.; Fei, M. J.; Libeu, C. P.; Mizushima, T.; Yamaguchi, H.; Tomizaki, T.; Tsukihara, T. *Science* **1998**, *280*, 1723-1729.
- (90) Antonel, P. S.; Andrade, E. M.; Molina, F. V. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 3687-3692.
- (91) Shimano, J. Y.; MacDiarmid, A. G. *Synthetic Metals* **2001**, *123*, 251-262.
- (92) Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477-479.
- (93) Reznikov, II; Veselova, T. V. *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1970**, *6*, 840-845.

2 Polycarbazole

2.1 Einleitung

Carbazol als Funktionsbaustein ist in der wissenschaftlichen Forschung und Industrie von erheblichem Interesse. Nicht nur das Auftreten in natürlichen Produkten, z.B. in Alkaloiden¹, macht Carbazole für die pharmazeutische Forschung² interessant, sondern auch deren elektronenreichen Eigenschaften ermöglichen eine vielfältige Anwendung von Carbazolen in elektronischen Bauteilen. Insbesondere das anerkannt gute Verhalten als Elektronendonator und die einfache chemische Funktionalisierung haben zu einer großen Anzahl an Veröffentlichungen über Carbazole als elektrisch aktive Materialien in der Literatur geführt.^{3,4} Hinzu kommt, dass Carbazol ein aus Steinkohlenteerdestillation billig erhältliches Rohmaterial ist und als vollständig aromatische Einheit eine hohe thermische und photochemische Stabilität aufweist.⁴

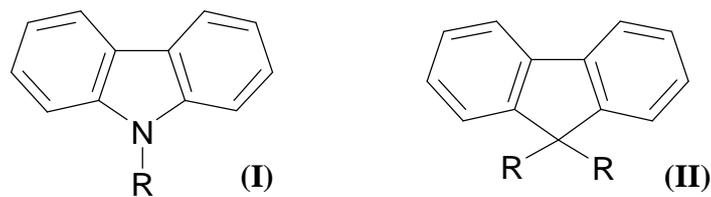


Abbildung 2.1 Strukturformeln von Carbazol und Fluoren

Auf Grund des Stickstoffatoms in der 9-Position besitzt Carbazol (I, Abbildung 2.1) einen elektronenreichen Charakter und kann wesentlich einfacher oxidiert werden als z.B. das strukturähnliche Fluoren (II). Carbazole bilden zudem durch die Mesomeriestabilisierung infolge des Stickstoffes relativ stabile Radikalkationen.³ Folglich finden auf Carbazol basierende Verbindungen in elektronischen Bauteilen vor allem als elektronenliefernde oder lochleitende Materialien Verwendung. Die erste Verwendung von Carbazol in der Elektronikindustrie geht auf die Entdeckung der Photoleitfähigkeit^{5,6} von Polyvinylcarbazol in Kombination mit Elektronenakzeptoren wie 2,4,7-Trinitrofluoren (TNF) zurück (Abbildung 2.2). Bei Beleuchtung eines Filmes dieses charge-transfer Komplexes mit Licht tritt eine für elektronische Anwendungen wie Photokopierer ausreichende Leitfähigkeit auf.^{5,6}

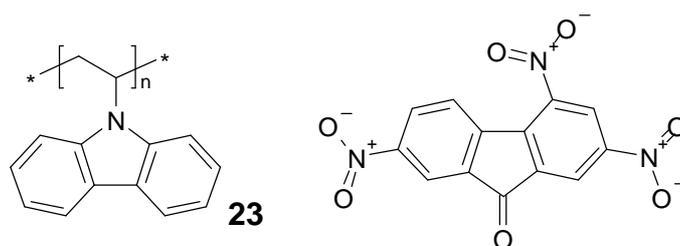


Abbildung 2.2 Strukturen von PVK (23) und 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF)

Die Photoleitfähigkeit in PVK-Akzeptor-Gemischen basiert auf der Ladungsseparation von Excitonen.³ Das in den Polymerfilmen absorbierte Licht, bei PVK im UV-Bereich, versetzt die Moleküle in angeregte Zustände, und diese bilden Elektron-Loch-Paare (Excitonen). Dieses fest miteinander gebundene Paar kann an der Grenzfläche zwischen einem Elektronenakzeptor und einem Elektronendonator getrennt werden. Die dabei gebildeten freien Ladungsträger wandern dann, abhängig vom elektrischen Feld zu den Elektroden. Im Falle von PVK sind die erzeugten Radikalkationen über mehr als zwei benachbarte Carbazoleinheiten⁷ durch Ladungsresonanz stabilisiert. Der Ladungstransport zu den Elektroden verläuft dann als Hopping-Prozess zwischen den Carbazoleinheiten in der Richtung des anliegenden Feldes.

Bedingt durch die schlechte Ladungsmobilität von 10^{-8} bis 10^{-6} cm²/Vs und die Limitierung der Photoleitfähigkeit auf den UV-Bereich ist PVK in der Industrie mittlerweile durch andere Polymere abgelöst worden.³ Neben der niedrigen Photoempfindlichkeit besitzen PVK-Filme zudem eine schlechte mechanische Stabilität, und zusätzlich steht das Monomer N-Vinylcarbazol im Verdacht, kanzerogen zu sein. Wie schon einleitend erwähnt, ist PVK als Emittermaterial in OLEDs weniger geeignet. Die sehr schwache violett-blaue Emission eines OLED mit PVK hat ein Maximum bei 426 nm und eine Schulter bei 380 nm. Die langwellige Emission stammt dabei von einem Excimer, welches zwischen zwei benachbarten Carbazolen einer Kette gebildet wird.⁸ Diese schlechten EL-Eigenschaften sind auf die fehlende Konjugation der Carbazoleinheiten zurückzuführen, weshalb die Verwendung von PVK sich vor allem auf Lochtransportschichten oder als Blend mit anderen Emittern beschränkt.

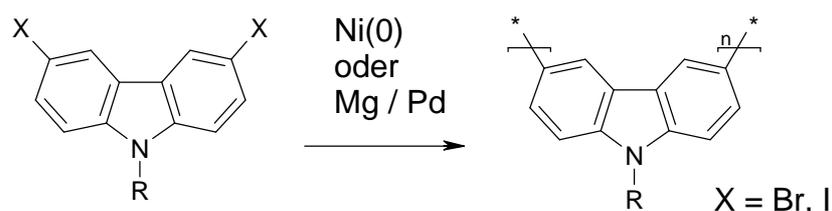


Abbildung 2.3 Polymerisation von 3,6-dihalogenierten Carbazolen.

Zur Vergrößerung des konjugierten Systems von carbazolbasierenden Polymeren und zur bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums wurde deshalb eine Vielzahl an π -konjugierten Polymeren dargestellt.^{3,4} Die einfachsten synthetisierten Polymere mit Carbazoleinheiten in den Hauptkette sind die 3,6-verknüpften Poly(N-alkylcarbazole) (Abbildung 2.3). Diese Polycarbazole weisen aber in den seltensten Fällen Molekulargewichte von mehr als 10.000 g/mol auf⁹ und zeigen auch für OLED-Anwendungen nicht verwendbare optische Eigenschaften mit Absorptionsmaxima bei 310 nm und Fluoreszenzmaxima bei 410 nm. Häufig ist aber das EL-Maximum auf Grund von Excimerenbildung bathochrom auf 550 nm verschoben.^{10,11}

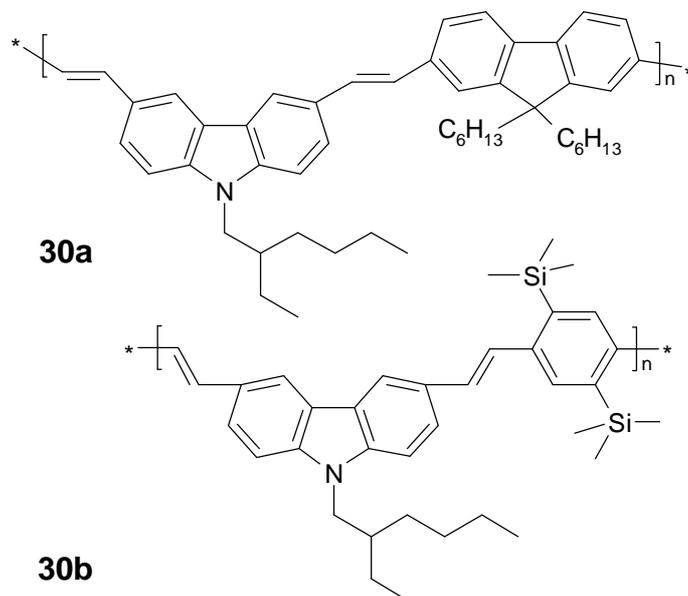


Abbildung 2.4 Blaue Emittermaterialien auf der Basis von Carbazolvinylensystemen.¹²

Neben dem Homopolymer aus 3,6-dihalogeniertem Carbazol wurden auch eine große Anzahl an Copolymeren (bzw. Oligomeren) als Emittermaterialien dargestellt (**30a/b**, Abbildung 2.4). Bei den meisten Materialien handelt es sich um Copolymere, bei denen die Carbazoleinheit über eine Doppel-, Dreifachbindung oder direkt mit einem anderen aromatischen System verbunden ist.^{10,12-21} Die über Kondensationsreaktionen (Wittig-Reaktion)^{12,17} oder über metallkatalysierte Polykondensationen zugänglichen Polymere besitzen meistens niedrige Molekulargewichte (~ 10000 g/mol) und zeigen keine außerordentlich guten Eigenschaften als (blaue) Emittermaterialien²². Nur das statistische Copolymer (**30c**, Abbildung 2.5) zwischen 2,7-Dioctylfluoren und 3,6-Dibrom-9-ethylcarbazol zeigt in Folge von verschlechterter Packungsmöglichkeit durch die Knickstelle (= Carbazoleinheit) eine Verbesserung der Stabilität der blauen Emission.¹⁶

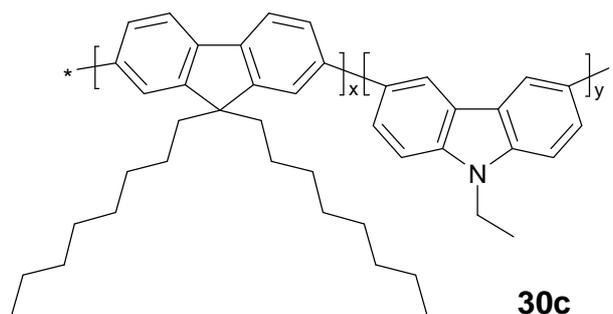


Abbildung 2.5 Statistisches Copolymer mit Carbazol- und Fluoreneinheiten ($x = 9$, $y = 1$) zur Vergrößerung der Emissionsfarbenstabilität.

Ein Grund für das im allgemeinen schlechtere Lumineszenzverhalten von 3,6-verknüpften Polycarbazolen, insbesondere auch im Vergleich zu den strukturverwandten Fluorenen, liegt in der wesentlich kürzeren Konjugationslänge. Die 3,6-verknüpften Polycarbazole sind keine Poly(*para*-phenylene) wie Fluorenpolymere, d.h. es liegt keine *para*-Konjugation der Phenylringe vor, sondern nur eine *meta*-Verknüpfung bzw. eine über die Stickstoffatome. Aus dem spektroskopischen und redoxchemischen Verhalten kann man den Schluss ziehen, dass das konjugierte System in Poly(3,6-carbazol) aus 4,4'-Diaminobiphenyl-Einheiten (Benzidin) besteht (I, Abbildung 2.6).²³ Die niedrigen Oxidationspotentiale ($E_{ox} = 0,45 - 0,5 \text{ V}$)¹¹ und die guten Leitfähigkeiten von Poly(N-methyl-3,6-carbazol) nach p-Dotierung von $\sim 1 \text{ S/cm}$ ähneln eher den strukturverwandten Polyanilinen.

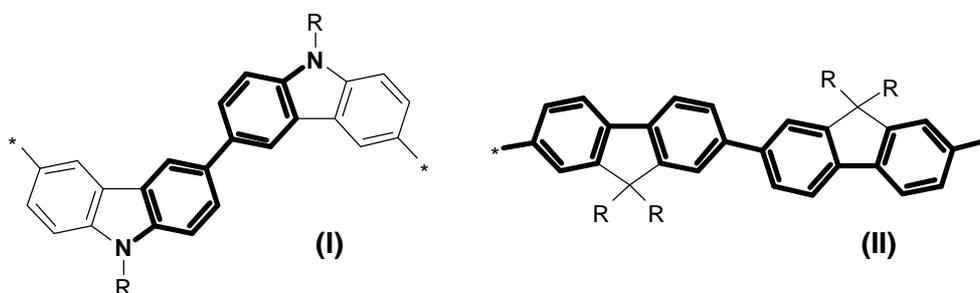


Abbildung 2.6 Konjugationslänge in 3,6-verknüpften Carbazolen und 2,7-verknüpften Fluorenen.

Eine wesentliche Vergrößerung der Konjugationslänge in Polycarbazolen kann durch die Verknüpfung der Wiederholungseinheiten in der 2,7-Position erreicht werden. Das zum ersten Mal von Leclerc²⁴ et al. dargestellte Poly(2,7-carbazol) **31** zeigt ein ähnliches optisches Verhalten wie Poly(2,7-fluorene) mit einer Absorption bei 380 nm und einem blauen Fluoreszenzmaximum bei 420 nm. Diese Poly(2,7-carbazole) weisen eine relativ hohe Lumineszenz (800 cdm^{-2}) als auch eine gute Stabilität der Emissionsfarbe auf, haben aber sehr niedrige Molekulargewichte ($< 5,0 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$) und eine sehr schlechte Löslichkeit.^{4,25} Die

Stabilität der Emissionsfarbe kann auf das Fehlen eines ähnlichen Oxidationsmechanismus wie beim Fluoren zurückzuführen sein. In Polyfluorenen (**A**) tritt während des Betriebes des OLEDs eine Oxidation des Brückenkohlenstoffes unter Bildung von Fluorenoneinheiten (**B**) auf, was zu einer Verschiebung der Emissionsfarbe in den grün-gelben Bereich führt (Abbildung 2.7). Da in Carbazol die beiden Benzolringe mittels eines Stickstoffes verbrückt sind, ist Carbazol ein vollständig aromatisches System und kann somit nicht in der 9-Position zum Keton oxidiert werden.

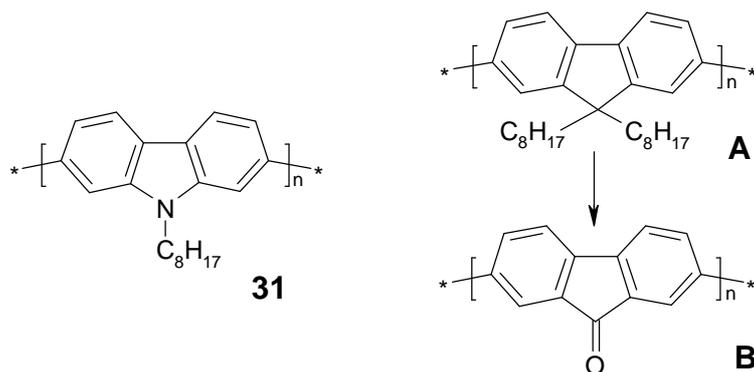


Abbildung 2.7 Poly(N-octyl-2,7-carbazol) und Oxidation von Poly(9,9-dioctyl-2,7-fluoren).

2.2 Synthese von 2,7-Dibromcarbazol

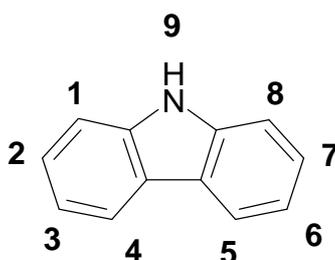


Abbildung 2.8 Struktur und Nummerierung des Carbazolmoleküls.

Carbazol kann auf Grund des elektronenreichen Charakters leicht mit Elektrophilen in einer Substitutionsreaktion umgesetzt werden. Allerdings beschränkt sich die elektrophile aromatische Substitution ausschließlich auf die reaktiven Positionen des Carbazolringsystems, nämlich der 3- und der 6-Position sowie der 1- und 8-Position (Abbildung 2.8). Die para-Positionen (3,6) zum Stickstoffatom sind dabei wesentlich reaktiver als die 1- und 8-Positionen, welche oftmals drastische Reaktionsbedingungen zur Umsetzung benötigen. Alle

anderen Positionen (2,4,5 und 7), welche sich in meta-Position zum Stickstoffatom befinden, sind dagegen durch elektrophile Substitutionen nicht zugänglich.

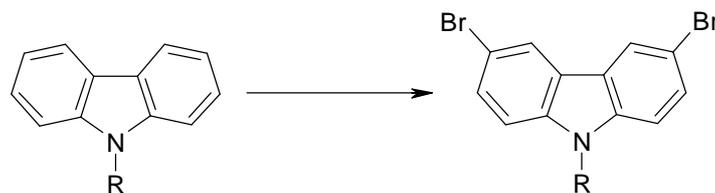


Abbildung 2.9 Bromierung von Carbazol in der 3- und der 6-Position.

Die Bromierung von Carbazol liefert dementsprechend das 3,6-Dibromcarbazol, welches die Bromsubstituenten in der para-Position zum Stickstoff trägt.¹⁶ Eine Polymerisation von alkylierten 3,6-Dibromcarbazolen liefert Materialien, deren Rückrad, wie schon gezeigt, aus einer Wiederholung von Benzidineinheiten besteht. Da wie weiter oben erwähnt, eine Vergrößerung der konjugierten Systems bei gleichzeitiger Beibehaltung der elektronenreichen Eigenschaften vorteilhaft wäre, wurde die Darstellung von 2,7-Dihalocarbazolen notwendig.

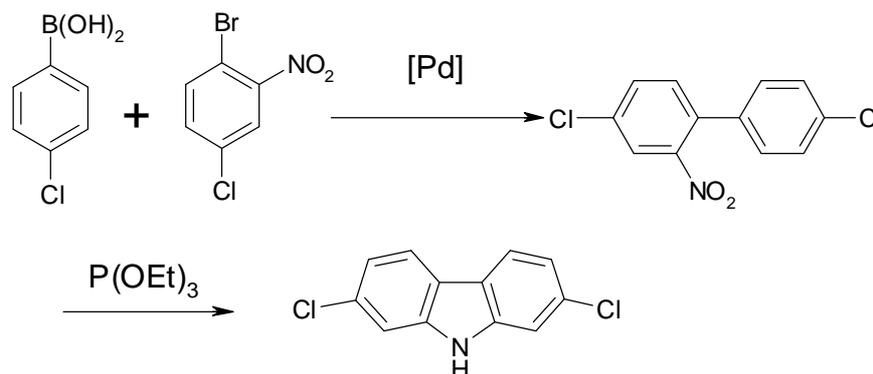


Abbildung 2.10 Synthese von 2,7-Dichlorcarbazol²⁴

Leclerc²⁴ et al. stellten ihr Poly(2,7-carbazol) aus 2,7-Dichlorcarbazol dar, dessen Syntheseweg in Abbildung 2.10 dargestellt ist. Es handelt sich um eine zweistufige Synthese, ausgehend von einer Suzuki-Kupplung des 1-Brom-4-chlornitrobenzols mit 4-Chlorphenylboronsäure. Im zweiten Schritt erfolgte dann der reduktiver Ringschluss mittels einer Cadogan-Reaktion zum Carbazol. Die Cadogan-Reaktion wurde in Triethylphosphit durchgeführt, welches Lösungsmittel und Reaktant in der Reaktion war. Als Mechanismus des Cadogan-Ringschlusses wurde von Cadogan²⁶ ein zweistufiger Ablauf vorgeschlagen (Abbildung 2.11). In der ersten Stufe erfolgt ein nukleophiler Angriff des Triethylphosphits auf den Sauerstoff der Nitrogruppe und durch anschließende Abspaltung des Triethylphosphates die Bildung eines Nitrosoderivats.

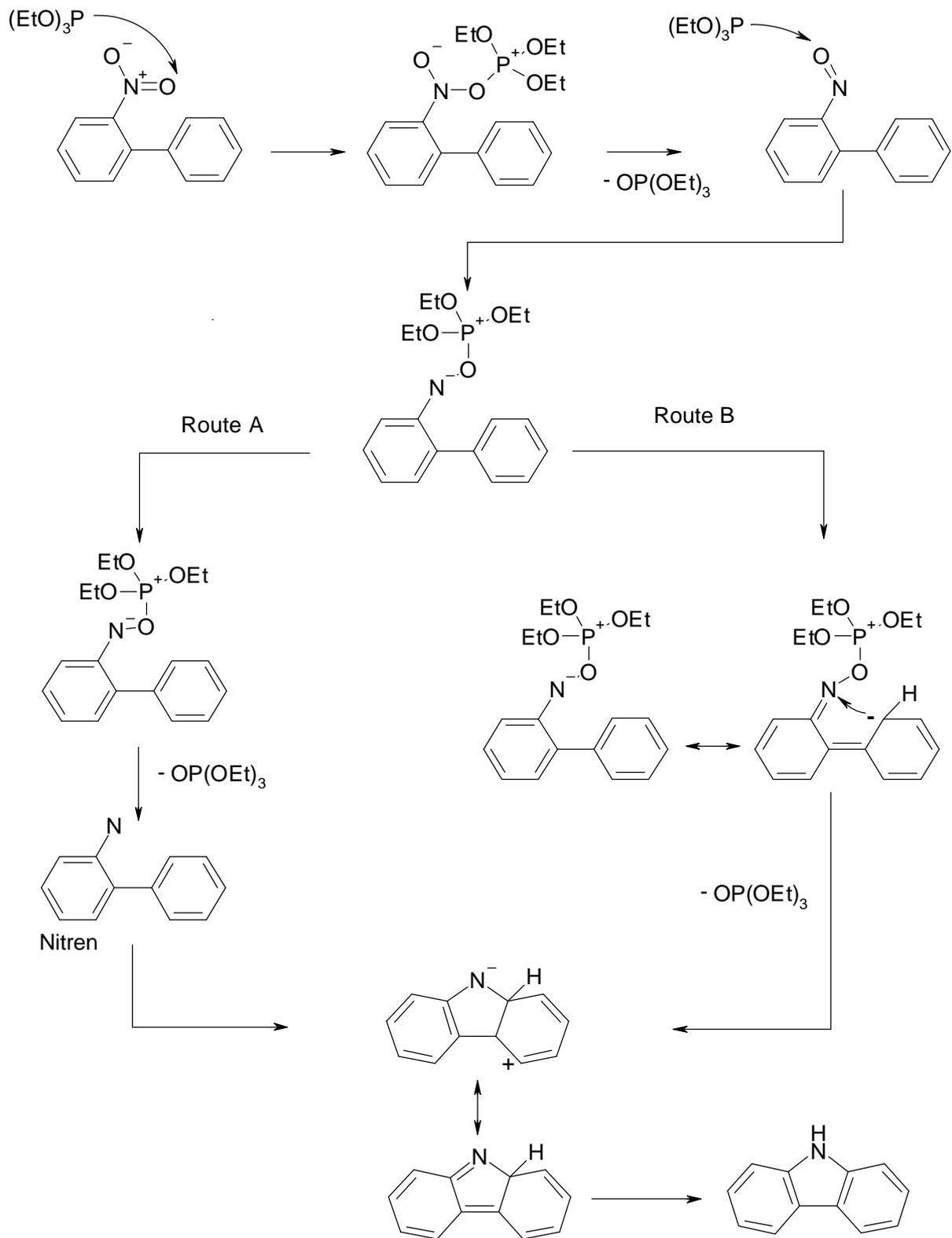


Abbildung 2.11 Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus der Cadogan-Reaktion²⁷

Das entstandene Nitrosoderivat wird dann im zweiten Schritt ebenfalls nukleophil vom Triethylphosphit angegriffen. Die anschließende Abspaltung von Triethylphosphat und der

Ringschluss zum Carbazol finden entweder über eine Nitrenzwischenstufe (Route A) oder über einen konzertierten Reaktionsmechanismus (Route B) statt.²⁷ Zum Abschluss der Reaktion kommt es zur Umlagerung des Protons vom Phenylring auf das Stickstoffatom.

Leclerc²⁴ beschreibt in seiner Arbeit auch die Darstellung eines N-alkyl-2,7-diidocarbazols ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 4,4'-Dinitro-2-biphenylamin. Die 5-stufige Synthese, die über eine Nitrenzwischenstufe verläuft, hat aber nur eine geringe Gesamtausbeute von 15 % Prozent und ist nur schwer in großen Ansätzen durchführbar.

Das bromierte Carbazolderivat 2,7-Dibromcarbazol wurde erstmals von Olah²⁸ et al. 1991 dargestellt. Die Synthese dieses Dibromcarbazols erfolgte in 3 Stufen, ausgehend von der Dimerisierung von 2,5-Dibromnitrobenzol (Abbildung 2.12). Nach der Reduktion der Nitrogruppen gelang der Ringschluss zum Carbazol mit einem perfluorierten Ionenaustauscher-Harz (Nafion-H) unter Rückfluss in Nitrobenzol (Gesamtausbeute < 20 %).

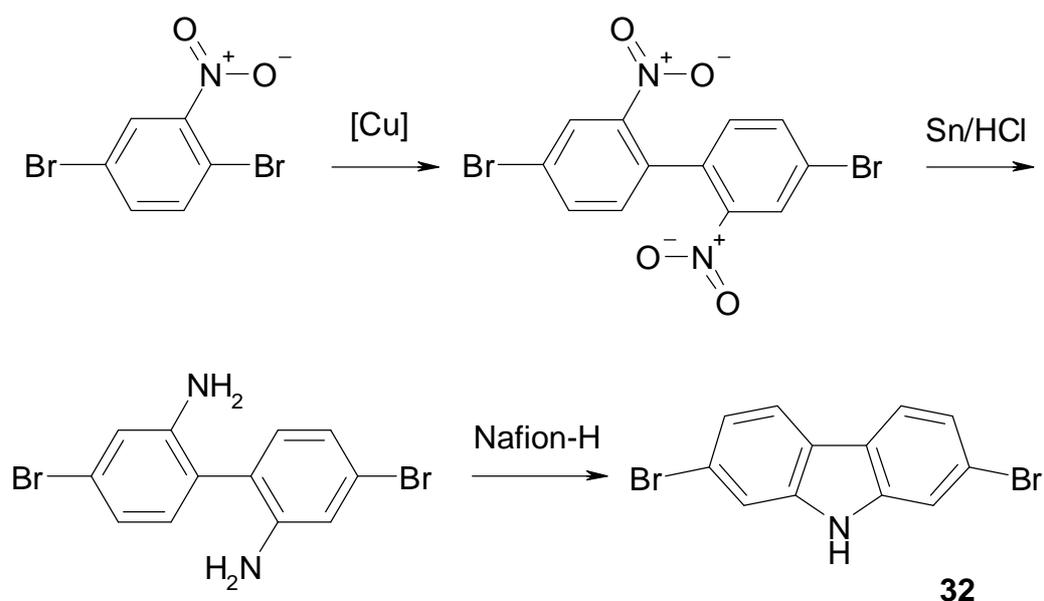


Abbildung 2.12 Synthese von 2,7-Dibromcarbazol nach Olah et al.

Da Chlorsubstituenten, insbesondere in Suzuki-Miyaura Kupplungen, nicht sehr reaktiv sind und Carbazole mit Iod oder Bromfunktionen in den 2,7-Positionen sich mit den bekannten Synthesen nur schwer in großen Mengen darstellen lassen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer effektiver Weg zur Darstellung von 2,7-Dibromcarbazol entwickelt (Abbildung 2.13).²⁹ Der mit zwei Stufen sehr kurze Syntheseweg beinhaltet als erste Stufe die Nitrierung von 4,4'-Dibrombiphenyl³⁰, welche in Ausbeuten bis zu 91 % gelang. Das auf

diese Weise gewonnene 4,4'-Dibrom-2-nitrobiphenyl konnte anschließend in einem Cadogan-Ringschluss zum 2,7-Dibromcarbazol umgesetzt werden (56 % Ausbeute).

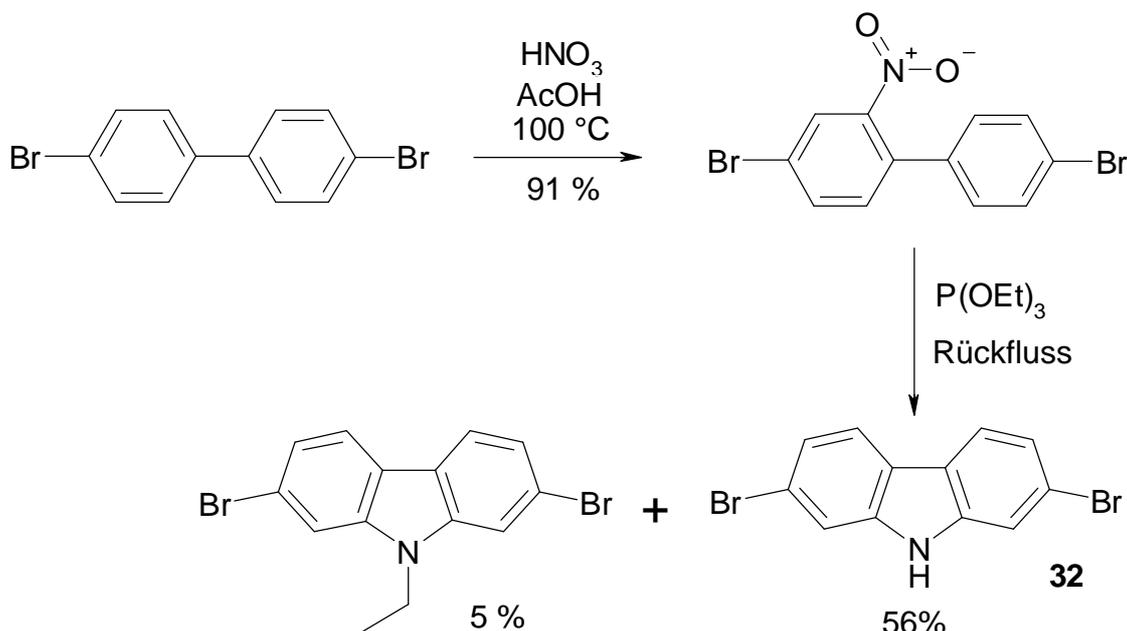


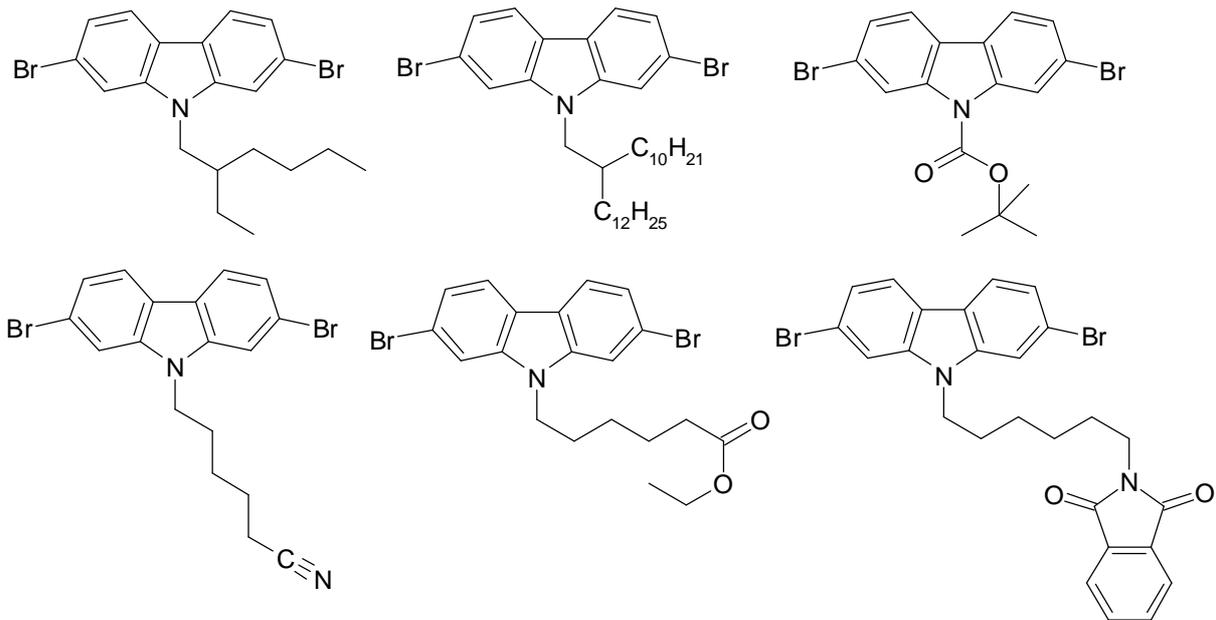
Abbildung 2.13 Neuentwickelte Synthese von 2,7-Dibromcarbazol

Vorteilhaft bei dieser neuen Darstellungsvariante ist, neben dem kurzen Reaktionsweg, das Fehlen von teuren und aufwendigen metallkatalysierten Reaktionen. Als Nachteil lässt sich vor allem die niedrige Ausbeute des zweiten Schrittes anführen, der u.a. durch das Auftreten eines Nebenproduktes (9-Ethyl-2,7-dibromcarbazol) zurückzuführen ist. Das 9-Ethyl-2,7-dibromcarbazol, welches durch Alkyltransfer vom Triethylphosphit oder vom Triethylphosphat entsteht, muss dann durch chromatographische Säuberung abgetrennt werden. Die Entstehung von Nebenprodukten kann aber durch die Verwendung von Triphenylphosphin in Nitrobenzol unterbunden werden, wie Freeman²⁷ et al. in ihrer kürzlich erschienen Veröffentlichung zeigten. Der reduktive Ringschluss mit Triphenylphosphin verläuft zudem in höherer Ausbeute (75 % anstatt 56 %) und kürzer Zeit (5 h statt 18h) als die mit Triethylphosphit.

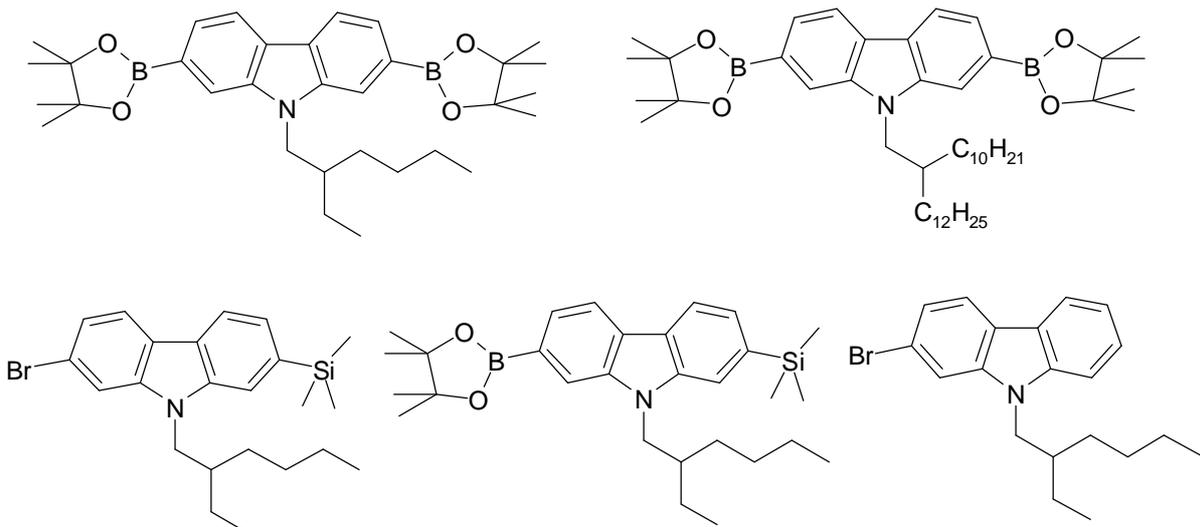
Im Verlauf dieser Arbeit stellte sich 2,7-Dibromcarbazol als vielseitige Ausgangssubstanz für die Darstellung einer großen Anzahl verschiedener Carbazolderivate heraus. Ein Überblick über einige der dargestellten Carbazolderivate ist in Abbildung 2.14 auf den folgenden Seiten wiedergegeben. Die Funktionalisierung kann dabei entweder in der Alkylkette, in der 3- bzw. 6-Position, in der 2- bzw. 7-Position oder durch Einführung von Arylsubstituenten in der 9-Position erfolgen. Die Variation in der Seitenkette erlaubt es z.B., unterschiedlich sterisch anspruchsvolle Alkylketten oder spezielle Ackergruppen in die Polymere einzuführen, während die Substitution in der 2- und 7-Position den synthetischen

Zugang zu alternierenden Copolymeren mittels Suzuki-Polykondensation ermöglicht. Eine Veränderung in der 3- und 6-Position hat genauso wie die Einführung von Arylsubstituenten in der 9-Position eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften zur Folge. Zusätzlich gestatten die reaktiven Substituenten in der 3- und 6-Position die Synthese von Leiterpolymeren.

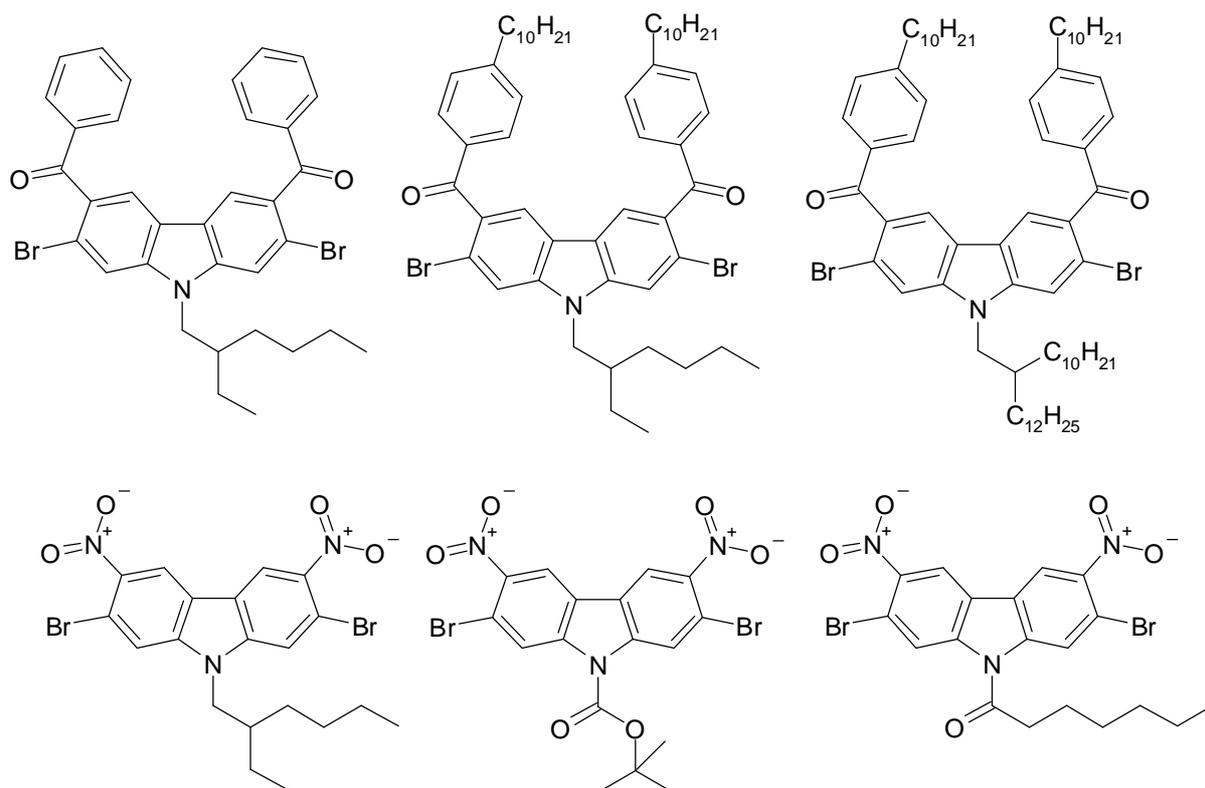
Variation der Seitenkette:



Funktionalisierung in der 2- und der 7-Position:



Substitution in der 3- und 6-Position:



Arylsubstituenten in der 9-Position:

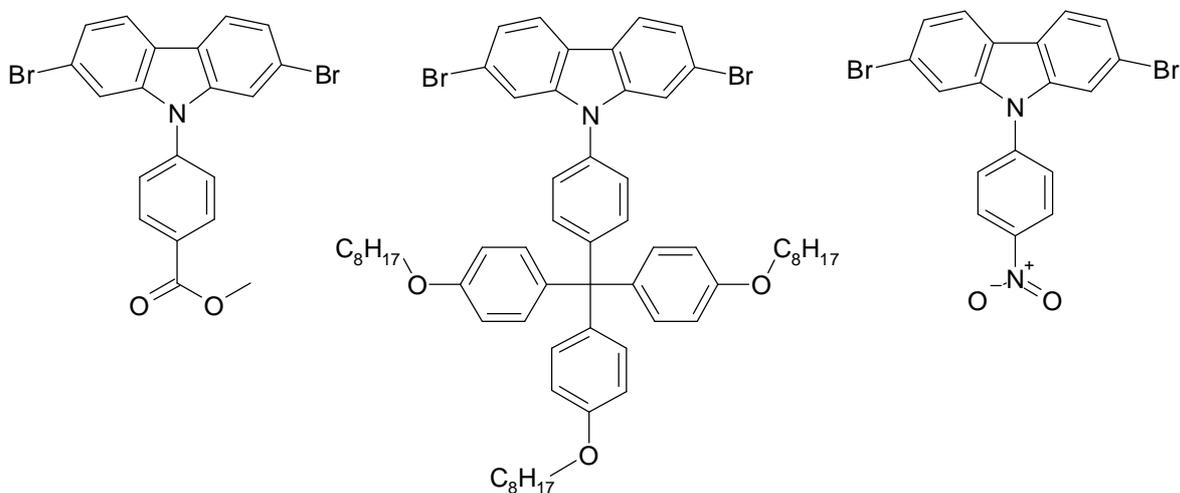


Abbildung 2.14 Einige der während dieser Promotionsarbeit aus 2,7-Dibromcarbazon dargestellte Derivate. (Nicht alle Synthesen der Carbazolderivate sind dieser Arbeit explizit aufgeführt.)

Die Funktionalisierung von 2,7-Dibromcarbazon kann dabei häufig in hohen Ausbeuten und mit wenig synthetischem Aufwand durchgeführt werden. Zur Verdeutlichung sei in diesem Kapitel nur ein Beispiel, die zweistufige Darstellung des Boronsäureesters **34** (Abbildung 2.2.9) aus dem Carbazon **32**, aufgeführt. So lässt sich die Alkylierung von **32** in

hoher Ausbeute (96 %) mittels NaH und 2-Ethylhexylbromid durchführen. Die Reaktion wird dabei in zwei Schritten durchgeführt, als erstes erfolgt die Bildung des Carbazolanions durch NaH und im Anschluss die nukleophile Substitution des Broms von 2-Ethylhexylbromid durch das Carbazolanion.

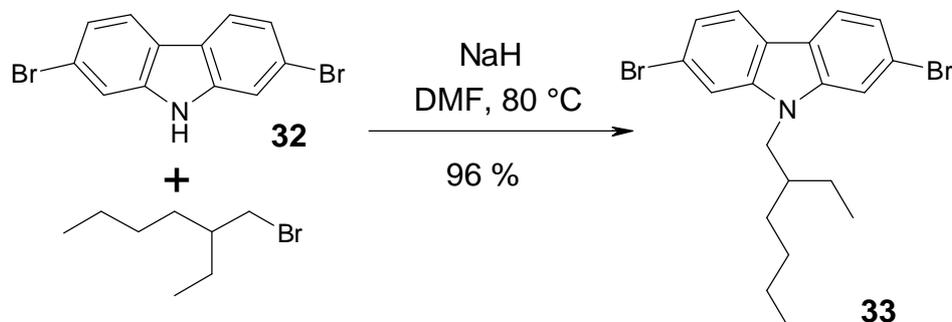


Abbildung 2.15 Alkylierung von 2,7-Dibromcarbazol zur Darstellung von N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol.

Ähnlich einfach wie in 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren lassen sich auch in N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol die Bromfunktionen in Boronsäureester überführen. Diese für Suzuki-Miyaura-Reaktionen wichtigen Boronsäureester können durch eine zweifache Lithierung des Dibromcarbazols mit n-Butyllithium und sofortige Umsetzung des Dilithiumsalses mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan erfolgreich dargestellt werden (66 % Ausbeute).³¹

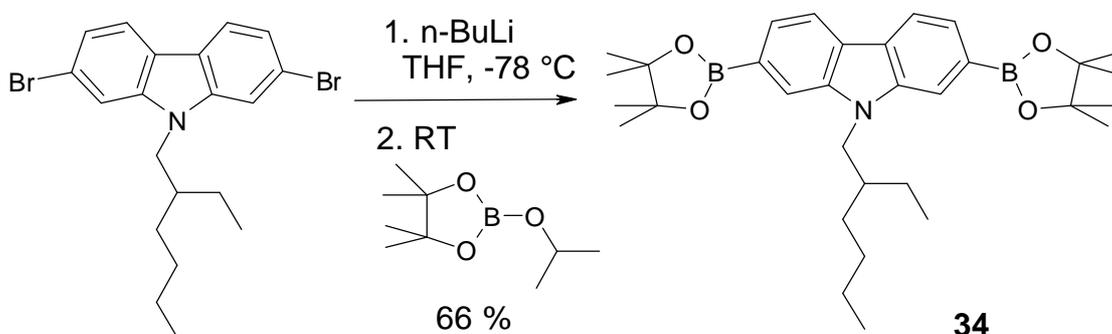


Abbildung 2.16 Darstellung von 9-(2-Ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol.

Im Gegensatz zu der Synthese ausgehend von 32 gestaltet sich die Gewinnung von 9-(2-Ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol (34) nach Zotti³² et al. aus dem Jahr 2002 wesentlich langwieriger. Der entsprechende Boronsäureester ließ sich nur aus dem in 5 Stufen gewonnenen 9-(2-Ethylhexyl)-2,7-bis(trifluormethansulfonyl)carbazol in einer Palladium-katalysierten Kupplung mit 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan darstellen (Abbildung 2.17).

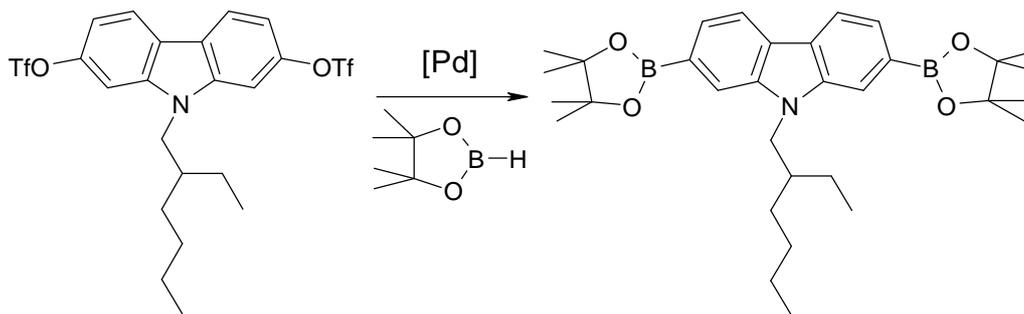


Abbildung 2.17 Darstellung von 9-(2-Ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol nach Zotti.

Der in der vorliegenden Arbeit entwickelte Reaktionsweg zur Gewinnung von 2,7-Dibromcarbazol und dessen Derivatisierung eröffnete den Weg zur Darstellung einer großen Anzahl an Polymeren, welche in den folgenden Kapiteln beschrieben werden sollen.

2.3 Darstellung von Leiterpolymeren auf der Basis von Carbazol

2.3.1 Einleitung

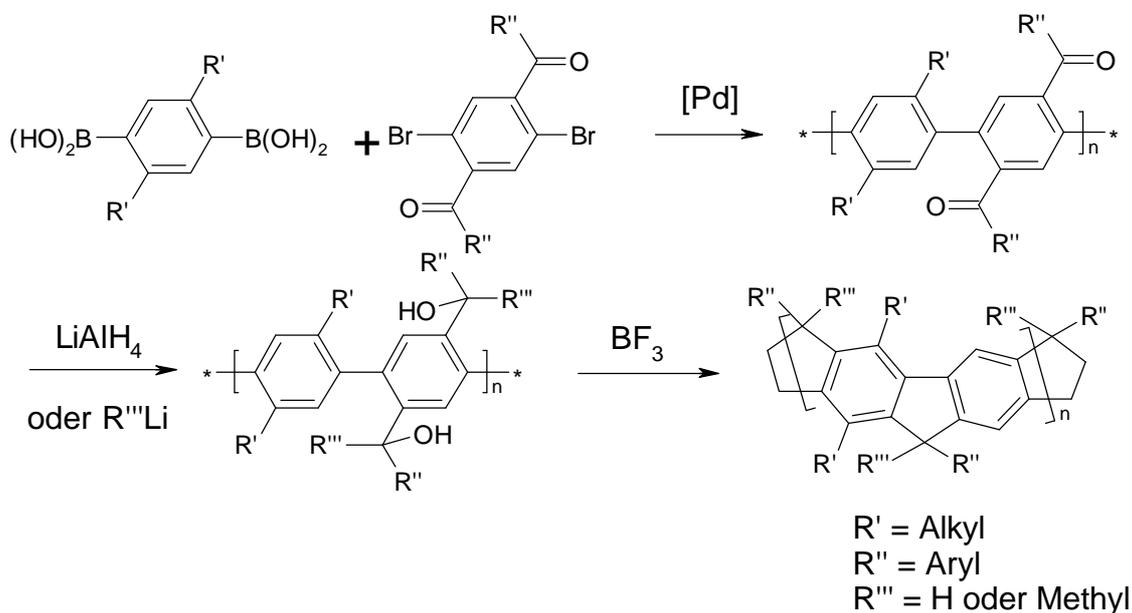


Abbildung 2.18 Synthese von Leiter-poly(*para*-phenylen)en (LPPP) nach Scherf et al.

Leiterpolymere sind Materialien die ein leiter- oder bandartiges Gerüst ihres Rückgrades aufweisen. Diese Polymere haben eine zweidimensionale Struktur und sind somit eine Zwischenstufe zwischen eindimensionalen Polymeren und dreidimensionalen Netzwerken. Das erste lösliche Leiterpolymer mit einem konjugiertem Poly(*para*-

phenylen)rückgrad wurde von Scherf³³ et al. 1991 vorgestellt (siehe Abbildung 2.18). Die Synthese dieser Leiterpolymere wurde, wie bei den meisten später entwickelten Polymeren, durch eine stufenweise Ausbildung des Doppelstranges erreicht. Der erste Schritt umfasst die Darstellung des Polymerrückgrades durch Polymerisation geeigneter Monomere und der zweite Schritt die Zyklisierung bzw. Verbrückung der Wiederholungseinheiten in einer polymeranalogen Reaktion. Die Ausbildung der Leiterstruktur ist insbesondere im Fall der konjugierten Leiterpolymere für deren physikalische Eigenschaften von Bedeutung, da die Hinderung der Elektronendelokalisation durch Verdrillung der Wiederholungseinheiten entlang des Rückgrades deutlich reduziert wird (Abbildung 2.19).

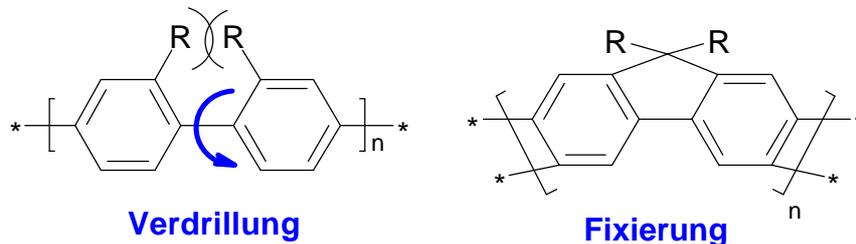


Abbildung 2.19 Verdrillung der Wiederholungseinheiten in PPPen durch sterische Wechselwirkung zwischen Substituenten.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hängen die elektronischen und optischen Eigenschaften von konjugierten Polymer stark von der Konformation der Polymerhauptkette ab. Eine Veränderung der Konformation durch der Verdrillung von Wiederholungseinheiten infolge sterischer Wechselwirkungen der Substituenten führt zu einer Verringerung der Konjugation entlang der Hauptkette. Dies macht sich an einer teilweise drastischen Veränderung der elektronischen und optischen Eigenschaften, wie hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge oder Verringerung der Photolumineszenz-Quatenausbeute, bemerkbar. Eine Einführung von Substituenten in konjugierte Polymere ist aber oftmals essentiell, um die Löslichkeit und somit die Verarbeitbarkeit sicherzustellen. Zum ersten Mal konnten diese Probleme von Scherf et al. mit den Leiter-poly(*para*-phenylenen) (Abbildung 2.18) überwunden werden. In diesen Polymeren wird die Verdrehung der Phenylyringe durch die Methylenbrücken unterbunden und so das π -System planarisiert. Gleichzeitig erfolgt durch die sich an den Methylenbrücken befindenden Substituenten die Sicherstellung der Löslichkeit des steifen Polymers.

Die Planarisierung des konjugierten Polymerrückgrades hat drastische Auswirkungen auf das optische und elektronische Verhalten der Polymere. So zeigen die Leiterpolymere in Lösung eine sehr intensive bläuliche Photolumineszenz ($\lambda_{\max} \sim 460$ nm) sowie eine für steife Moleküle typische Absorption mit steiler Absorptionskante ($\lambda_{\max} \sim 446$ nm) und einer

ausgeprägten Vibrationsfeinstruktur.³⁴ Das Auftreten einer wohldefinierten elektronischen Struktur mit fast keinen Defekten zeigt sich ferner in dem sehr kleinen Stokes-Shift ($< 15 \text{ nm}$) sowie in dem spiegelbildlichen Verhalten der Absorptions- und Emissionsspektren. Dieser kleine Stokes-Shift³³ und die sehr hohen PL-Quantenausbeuten in Lösung von über 90 % zeigen, dass für das starre π -Elektronensystem keine großen Veränderungen der Geometrie beim Übergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand und auch kaum Wege für die strahlungslose Deaktivierung vorliegen.³⁵

In der Festkörper-PL des LPPP mit den H-Atomen an den Brückenkohlenstoff ($R''' = \text{H}$, Abbildung 2.18) verändert sich das Spektrum durch starke Aggregation der Chromophore allerdings drastisch.³⁶ Es kommt zu einer gelben Emission und einer niedrigen PL-Quantenausbeute von ca. 10 %. Diese starke Aggregation kann aber durch den Einbau von Methylgruppen am Brückenkohlenstoff ($R''' = \text{Me}$, Abbildung 2.18) erfolgreich unterbunden werden, so zeigt Me-LPPP eine blaue Festkörper-PL ($\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$) mit einer sehr hohen PL-Quantenausbeute von $\sim 30 \%$.³⁷

Die hervorragenden photophysikalischen Eigenschaften von LPPP machten dieses Polymer zu einem vielversprechenden aktiven Material in elektronischen Anwendungen. In Einschicht-OLEDs mit Me-LPPP als blauen Emittor wurde eine hervorragende EL-Quanteneffizienz (4 %) und eine hohe Lebensdauer der OLEDs erreicht.³⁷

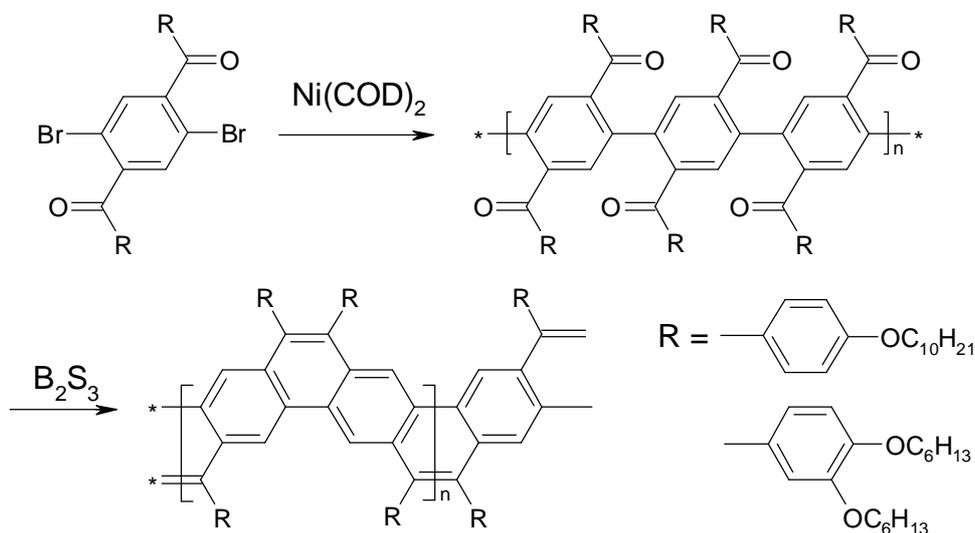


Abbildung 2.20 Synthese eines Polyacens nach Chmil und Scherf.³⁸

Durch Aufschleudern eines Films von Me-LPPP auf ein mikrostrukturiertes Poly(ethylterephthalat)-Substrat konnte sogar ein optisch gepumpter Laser gebaut werden. Das Poly(ethylterephthalat)-Substrat dient dabei als Resonator, während MeLPPP durch Laserbestrahlung zur Emission von Laserlicht (487 nm, Linienbreite 0,4 nm) stimuliert wird.³⁹ Die Entdeckung von lichtinduziertem Elektronentransfer und Photoleitfähigkeit in

durch C_{60} dotierten Filmen von Me-LPPP lässt dieses Leiterpolymer auch für andere elektronische Bauteile wie photovoltaische Elemente als nützlich erscheinen.⁴⁰

Neben der Planarisierung der Leiterpolymere mittels 5-Ringen ist auch eine Verbrückung der Benzolringe über 6-Ringe unter Bildung sogenannter Polyacene möglich. Scherf³⁸ et al. und Swager⁴¹ et al. stellten zwei Leiterpolymere mit dem gleichen doppelsträngigen Rückgrad aus winkelförmig angeordneten Acenen auf unterschiedlichen Reaktionswegen dar. Während Scherf nach der Bildung der Poly(*para*-phenylen)hauptkette die Planarisierung mittels einer McMurry-Reaktion durchführte (Abbildung 2.20), gelang die Planarisierung bei Swager et al. säurekatalysiert mit Trifluoressigsäure (Abbildung 2.21). Anders als in den LPPPs aus Abbildung 2.3.1 tritt in den mit 6-Ringen verbrückten Leiterpolymeren ein großer Stokes-Shift auf. So liegt bei der Absorption in Lösung der 0-0-Übergang mit 437 nm ähnlich wie bei den LPPP aus Abbildung 2.3.1, während das Maximum der PL stark bathochrom verschoben ist (484 nm).

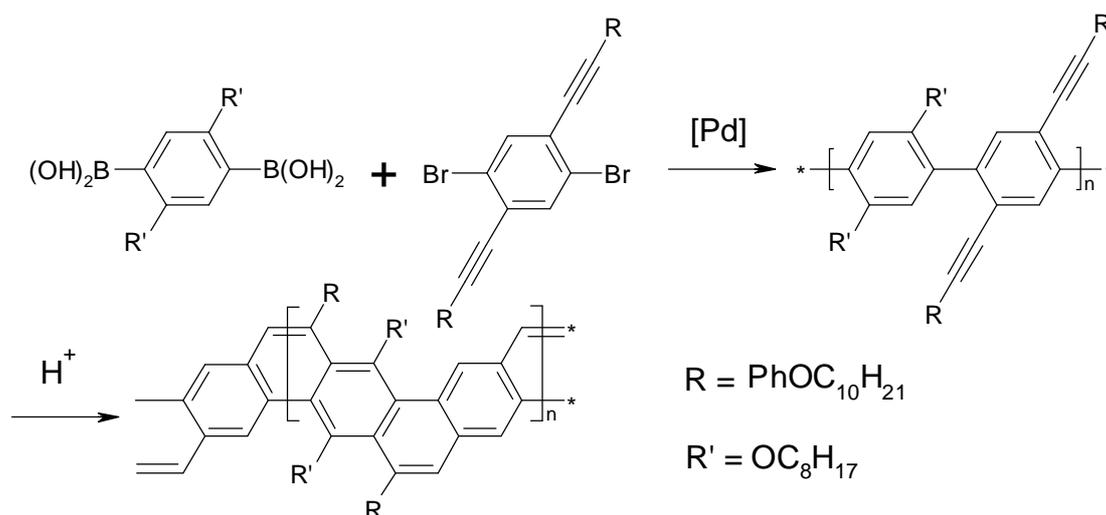


Abbildung 2.21 Darstellung eines Polyacens nach Goldfinger und Swager⁴¹

Die Darstellung eines heteroanalogen Polyacens beschreiben Tour und Lamba 1993 indem sie ein Phenylendiamin mit einem Diketon in einer polymeranalogen Reaktion kondensierten (Abbildung 2.3.5).^{42,43} Allerdings ist das neutrale Leiterpolymer in organischen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich und kann nur in der protonierten Form in Lösung gebracht werden.

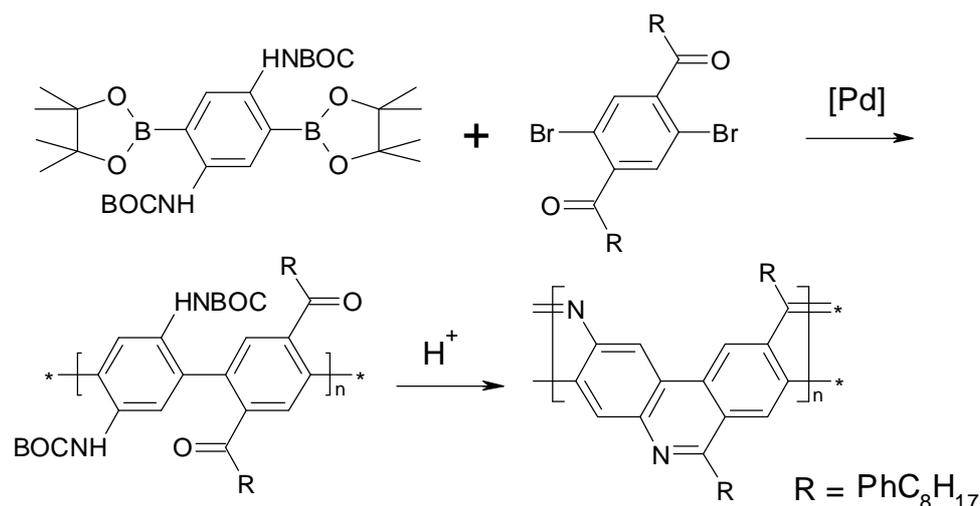


Abbildung 2.22 Synthese eines Imin-verbrückten LPPPs nach Lamba und Tour.^{42,43}

Aus dieser Einleitung wird deutlich, dass die Klasse der Leiter-poly(*para*-phenylene) auf Grund ihrer einzigartigen Struktur ungewöhnlichen optische und elektronische Eigenschaften besitzt. Ein Einbau von Carbazol in die Struktur der Leiterpolymere sollte die Möglichkeit bieten, diese hervorragenden Eigenschaften mit denen von Carbazol zu kombinieren.

2.3.2 Synthese der Leiterpolycarbazole

2.3.2.1 Die Suzuki- und die Yamamoto-Polykondensation

Die einfachste und effektivste Darstellung von Leiter-poly(*para*-phenylenen) ist Zyklisierung von entsprechend geeigneten einsträngigen Vorläuferpolymeren in einer polymeranalogen Reaktion. Dieser mehrstufige Prozess beinhaltet zuerst die Synthese des einsträngigen Poly(*para*-phenylen)rückgrades durch Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen der Monomere. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Ausbildung des Doppelstranges durch die Planarisierung der reaktiven Funktionen an den Wiederholungseinheiten.

Im Fall der Leiterpolymere erfordert dies die Synthese von alternierenden Polymeren, die sich nur mittels Suzuki-Polykondensation (SPC) erreichen lassen. Im Gegensatz zu der weiter unten erwähnten Yamamoto-Polykondensation kann man bei der SPC Monomere vom Typ AA und BB alternierend in die Polymerkette einbauen. Die SPC hat zusätzlich den Vorteil, dass neben der Toleranz von vielen funktionellen Gruppen nur katalytische Mengen an Palladiumkomplexen benötigt werden.

Bei der Suzuki-Miyaura-Reaktion handelt es sich um eine Pd-katalysierte Kupplung eines Arylbromid mit einem Arylborat unter Bildung einer neuen Aryl-Aryl-Bindung. Der katalytische Zyklus dieser Reaktion ist in Abbildung 2.23 dargestellt und folgt grundsätzlich den charakteristischen Schritten übergangsmetallkatalysierter Kupplungsreaktionen.

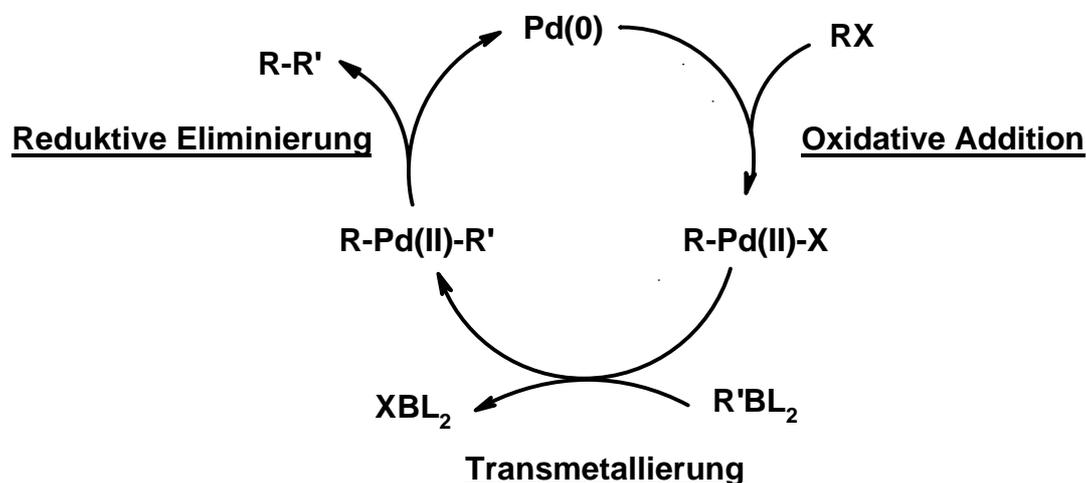


Abbildung 2.23 Vereinfachtes Schema der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.

Der erste Schritt umfasst die oxidative Addition des Arylbromids an die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies und die Bildung eines Pd(II)-Komplexes. Im zweiten Schritt erfolgt eine Transmetallierung des Arylborans, d.h. die Übertragung der Arylfunktion auf den Pd(II)-Komplex. Im letzten Schritt wird unter reduktiver Eliminierung die gewünschte Aryl-Aryl-Bindung gebildet und der ursprüngliche Pd(0)-Komplex regeneriert. Ein Nachteil der SPC ist, dass nach der Carothers-Gleichung für die Gewinnung von Polymeren mit hohem Molekulargewicht immer äquimolare Mengen der beiden Endgruppen vorhanden sein müssen. Eine Ungleichgewicht der Endgruppen kann aber schnell z.B. durch Deborierung oder durch Ligandenumlagerung vom Pd-Zentrum auf die Polymerkette sowie durch ein Ungleichgewicht der Monomere auftreten.



Abbildung 2.24 Vereinfachtes Schema der Yamamoto-Polykondensation

Im Unterschied zur Suzuki-Polykondensation lassen sich mit der Yamamoto-Polykondensation hingegen nur Homo- oder statistische Copolymere darstellen. Der

Reaktionsmechanismus verläuft wahrscheinlich nach dem in Abbildung 2.24 wiedergegebenen Teilschritten. In einer der eigentlichen Kupplungsreaktion vorgelagerten Reaktion erfolgt der Austausch eines Cyclooctadien-Liganden (COD) gegen 2,2-Bipyridyl (Bipy), während der erste Reaktionsschritt die oxidative Addition des Arylbromids an die Ni(0)-Spezies ist. Anschließend erfolgt eine Disproportionierung des gebildeten Komplexes in die aktive Ni(0)-Spezies und NiBr₂ unter Bildung der Aryl-Aryl-Bindung. Wie aus dem Reaktionsschema zu entnehmen ist, verläuft die Yamamoto-Polykondensation nicht katalytisch, sondern bei jeder Bildung einer Aryl-Aryl-Bindung fällt jeweils einmal NiBr₂ an. Der stöchiometrische Verbrauch von teurem Ni(COD)₂ und die notwendige Entfernung der Nickelsalze nach der Polymerisation sind somit die beiden größten Nachteile der Yamamoto-Polykondensation. Im Vergleich zur SPC lassen sich aber präparativ wesentlich leichter hohe Molekulargewichte gewinnen und durch Zugabe von Monobromarylen (end capper) auch gezielt Molekulargewichte einstellen.

2.3.2.2 Polyanilin mit Leiterstruktur

2.3.2.2.1 Darstellung der Monomere

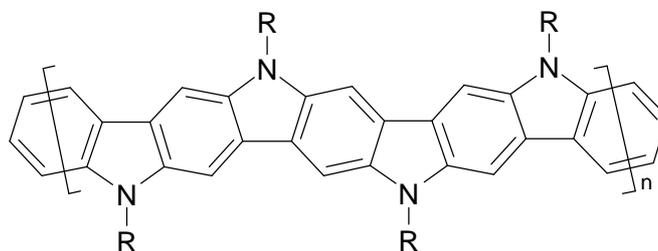


Abbildung 2.25 Polyanilin mit Leiterstruktur.

Wie weiter oben dargestellt, ist ein Ziel dieser Arbeit die Darstellung von Leiterpolymeren, bei denen die Benzolringe mittels Aminen verbrückt sind. Eine polymeranaloge Cadogan-Reaktion an einem Nitrogruppen-tragenden Polycarbazol sollte dabei den synthetischen Zugang zu diesen Leiterpolyanilinen ermöglichen. Dies erforderte die Synthese von 2,7-Dibromcarbazolen, die zusätzlich noch Nitrogruppen zum späteren Ringschluss tragen und die Darstellung eines analogen Carbazolderivats mit Boronsäureesterfunktionen für eine SPC.

Zur Gewinnung des nitrierten Carbazolmonomers wurde N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol (**33**) mit rauchender Salpetersäure in Eisessig umgesetzt. Nach

Säulenchromatographie und Rekrystallisation konnte N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibrom-3,6-dinitrocarbazol (**35**) als gelber Feststoff isoliert werden (58 % Ausbeute).

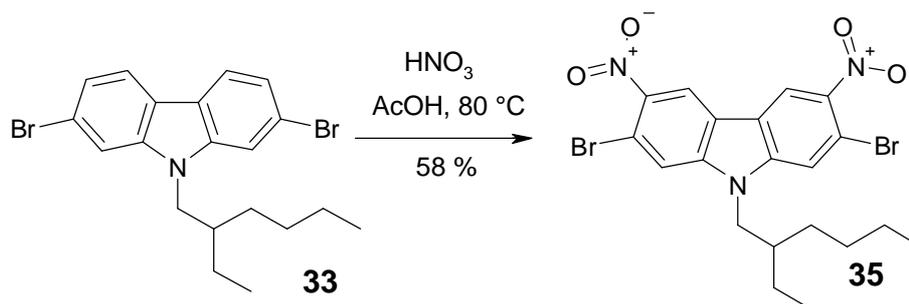


Abbildung 2.26 Nitrierung von N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol

Das für die Polykondensation mittels SPC notwendige Comonomer (2-Ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol³¹ (**34**) war wie im Abbildung 2.16 gezeigt über eine Lithiierung des N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol (**33**) zugänglich (66 % Ausbeute). Die Verwendung dieses Borolans wurde dem von Boronsäuren vorgezogen, da auf Grund geringer Tendenz der Borolanfunktionen, Wasser aufzunehmen oder miteinander zu kondensieren, eine bessere Kontrolle der stöchiometrischen Einwaage des Monomers möglich ist. Zum Erreichen eines hohen Molekulargewichtes müssen die Monomere auch sorgfältigst gereinigt und von Lösemittelresten befreit werden. Anhand der NMR- und massenspektrometrischen Analysen der dargestellten Monomere und durch Dünnschichtchromatographie konnte die notwendige Reinheit belegt werden. So zeigen das ¹H-NMR-Spektrum von **34** nur die erwarteten Aliphaten- (δ (ppm) = 4.26 (m, 2H, NCH₂), 2.13 (m, 1H, CH), 1.38(m, 32H), 0.89(m, 6H, CH₃)) und Aromatensignale (δ = 8.11(d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.88(s, 2H), 7.67(d, J = 7.6 Hz, 2H)). Die Anzahl und Lage der Signale im Aromatenbereich mit den beiden Dubletts bei 8.11 ppm (a) und 7.67 ppm (b) sowie dem einen Sigulett bei 7.88 ppm (c) belegen, dass sich zwei Substituenten am Carbazolgerüst in der 2- und 7-Position befinden (Abbildung 2.27). Damit ist ausgeschlossen, dass ein monosubstituiertes Carbazol vorliegt, welches einen Kettenabbruch während der Polymerisation verursachen könnte. Die Aliphatensignale stammen bis auf das Signal bei 1.38 ppm (g), welches von den Boronsäureestergruppen herrührt, alle von den Alkylkette, d.h. **34** ist frei von Lösungsmitteln und anderen in der SPC störenden Verunreinigungen.

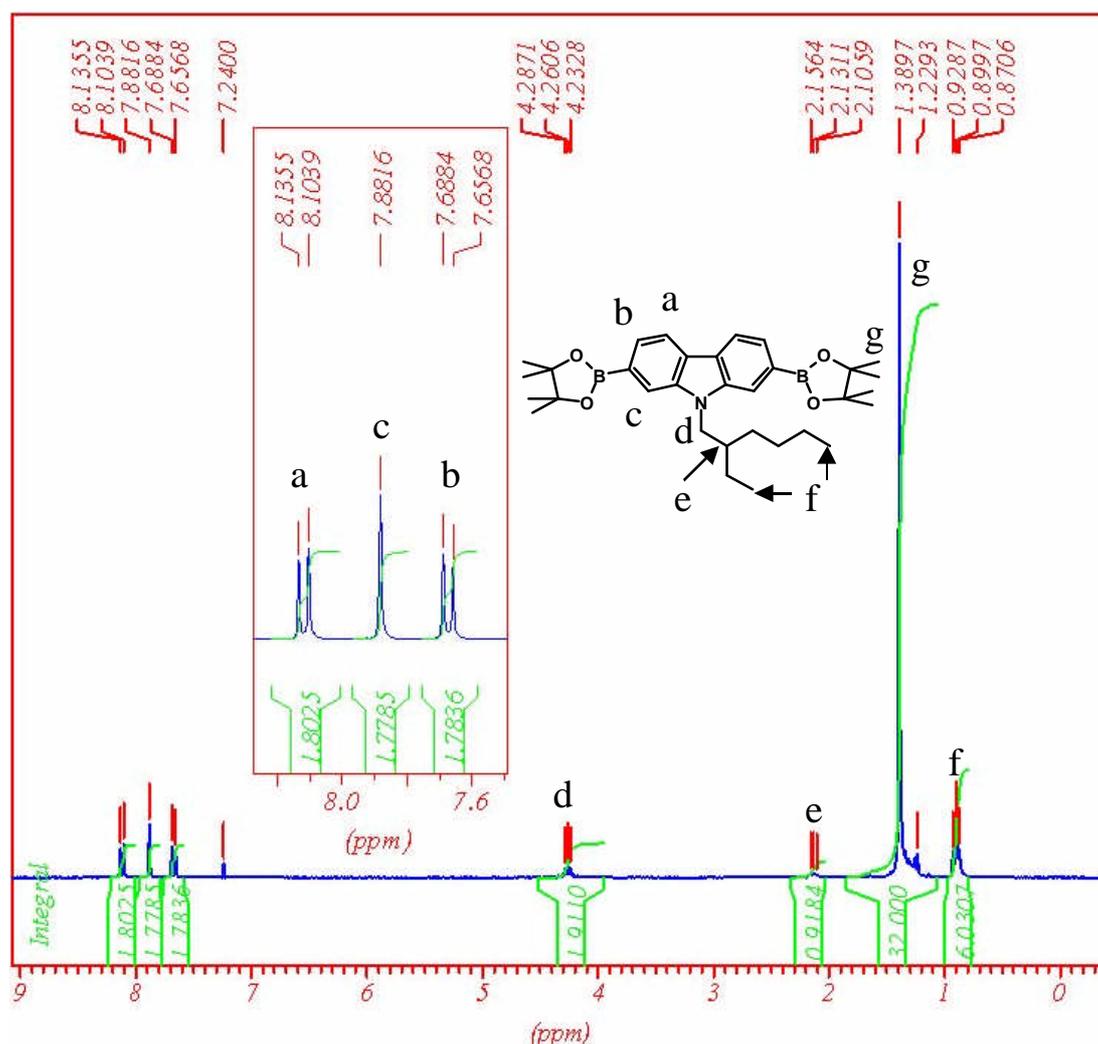


Abbildung 2.27 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Monomer 34 in Chloroform ($T = 293\text{ K}$).

Die hohe Reinheit der nitrierten Verbindung **35** zeigt, neben den FD-Massenspektren und der Dünnschichtchromatographie, auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 2.28. Wie aus dem Spektrum mit den zwei aromatischen Signalen bei 8.72 ppm und 7.71 ppm auf ebenfalls deutlich wird, erfolgte die Einführung der Nitrosubstituenten in der 3- und 6-Position. Dadurch ergeben sich zwei einzelne, nicht miteinander koppelnde Protonen, denen die beiden Sigulets zugeordnet werden können. Abgesehen von den Signalen bei tieferen Feld, kann man die Protonenresonanzen der Ethylhexylkette mit der zum Stickstoffatom benachbarten CH₂-Gruppe bei 4.16 ppm (c), der CH-Gruppe bei 1.99 ppm (d) und den beiden CH₃-Gruppen erkennen (0.93 ppm, e).

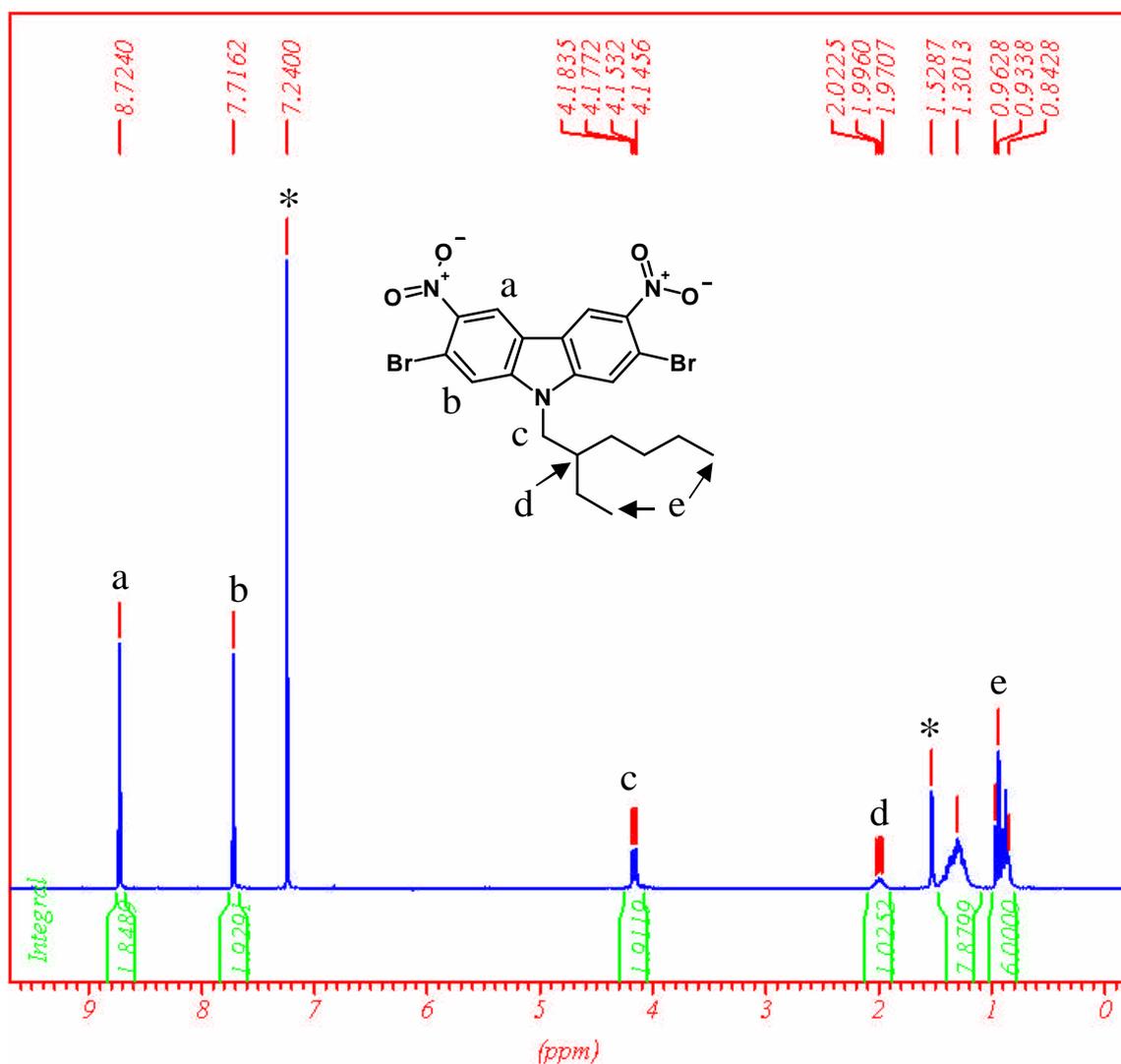


Abbildung 2.28 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **35** in Chloroform ($T = 293\text{ K}$).

Die dargestellten Monomere **34** und **35** wurden dann zur Gewinnung des einsträngigen Vorläuferpolymers in einer Suzuki-Polykondensation unter Standardbedingungen⁴⁴ umgesetzt.

2.3.2.2.2 Gewinnung des Polyanilins mit Leiterstruktur

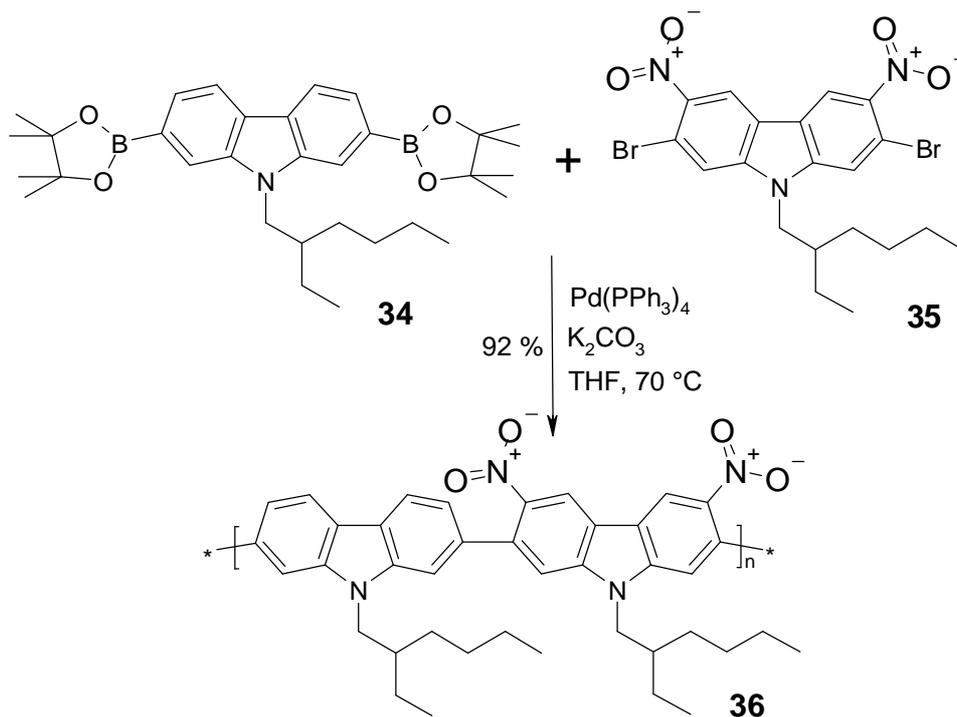


Abbildung 2.29 Suzuki-Polykondensation zur Darstellung von 36.

Die Polymerisation von **34** und **35** erfolgte in sauerstofffreiem THF mit Tetrakis(triphenyl)palladium(0) und wässriger K_2CO_3 -Lösung als Base (Abbildung 2.29). Nach 48 Stunden unter Rückfluss wurde das teilweise ausgefallene Polymer **36** extrahiert und in Methanol gefällt. Nach der Aufarbeitung wies **36** ein Molekulargewicht von $M_n = 5,4 \cdot 10^3$ g/mol sowie $M_w = 1,5 \cdot 10^4$ g/mol auf (PS-Kalibration), dies entspricht 8 – 9 Wiederholungseinheiten, d.h. 16 bis 18 Carbazoleinheiten.

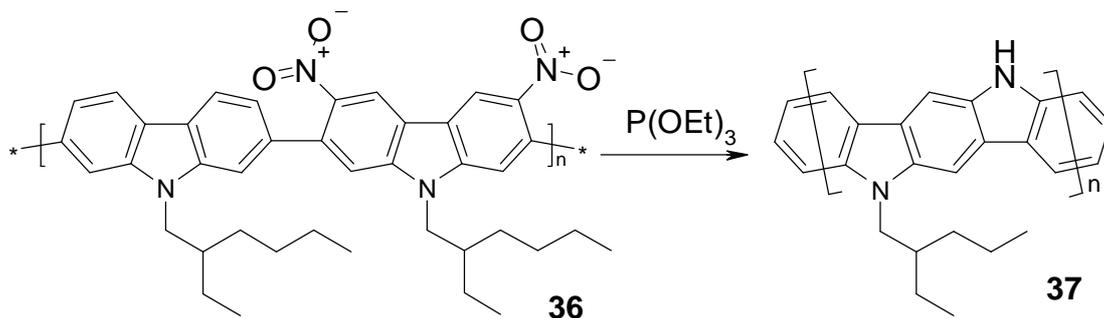


Abbildung 2.30 Polymeranaloge Cadogan-Reaktion zur Bildung des Leiterpolyanilins 37.

Um zu einer Polyanilin-Leiterstruktur zu gelangen, wurde **36** in einer polymeranalogen Cadogan-Reaktion umgesetzt. Dazu wurde das einsträngige Vorläuferpolymer **36** in Triethylphosphit für 2 Tage unter Rückfluss erhitzt (Abbildung 2.30). Nach der Entfernung des Lösungsmittels ergab sich ein grünliches Polymer, welches in

organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Ein Versuch zur Erhöhung der Löslichkeit durch Alkylierung der gebildeten NH-Funktionen mittels 2-Ethylhexylbromid erbrachte keine Löslichkeitsverbesserung des Polymers. Da außer IR-Spektroskopie, welche das Verschwinden der asymmetrischen (1521 cm^{-1}) und der symmetrischen Valenzschwingung (1331 cm^{-1}) der NO-Bindung von **36** zeigte, keine weitere Charakterisierung möglich war, konnte auch keine Bestätigung des Gelingens der polymeranalogen Cadogan-Reaktion erhalten werden. Um die erwarteten Probleme mit der Löslichkeit der Leiterpolyaniline zu beheben, wurde daraufhin versucht, besser lösliche Oligomere mit Leiterstruktur zu erhalten.

2.3.2.2.3 Anilinoligomere mit Leiterstruktur

Der erste Versuch zur Darstellung eines Carbazololigomers nutzte das schon vorhandene nitrierte Carbazol **35**, welches als zentraler Baustein mit zwei weiteren Carbazoleinheiten zu einem Trimer verknüpft wurde. Das dazu notwendige asymmetrische Carbazolderivat **39** (Abbildung 2.31) konnte in zwei Stufen ausgehend von N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol (**33**) synthetisiert werden. Die erste Stufe umfasste die Lithiierung einer der beiden Bromfunktionen am Carbazol und die anschließende Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid (87 % Ausbeute). Die Einführung einer Trimethylsilylgruppe sollte den Vorteil haben, die 2-Position am Phenylring reversibel zu blockieren, da sich die TMS-Gruppe durch ein Halogenatom (Brom oder Iod) wieder substituieren lässt.

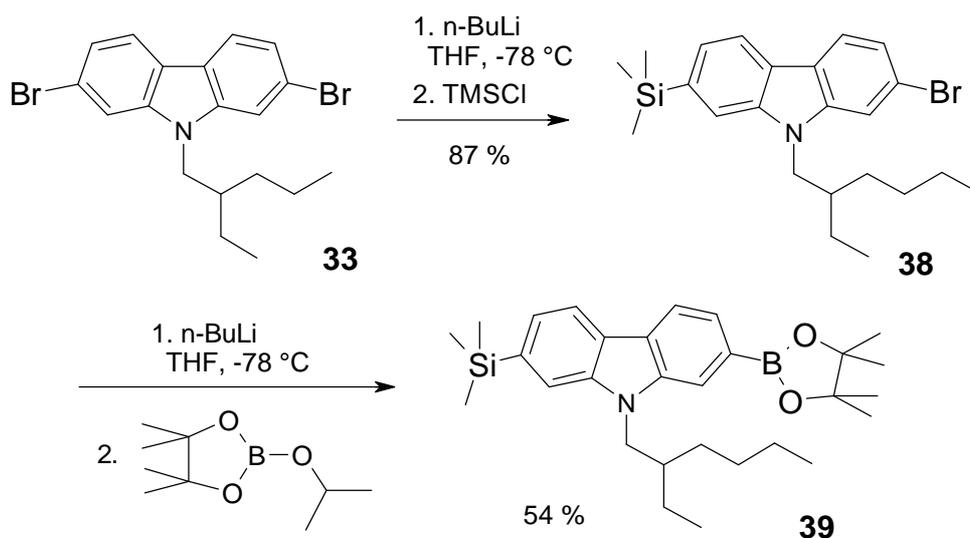


Abbildung 2.31 Synthese des asymmetrischen Carbazolderivats **39** durch selektive Substitution eines Bromsubstituenten und anschließende Überführung in den Boronsäureester.

Um das asymmetrische Carbazolderivat mit dem nitrierten Carbazol **35** in einer Suzuki-Kupplung kuppeln zu können, musste das zweite Bromatom von **38** noch in einen Boronsäureester überführt werden. Diese Synthese gelang über eine zweite Lithiierung des Carbazols **38** und anschließende Reaktion mit 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan in 54 % Ausbeute. Die Suzuki-Kupplung von **35** mit einem Überschuss an **39** verlief in hoher Ausbeute von 87 % und lieferte das Trimer **40** ohne einen Verlust der TMS-Gruppen (Abbildung 2.32).

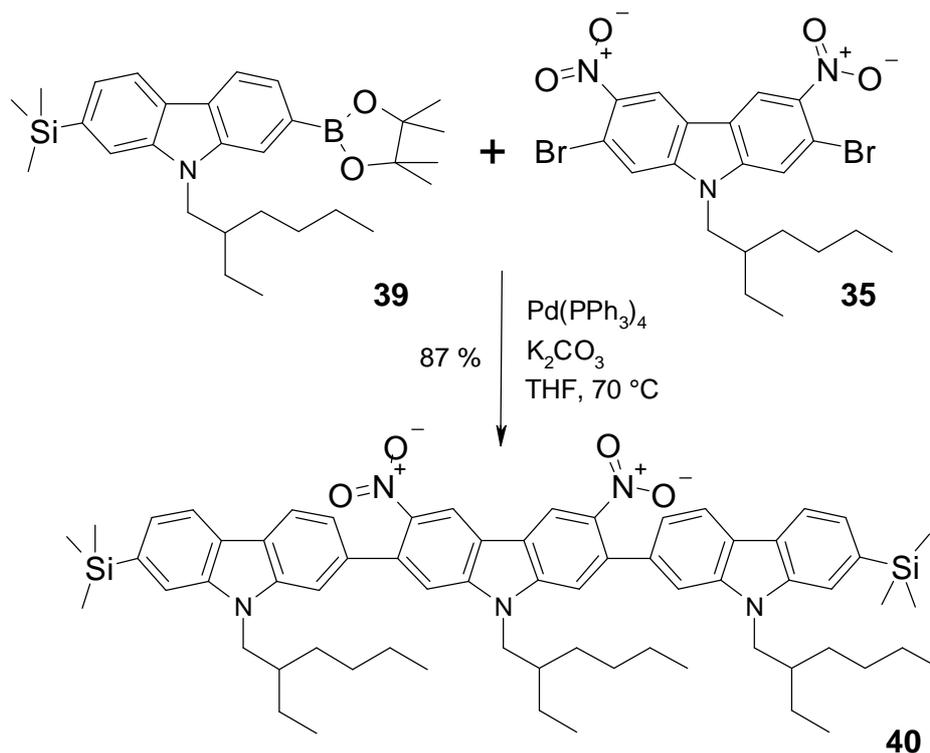


Abbildung 2.32 Darstellung des Trimers **40** durch Suzuki-Kupplung.

Der zweifache Ringschluss mittels Cadogan-Reaktion zur Bildung der Leiterstruktur am Oligomer **40** wurde in gleicher Weise wie bei Darstellung von Carbazolen durchgeführt (Abbildung 2.33). Anders als bei der Synthese von 2,7-Dibromcarbazol bildeten sich dabei aber nicht bevorzugt ein Produkt, sondern eine große Anzahl an Substanzen. Ein Dünnschichtchromatogramm der Reaktionsmischung zeigte das Vorhandensein vieler nicht trennbarer Substanzen, weshalb eine Reinigung mittels Säulenchromatographie nicht vorgenommen wurde. Auch die FD-Massenspektren belegten, dass die gewünschte Substanz nur als im geringen Anteil vorhandenes Nebenprodukt vorhanden war, während der größte Teil des gebildeten Materials noch zusätzliche Ethylgruppen oder $\text{OP}(\text{OEt})_2$ -Gruppen trug.

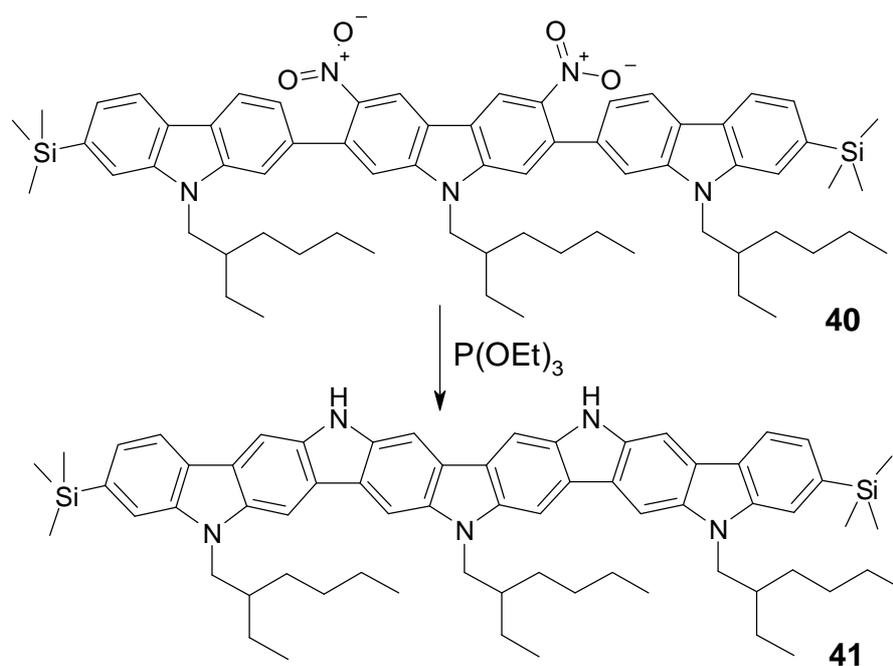


Abbildung 2.33 Zweifache Cadogan-Reaktion an Trimer **40**.

Um zu testen, ob der sehr elektronenreiche Charakter des Produktes **41** für die zusätzlichen Reaktionen verantwortlich ist, wurde versucht, den elektronenreichen Charakter der Carbazololigomere zu verringern. Da sich zusätzlich die TMS-Gruppen von **40** nicht durch Halogenatome ersetzen ließen, was eine geplante Polymerisation der planarisierten Trimere unmöglich macht, erfolgte die Suche nach einem Ersatz für das asymmetrische Carbazolmolekül **39** in der Synthese des Trimers. Als geeignetes Carbazolderivat erwies sich das literaturbekannte 2-Brom-7-methoxycarbazol (**42**)², welches in zwei Schritten gewonnen werden konnte (Abbildung 2.34).

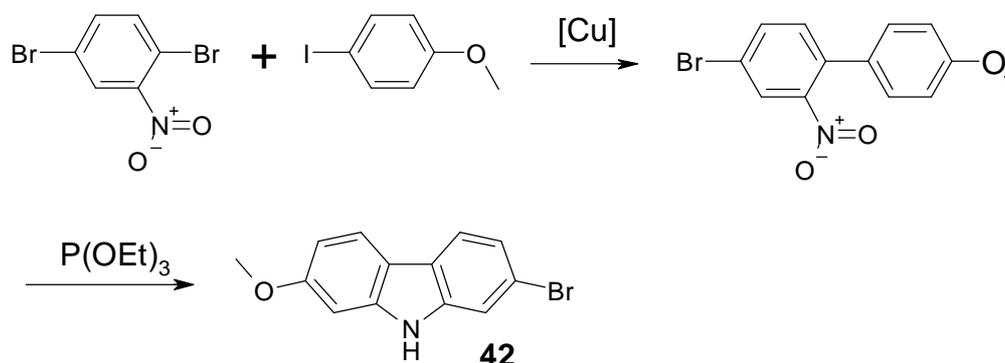


Abbildung 2.34 Darstellung von 2-Brom-7-methoxycarbazol (**42**).

Zur Verringerung des elektronenreichen Charakters wurde das Stickstoffatom des Carbazols **42** in ein Amid umgewandelt. Dies gelang durch eine Aminolyse von Heptylsäurechlorid mit **42**, bei der in 85 % Ausbeute das 1-(2-Brom-7-methoxy-carbazol-9-

yl)-heptan-1-on erhalten (**43**) werden konnte (Abbildung 2.35). Die anschließende Gewinnung des für die Suzuki-Kupplung notwendigen Carbazols **44** erfolgte durch eine Palladium-katalysierte Reaktion von **43** mit Bis(pinacolato)diboron in 88 % Ausbeute.

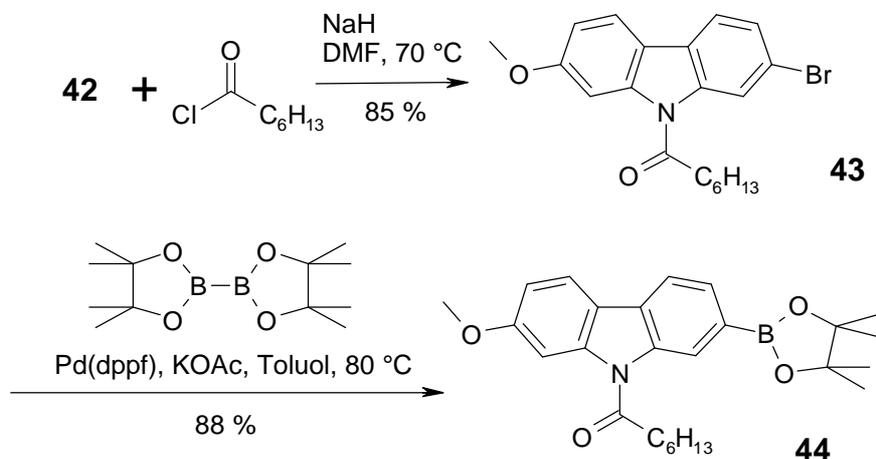


Abbildung 2.35 Darstellung von 1-[2-Methoxy-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-carbazol-9-yl]-heptan-1-on (**44**)

Der zweite Versuch zur Darstellung eines Carbazololigomers mit Leiterstruktur sollte wie in Abbildung 2.37 gezeigt über das Pentaphenylen **45** erreicht werden. Dieser Syntheseweg folgt der Darstellung von Indolocarbazol⁴⁵ in Abbildung 2.36, dass sich in niedrigen Ausbeuten durch eine doppelte Cadogan-Reaktion aus 2',5'-Dinitro-[1,1',4',1'']terphenyl gewinnen lässt. Die Synthese des entsprechenden Pentaphenylen **45** gelang durch die Umsetzung des Carbazol **44** mit 2,5-Dibrom-1,4-dinitrobenzol in einer Suzuki-Reaktion mit 50 % Ausbeute.

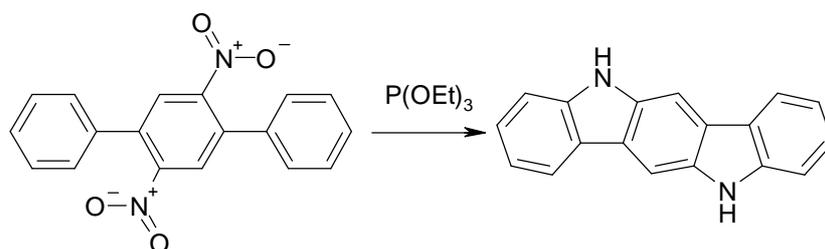


Abbildung 2.36 Darstellung von Indolocarbazol durch einen Cadogan-Ringschluss.

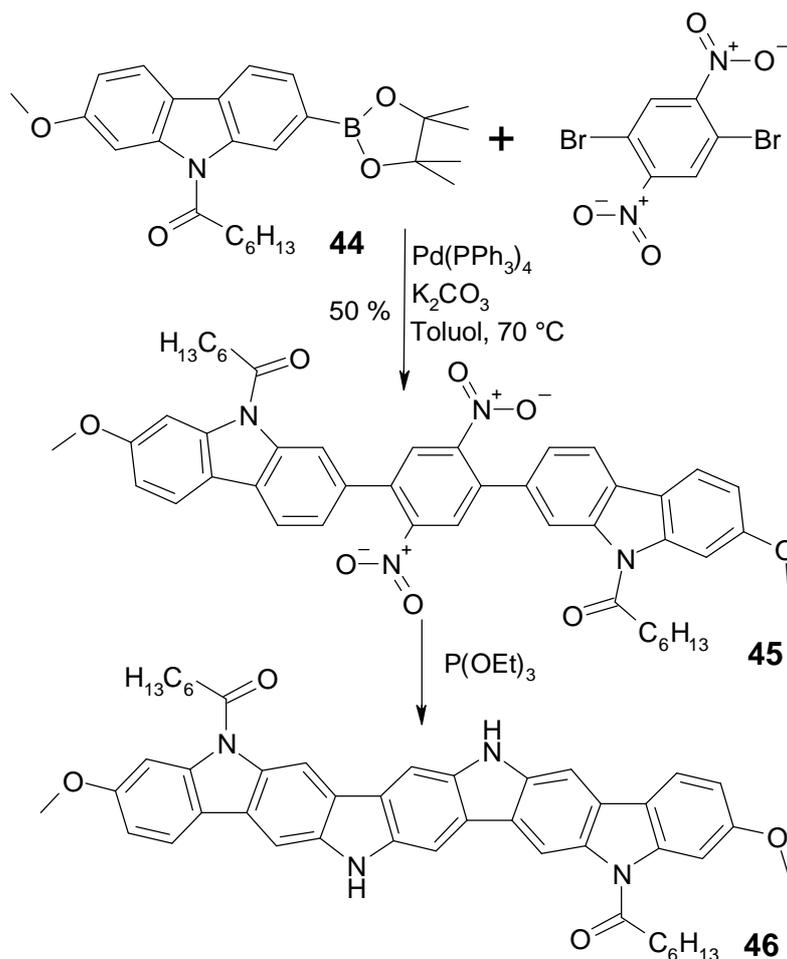


Abbildung 2.37 Darstellung des Oligocarbazols mit Leiterstruktur (**46**)

Die anschließende doppelte Cadogan-Ringschluss verlief zwar unter Bildung von weit weniger Nebenprodukten als die vorhergehenden Versuche, allerdings war das angestrebte Produkt nicht das alleinige Hauptprodukt. Auch in diesem Fall traten u.a. Nebenreaktionen mit Triethylphosphit oder mit dem während der Reaktion gebildeten Triethylphosphat ein, welche zur Einführung von $\text{OP}(\text{OEt})_2$ -Gruppen führte. Die Vielzahl an Produkten und deren schlechte Löslichkeit machten eine Isolierung des eigentlichen Produktes mittels Säulenchromatographie unmöglich.

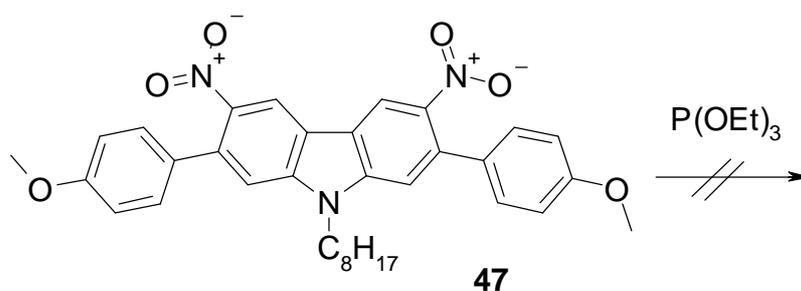


Abbildung 2.38 Misslungener Cadogan-Ringschluss nach Bouchard et al.

Im Licht der aufgeführten Resultate bezüglich der Gewinnung von Leiter-Polyanilinen oder Oligomeren mittels Cadogan-Reaktion kann man den Schluss ziehen, dass der Einsatz einer Cadogan-Reaktion für die Darstellung von Leiter-Polyanilinen nicht zweckmäßig ist. Dies wird von zwei kürzlich erschienenen Artikeln^{46,47} bestätigt, so berichtet Bouchard⁴⁶ et al. über die Bildung von mehr als 10 verschiedenen Produkten bei der Umsetzung von **47** in einer Cadogan-Reaktion (Abbildung 2.38). In dem selben Artikel wird auch erwähnt, dass der Cadogan-Ringschluss an **48** (Abbildung 2.39) nicht selektiv verläuft und die gebildeten Isomere nur schwer getrennt werden können (Ausbeute < 40 %). Nur durch eine synthetisch aufwendige Blockierung der ortho-Positionen zum Carbazolstickstoff (in mehr als 10 Stufen) war es möglich, die Cadogan-Reaktion regioselektiv in niedrigen Ausbeuten (30 %) zu führen.

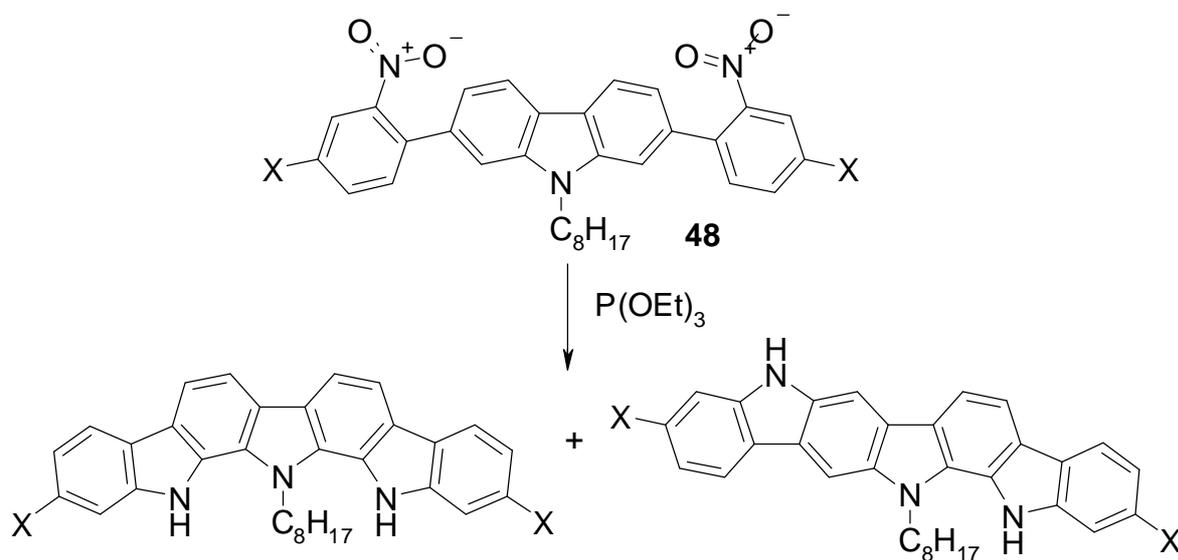


Abbildung 2.39 Fehlende Regioselektivität bei einer Cadogan-Reaktion (X = H oder Cl).

Erfolgversprechender scheint die Verwendung eines metallkatalysierten Ringschlusses zur Bildung von Diindolocarbazolen zu sein. Wakim⁴⁷ et al. berichten, dass mit Kupfer/Kupfer(I)iodid ein intramolekularer Ringschluss möglich ist (Abbildung 2.40). Interessanterweise lieferten nur Kupfer-katalysierte Ullmann-Reaktionen das Diindolocarbazol **49**, während Palladium-katalysierte Buchwald-Reaktionen versagten. Allerdings lässt sich diese Darstellungsvariante von Leiter-Polyanilinen wegen der Ausbeuten von unter 70 % nur für die Gewinnung von Oligomeren und nicht für Polymere verwenden.

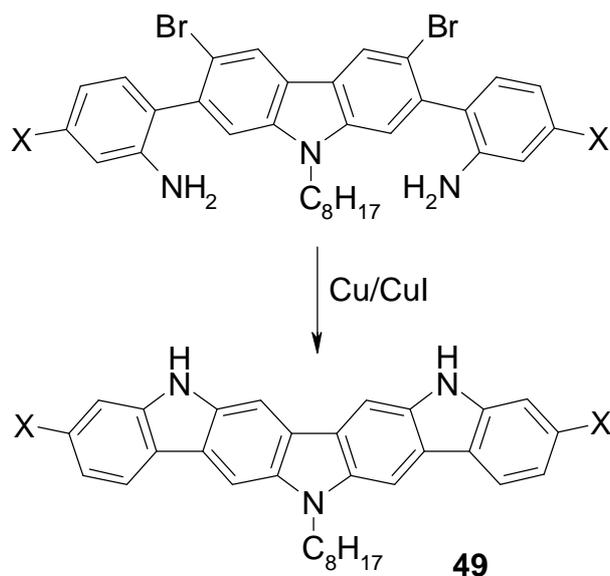


Abbildung 2.40 Kupfer-katalysierte Darstellung von Diindolocarbazolen nach Wakim (X = H oder Cl).

Da weder die Cadogan-Reaktion noch metallkatalysierte Reaktionen in hohen Ausbeuten einen Ringschluss unter Bildung eines Carbazols ermöglichen, erscheint ein synthetischer Zugang zu Leiter-Polyanilinen zur Zeit nicht möglich. Für eine Darstellung von Leiter-Polyanilinen würde eine mit hohen Ausbeuten verlaufende Ringschlussreaktion notwendig sein, allerdings wäre die Vollständigkeit der Reaktion auf Grund der drastisch abnehmenden Löslichkeit des sich bilden Leiterpolymers nicht gewährleistet.

2.3.2.3 Leiterpolycarbazole mit Methylenbrücken

2.3.2.3.1 Darstellung der Monomere

Wie in der Einleitung dargestellt, lassen sich nach Scherf Leiterpolymere auch über Verbrückung durch Methylenbrücken aus einsträngigen Vorläuferpolymeren gewinnen. Zum polymeranalogen Ringschluss war folglich die Synthese von 2,7-Dibromcarbazolen, welche zusätzlich noch Ketogruppen tragen, erforderlich.

Friedel-Crafts-Acylierungen lassen sich an N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol mit Standardprozeduren unter Verwendung von Säureanhydriden oder Säurechloriden durchführen (Abbildung 2.41). Für die Synthese von N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibrom-3,6-dibenzoylcarbazol (**50**) wurde wegen der einfacheren Handhabung Benzoesäureanhydrid als Acylierungsmittel gewählt. Die Acylierung verlief mit AlCl_3 in Nitrobenzol unter Eiskühlung in 76 %er Ausbeute und ergab nach chromatographischer Reinigung sowie Rekrystallisation das Produkt

als farblosen Feststoff (**50**).²⁹ Um später den Polymeren eine bessere Löslichkeit zu verleihen, wurde Monomer **51** mit zwei zusätzlichen Decylketten dargestellt. Anders als beim Dibenzoylcarbazolderivat erforderte die kommerzielle Verfügbarkeit von 4-Decylbenzoylchlorid den Einsatz eines Säurechlorides und eine leichte Abwandlung der Reaktionsführung.²⁹ Dennoch verlief die Acylierung in ähnlich guter Ausbeute (75 %), und nach chromatographischer Reinigung konnte N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibrom-3,6-bis(4-octylbenzoyl)carbazol (**51**) als gelblicher Feststoff erhalten werden.

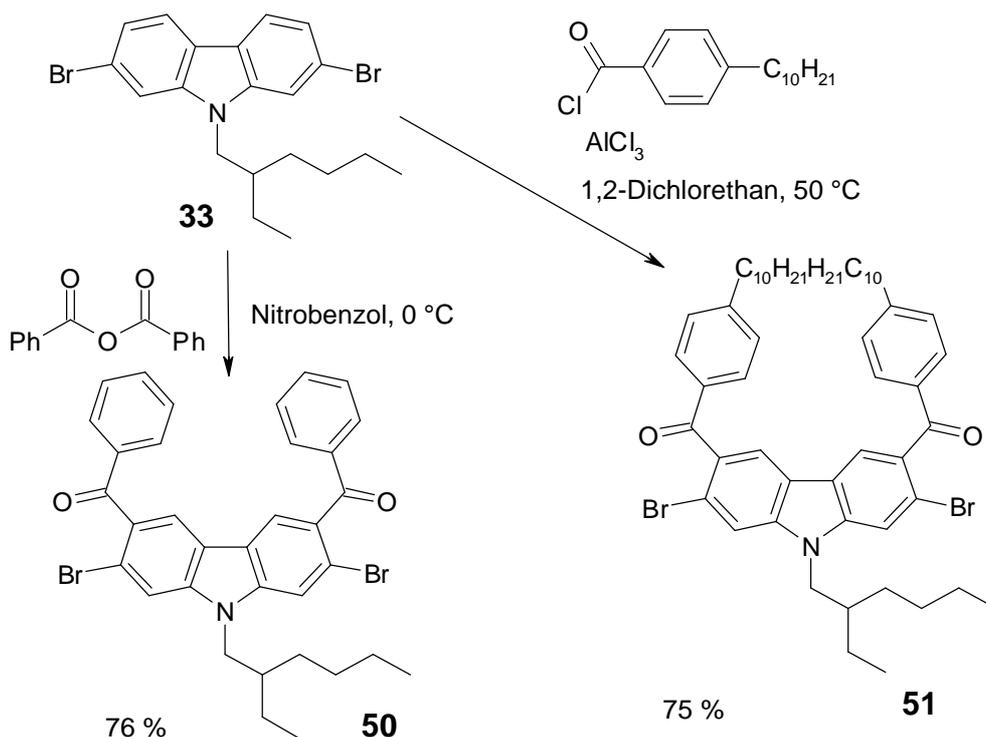


Abbildung 2.41 Fiedel-Crafts-Acylierungen von N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol.

Die ¹H- und ¹³C-NMR Spektren sowie die FD-Massenspektren der beiden Monomere **50** und **51** zeigen das Gelingen der Friedel-Crafts-Acylierung ohne Verlust der Bromsubstituenten (Abbildung 2.42). Deutlich erkennbar an den ¹H-NMR-Spektren ist auch, dass die Acylierung des Carbazols in der 3- und 6-Position stattfand. Im Fall von **51** zeigt der Tieffeldbereich nur die Dubletts der Protonen an den Substituenten (7.28 und 7.74 ppm) und die beiden Singulets der Wasserstoffe des Carbazol (8.00 ppm und das zweite überlagert mit dem Duplett bei 7.75 ppm). Das Linienspektrum des Tieffeldbereich von **50** gestaltet sich auf Grund der Struktur etwas komplexer, aber auch hier sind die beiden Singulets des Carbazolgerüsts (7.99 und 7.67 ppm) sowie die Signale des Benzoylsubstituenten (δ (ppm)= 7.82(d), 7.57(m) und 7.47(t)) sichtbar.

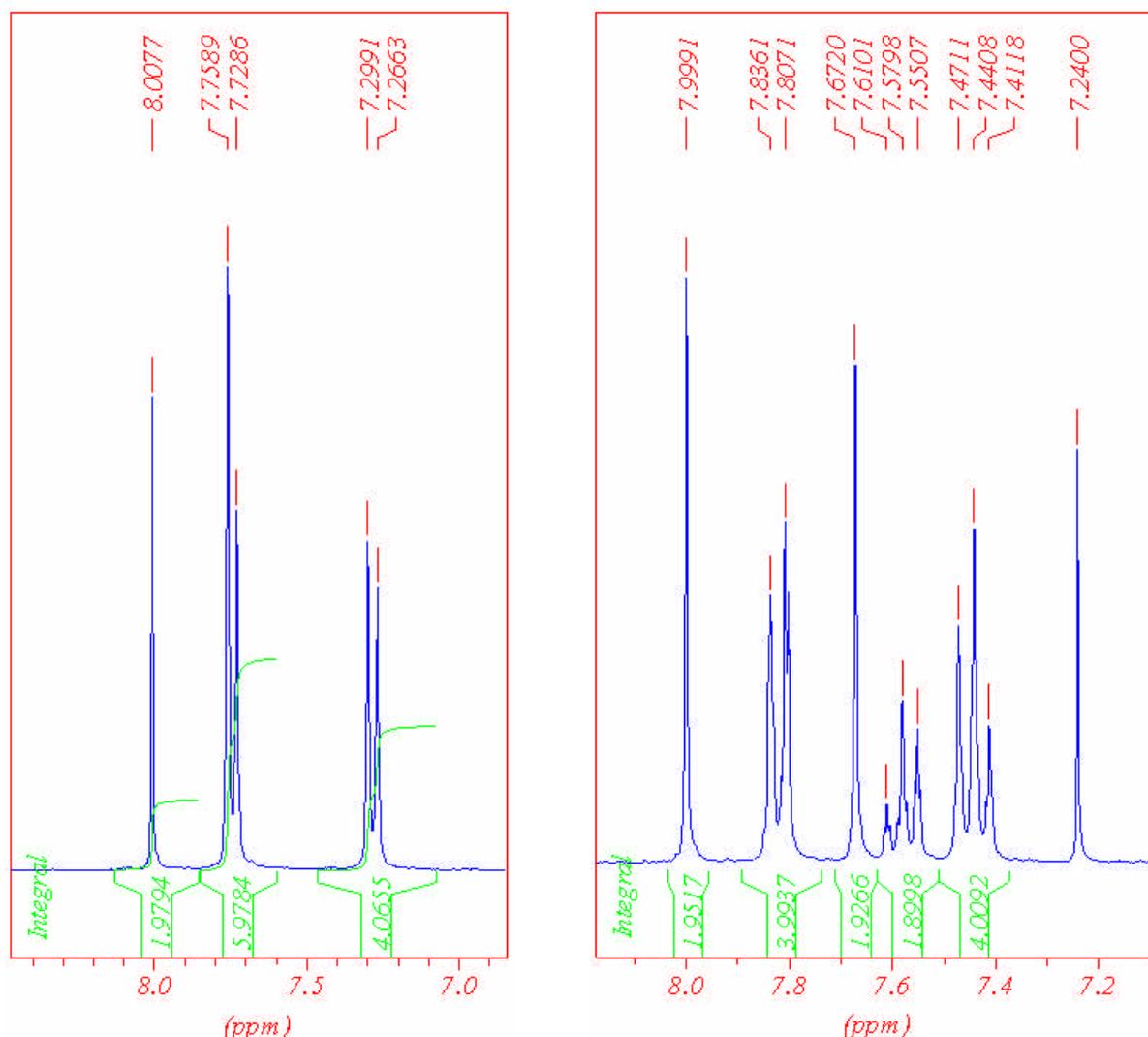


Abbildung 2.42 Tieffeldbereich der ^1H -NMR-Spektren von **51** (links, Methylchlorid, $T = 293\text{ K}$) und **50** (rechts, Chloroform, $T = 293\text{ K}$).

Neben der Struktur belegen die ^1H -NMR-Spektren von **50** und **51** auch die für eine SPC notwendige hohe Reinheit der Substanzen. So zeigt sich nicht nur das Fehlen von einfach substituierten Derivaten, sondern auch die vollständige Entfernung von Lösungsmittelresten aus den Materialien.

Die beiden Monomere **50** und **51** wurden im Anschluss in einer Suzuki-Polykondensation zusammen mit dem Boronsäureester **34** zur Darstellung der einsträngigen Vorläuferpolymere umgesetzt.

2.3.2.3.2 Darstellung der Leiterpolymere

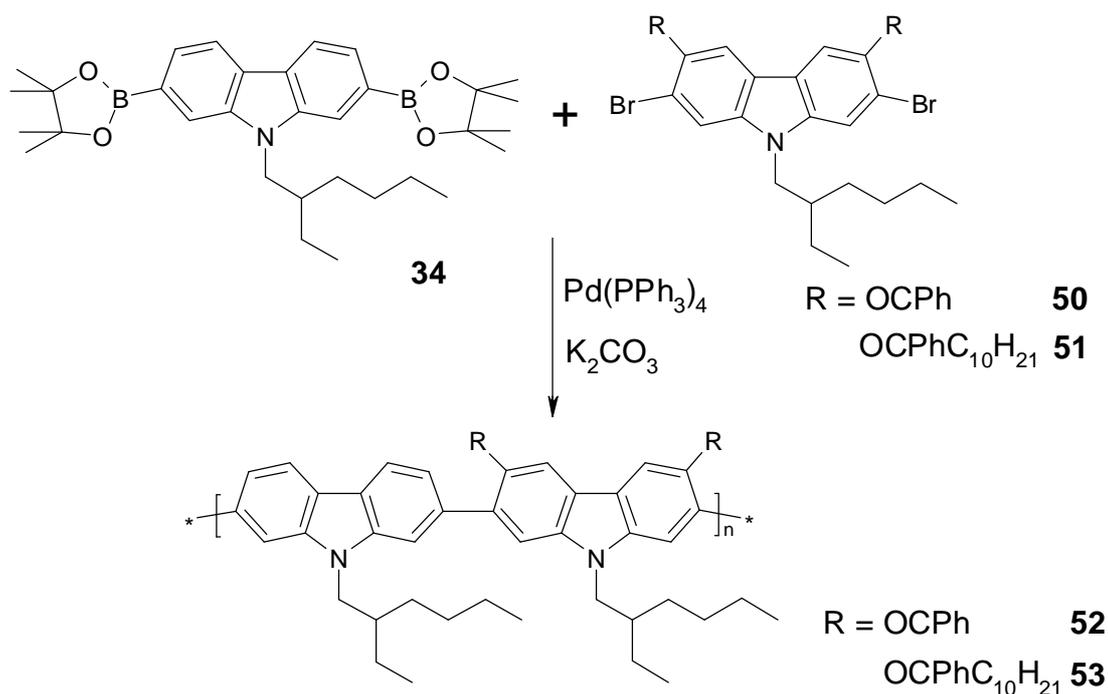


Abbildung 2.43 Suzuki-Polykondensation zur Darstellung der Vorläuferpolymere **52** und **53**.

Die Suzuki-Polykondensationen von **34** mit **50** bzw. **51** erfolgte unter Standardbedingungen⁴⁴ in THF bzw. Toluol und wässriger K_2CO_3 -Lösung als Base (Abbildung 2.43). Der Katalysator Tetrakis(triphenyl)palladium(0) wurde jeweils nach der Entfernung des Sauerstoffes aus der Reaktionslösung zugegeben. Aufgrund schlechterer Löslichkeit fiel **52** schon im Verlauf der Polykondensation teilweise aus, während **53** während der zweitägigen Reaktion vollständig in Lösung blieb. Nach Aufarbeitung durch Entfernung der Oligomere mittels Soxhlet-Extraktion, wiesen die beiden Polymere Molekulargewichte von $4,3 \cdot 10^3$ g/mol (**52**) bzw. $1,7 \cdot 10^4$ g/mol (**53**) auf (PS-Kalibration, vgl. Tabelle 1). Diese Molekulargewichte entsprechen 6 – 8 Wiederholungseinheiten, d.h. 12 bis 16 Carbazoleinheiten, für **52** sowie 17 Wiederholungseinheiten (34 Carbazoleinheiten) für **53**. Wie auf Grund der schlechteren Löslichkeit zu erwarten war, sind Polymerketten von **52** wesentlich kürzer als die von **53**.

R	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
OCPh (52)	$4,3 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^3$
OCPhC ₁₀ H ₂₁ (53)	$1,7 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$

Tabelle 1 Molekulargewichte der dargestellten Polymere **52** und **53**

Zur Gewinnung der Leiterstruktur mussten als erstes die Ketogruppen der beiden acylierten Polymere reduziert werden. Dies geschah in der gleichen Weise wie den von Scherf³³ et al. synthetisierten Leiter-poly(*para*-phenylenen) durch die Umsetzung in Lösung mit Methyllithium (Abbildung 2.44). Die Reaktion mit Methyllithium verlief bei den Polymeren quantitativ, wie das Fehlen der Carbonylbande in den IR-Spektren verdeutlichte.

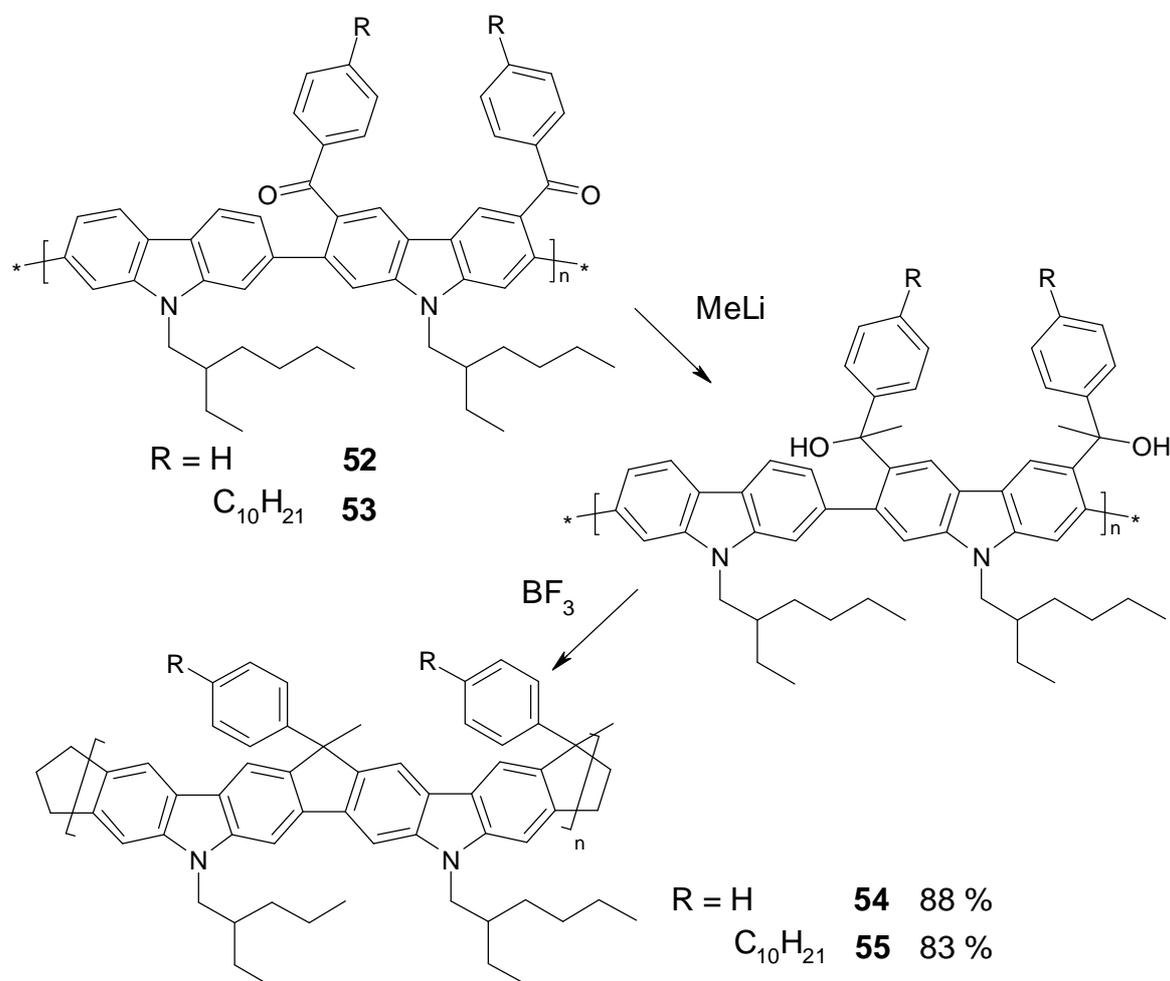
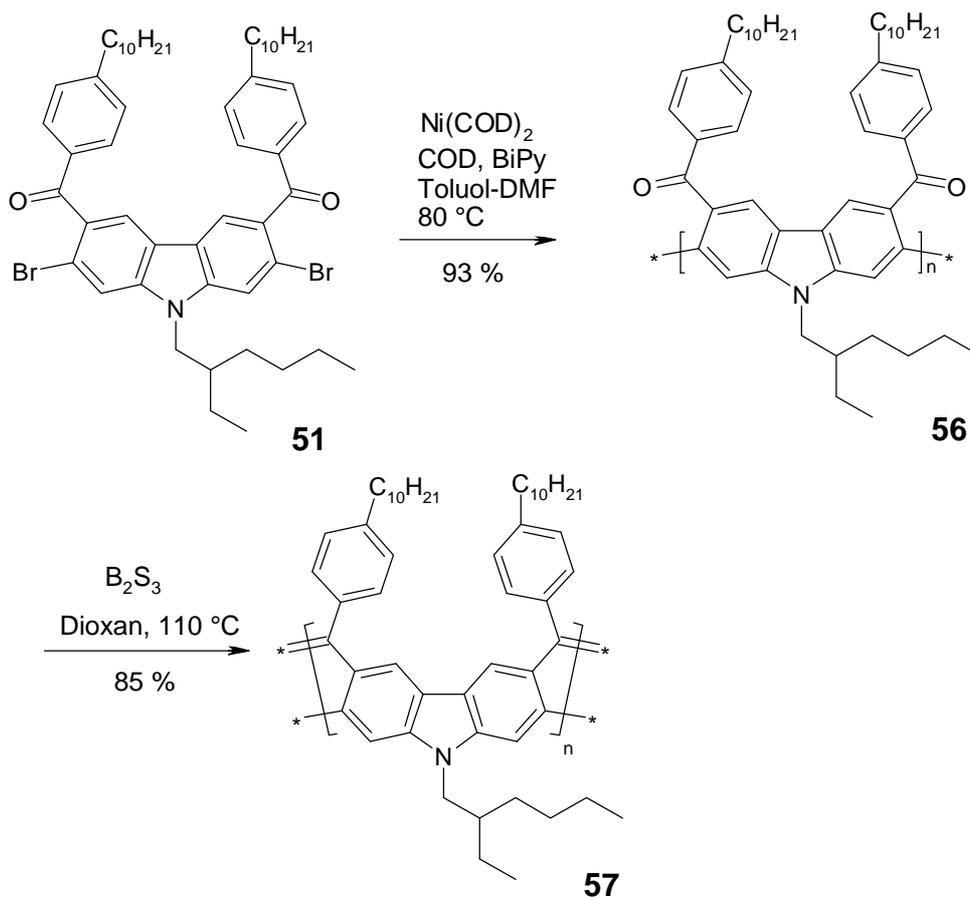


Abbildung 2.44 Zweistufige Planarisierung zur Bildung der Leiterpolycarbazole **54** und **55**.

Nachfolgend wurden die Polymere in Methylenchlorid mit BF_3 versetzt, um den Ringschluss zur Ausbildung des Doppelstranges zu erreichen.³¹ Die dabei erhaltenen Leiterpolymere **54** und **55** (Abbildung 2.44) waren allerdings sehr schlecht löslich, was die weitere Aufarbeitung und Überprüfung der Strukturperfektion unmöglich machte. So war die Löslichkeit so gering, dass keine brauchbaren NMR-Spektren zur Feststellung der Struktur erhalten werden konnten. Auf das Gelingen des Friedel-Crafts-Ringschlusses konnte somit nur aus dem optische Verhalten des löslichen Anteils der Polymere im Vergleich zu den Vorläuferpolymeren und den schon bekannten Leiterpolymeren von Scherf geschlossen werden (siehe Kapitel Optische Untersuchungen).

Abbildung 2.45 Darstellung des Leiterpolymers **57**.

Zur Darstellung einer zu den Polyacenen von Scherf analogen Leiterstruktur auf Carbazolbasis wurde das Vorläuferpolymer **56** hergestellt (Abbildung 2.45). Die Synthese gelang in einer Yamamoto-Polykondensation des Monomers **51**. Die GPC-Analyse von **56** ergab ein Molekulargewicht von $M_n = 2,1 \cdot 10^4$ g/mol und eine sehr hohe Polydispersität von 4,7, welche auf die ungewöhnliche bimodale Molekulargewichtsverteilung mit dem ersten Maximum bei $M_n = 5,0 \cdot 10^3$ g/mol und dem zweiten bei $M_n = 5,0 \cdot 10^4$ g/mol zurückzuführen ist. Der Ursprung dieser bimodalen Verteilung ist nicht feststellbar, da z.B. ein möglicher Ringschluss während der Reaktion ausgeschlossen werden kann. Für die Bildung eines Makrozyklus müssten sich nämlich alle Substituenten an jeder Wiederholungseinheit auf der selben Seite der Polymerkette befinden, was auf Grund großer sterischer Wechselwirkungen unwahrscheinlich erscheint. Die Umsetzung von **56** zum Leiterpolymer **57** mit Borsulfid³⁸ wurde aus Gründen der besseren Löslichkeit des Eduktes in Dioxan und nicht, wie in der ursprünglichen Vorschrift von Scherf, in Tetrachlorethan durchgeführt. Das dabei erhaltene Produkt zeigte im IR-Spektrum bei 1656 cm^{-1} selbst bei verlängerter Reaktionszeit immer noch eine schwache Carbonylabsorption, was auf eine unvollständige Kondensation der

Ketogruppen hinweist. Dies könnte auf die sehr schlechte Löslichkeit von **57** zurückzuführen sein, welches während der Reaktion teilweise ausfiel.

Um die Eignung der Leiterpolycarbazole **54**, **55** und **57** als blaue Emitter zu erörtern, wurden eingehende Untersuchungen bezüglich des optischen und elektronischen Eigenschaften durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

2.3.2.4 Analyse der optischen Eigenschaften der Leiterpolymere

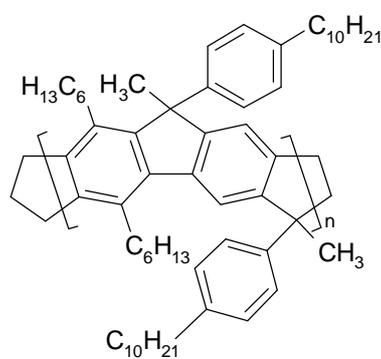


Abbildung 2.46 Me-LPPP (**58**)

Ein wichtiges Kriterium für die Größe der Bandlücke und damit der PL-Emissionsfarbe ist die effektive Konjugationslänge des polyaromatischen Systems. Die effektive Konjugationslänge beschreibt in einem konjugierten System, wie groß dieses System sein muss, um eine Konvergenz der optischen und elektronischen Eigenschaften zu erreichen. In den von Scherf et al. dargestellten Leiter-poly(*para*-phenylenen) konnte für die Absorption eine effektive Konjugationslänge von 11 – 12 (+ 2) Benzolringen festgestellt werden.⁴⁸ Das Maximum der Absorption von Me-LPPP (**58**, Abbildung 2.46) liegt in Lösung bei 446 nm (0-0-Übergang), während bei ~ 420 nm eine Seitenbande auftritt.³⁴ Die Form des PL-Spektrums ist spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum mit dem Maximum bei 460 nm und einem zweiten Peak bei ~ 480 nm.

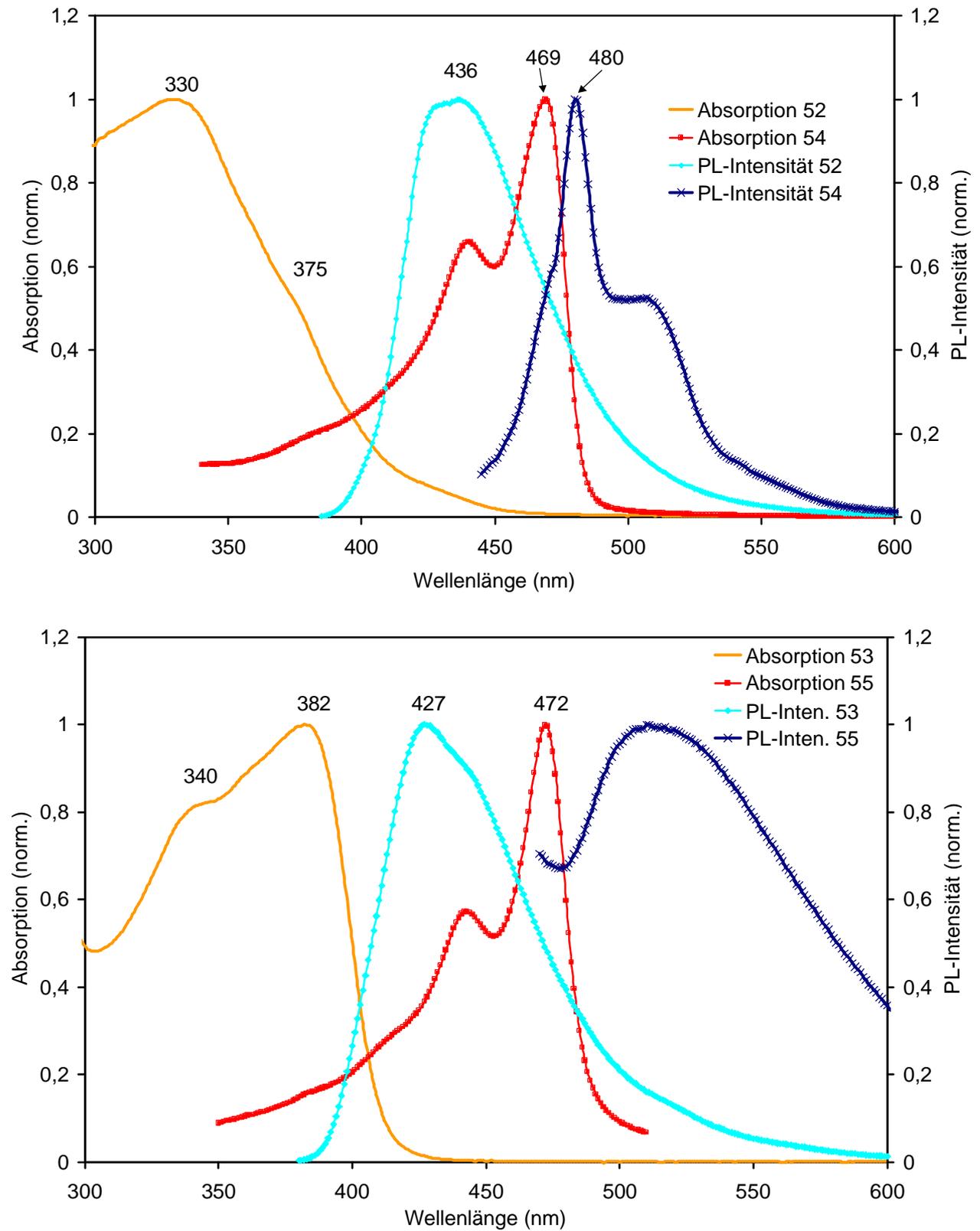


Abbildung 2.47 Absorptions- und Emissionspektren von 52 und 54 (oben) sowie von 53 und 55 (unten) in THF. Die Anregungswellenlängen sind 330 nm bei 52, 340 nm bei 53 sowie 440 nm bei 54 und 55.

Die Leiterpolycarbazole **54** und **55** sollten im Vergleich zu Me-LPPP ein ähnliches optisches Verhalten aufweisen (Abbildung 2.47). In verdünnter THF-Lösung (1 mg/50 mL) zeigen beide Leiterpolymere ähnliche Absorptionsspektren, wobei die Hauptmaxima bei 469 nm (**54**) und 472 nm (**55**) sowie die Vibrationsseitenbanden bei 440 nm und 443 nm auftreten. Diese Maxima sind signifikant bathochrom zu denen der Vorläuferpolymere verschoben, welche bei 330 nm (**52**) und 382 nm (**53**) auftreten. Die bathochrome Verschiebung von **54** und **55** im Vergleich zu **52** und **53** ist auf die größere Planarität der Hauptkette zurückzuführen, welche zu einem größeren Konjugationsgrad führt. Interessanterweise sind die Absorptionsmaxima der beiden Vorläuferpolymere **52** und **53** merklich unterschiedlich, so hat **52** das Maximum bei 330 nm und eine Seitenbande bei 375 nm, während **53** das Maximum bei 382 nm und die Seitenbande bei 340 nm aufweist. Diese Unterschiede können auf die verschiedenen Molekulargewichte der beiden Polymer zurückgeführt werden, welche zu einer unterschiedlichen Länge der Konjugation führt. Zusätzlich zu der bathochromen Verschiebung sind auch die gut aufgelöste Vibrationsstruktur und die scharfe Absorptionskante deutliche Anzeichen für die Ausbildung der steifen Struktur der planarisierten Polymere **54** und **55**.

Der Vergleich der Fluoreszenzspektren vor und nach der Planarisierung zeigt ebenfalls die Umwandlung von einer flexiblen in eine steife Struktur (Abbildung 2.47). In THF-Lösung (1 mg/mL) weisen die Vorläuferpolymere **52** und **53** eine schwache Fluoreszenz mit breiten, strukturlosen Emissionsbanden und den Maxima bei 436 nm sowie 427 nm auf. Im Gegensatz dazu besitzt **54** eine blau-grüne PL-Emission bei 480 nm sowie zwei Seitenbanden bei 472 und 507 nm. Das planare Polymer **55** zeigt in Lösung ebenfalls ein grüne Fluoreszenz, allerdings ist diese im Gegensatz zu **54** extrem breit und vollständig strukturlos. Diese Bande ähnelt stark den breiten strukturlosen Banden, welche typisch sind für Aggregation, was auf eine starke Wechselwirkung der Polymerketten in Lösung schließen lässt. Da die sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten sich nur auf einer Seite der Polymerkette befinden, existiert kaum eine Barriere, welche die Wechselwirkungen zwischen den Ketten unterbindet.

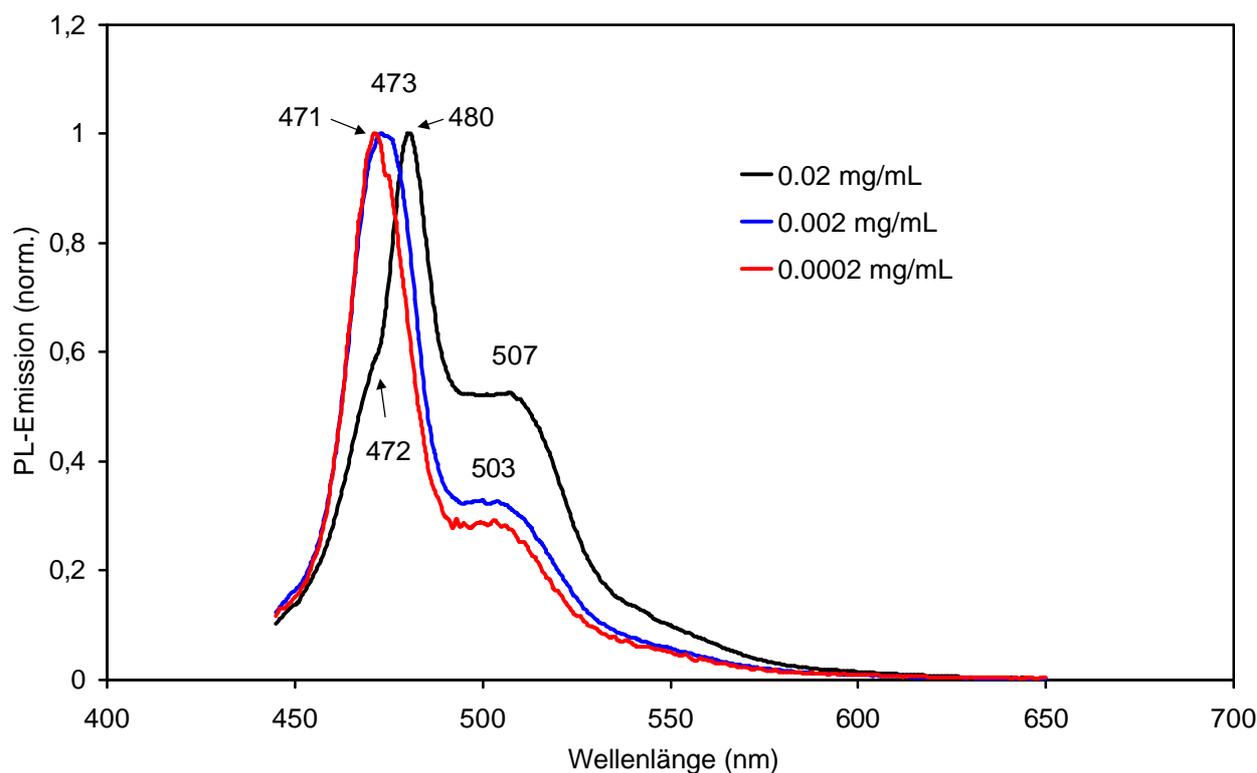


Abbildung 2.48 Konzentrationsabhängige PL-Messung des Polymers 54 in THF-Lösung.

Um das Auftreten von Aggregation in Lösung zu belegen, wurden deshalb konzentrationsabhängige PL-Messungen vorgenommen. So tritt bei Verringerung der Konzentration von **54** von 1 mg/50 mL auf 0,01 mg/50 mL eine deutliche hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums auf, zudem wird die Vibrationsstruktur besser aufgelöst (Abbildung 2.48). Ähnlich verhält sich die PL-Emission von **55** bei Verdünnung von 5 mg / 50 mL auf 0,05 mg / 50 mL (Abbildung 2.49). Die wegen besserer Löslichkeit in Chloroform durchgeführten PL-Untersuchungen zeigen das Verschwinden der breiten Emissionsbande und das Auftreten eines merklich hypsochrom verschobenen und gut aufgelösten Spektrums. Das Emissionsmaximum der einzelnen Polymerkette in Lösung beträgt nun 473 nm und ist somit gleich dem von **54** mit dem Maximum bei 471 nm. Das optische Verhalten, mit den scharfen, vibronisch strukturierten Absorption- und Emissionsbanden, sowie deren spiegelbildliches Verhalten sowie der kleine Stokes-Shift zeigen eine große Ähnlichkeit zu den Leiter-poly(*para*-phenylenen) von Scherf³⁴ auf. Diese klaren Indizien lassen den Schluss zu, dass die angestrebten Leiterpolymere in der Tat dargestellt wurden.

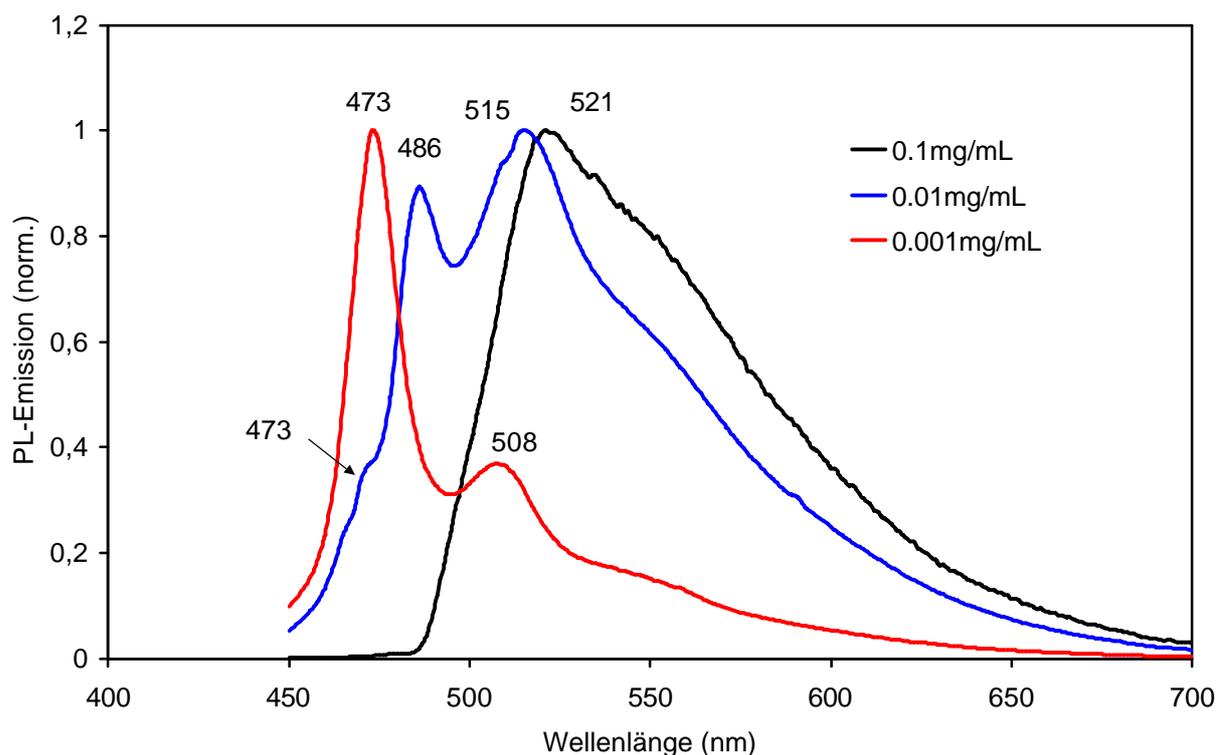


Abbildung 2.49 Konzentrationsabhängige PL-Messung des Polymers 55 in Chloroform.

Im Fall der Polymere **56** und **57** ist die Strukturveränderung des Rückgrades ebenfalls deutlich an den optischen Eigenschaften erkennbar. Wie in Abbildung 2.50 gezeigt, verschiebt sich das Maximum der Absorption von 338 nm (**56**) auf 457 nm für das Leiterpolymer **57**. Zudem weist das Spektrum von **57** in THF (1 mg/50 mL) zwei zusätzliche Vibrationsseitenbanden bei 427 und 400 nm auf. Im Gegensatz zu den Leiterpolymeren **54** und **55** zeigen **56** und **57** schmale, vibronisch strukturierte PL-Spektren, die nicht konzentrationsabhängig sind. Das Vorläuferpolymer **56** besitzt in Lösung eine blaue Fluoreszenz mit dem Emissionsmaximum bei 438 nm und einem sekundären Maximum bei 460 nm. Auf Grund der Planarisierung und damit einhergehender längerer Konjugation zeigt das Leiterpolymer **57** eine bathochrome Verschiebung der Emission in den grün-gelben Bereich, mit dem Maximum bei 467 nm und den Seitenbanden bei 499 und 534 nm. Das zum Absorptionsspektrum spiegelbildliche PL-Spektrum weist somit die für Leiterpolymere typischen kleinen Stokes-Shift (10 nm) auf. Die Schulter im PL-Spektrum bei 455 nm könnte auf Abschnitte mit kürzeren Konjugationslängen zurückgeführt werden, die wahrscheinlich das Resultat eines unvollständigen Ringschlusses sind.

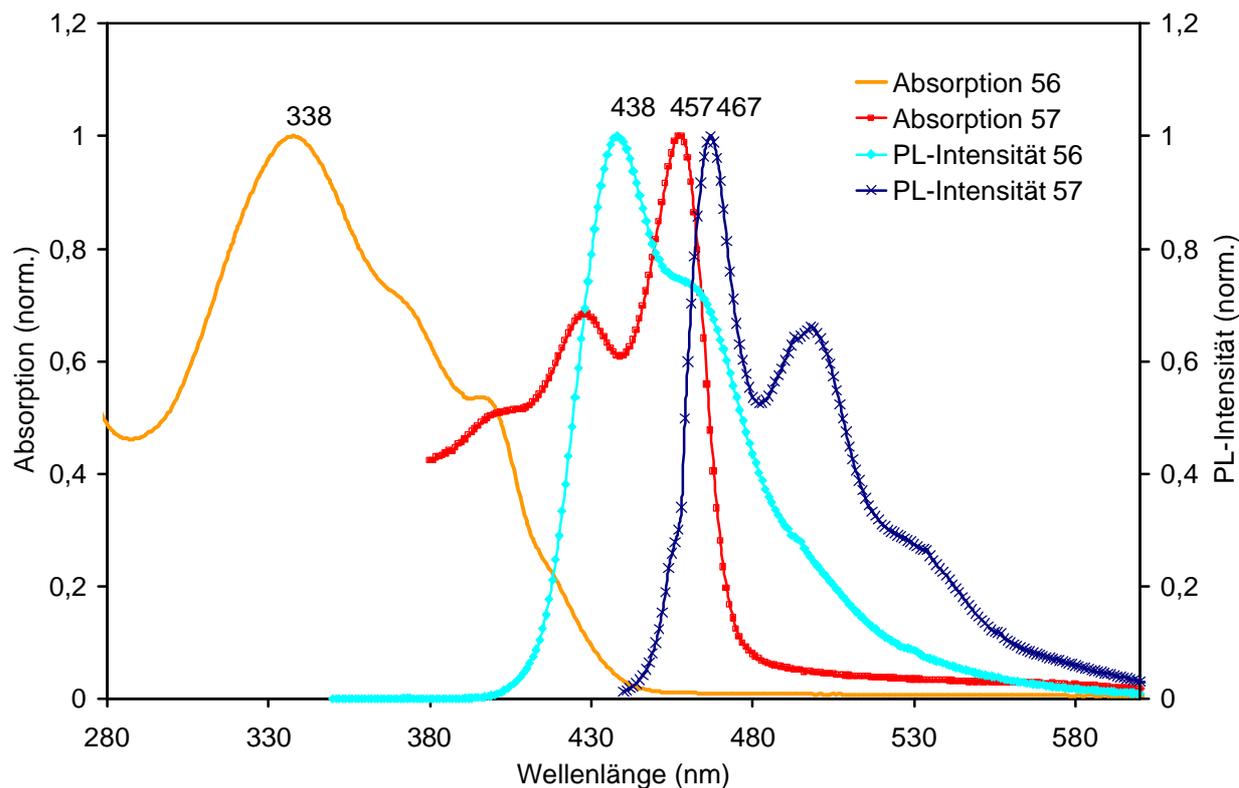


Abbildung 2.50 Absorptions- und Emissionsspektren der Polymere **56** und **57** in THF

Aus den UV/VIS- und PL-Untersuchungen geht hervor, dass die polymeranalogen Reaktionen die gewünschten Leiterpolymere **54**, **55** und **57** lieferten. Die Spektren aller drei Leiterpolymere zeigen das typische Verhalten von kettensteifen, planarisierten Polymeren, wie kleine Stokes-Shifts, steile Absorptions- und PL-Kanten, gut ausgeprägte Vibrationsfeinstrukturen sowie eine deutliche bathochrome Verschiebung der Spektren im Vergleich zu den offenen, flexiblen Vorläuferpolymeren. Damit weisen **54**, **55** und **57** das gleiche Verhalten wie die bekannten Leiterpolymere von Scherf auf, einzig die Löslichkeit ist deutlich vermindert. Da **54**, **55** und **57** Carbazoleinheiten in ihrer Struktur besitzen, sollten diese Leiterpolycarbazole wesentlich elektronenreicher als z.B. Me-LPPP (**58**) sein. Die Resultate der cyclovoltammetrischen Untersuchungen werden im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

2.3.2.5 Analyse der elektronischen Eigenschaften der Leiterpolymere

Zur Feststellung des Einflusses des Stickstoffatoms auf das Verhalten der Leiterpolymere wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Polymere mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Als Arbeitselektrode fungierten dabei dünne, durch Auftropfen auf eine Platinelektrode gewonnene Polymerfilme (drop casted). Die Messung erfolgte in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt gegen eine Ag/Ag^+ -Referenzelektrode mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec.

Beide Polymere zeigen zwei Oxidationsstufen, im Fall des Polymers **55** bei 1 V sowie 1,5 V (Abbildung 2.51). Beim Polymer **57** hingegen liegen die Potentiale der beiden Oxidationsstufen etwas dichter beieinander (1,1 V und 1,4 V). Wie in Abbildung 2.52 sichtbar ist die erste elektrochemische Oxidation für beide Polymere reversibel, während die Bildung des Dikations vollständig irreversibel ist. Nach der zweiten Oxidation kommt wahrscheinlich es zu einer irreversiblen Veränderung der Polymerkette, und weitere Oxidationszyklen sind nicht mehr möglich.

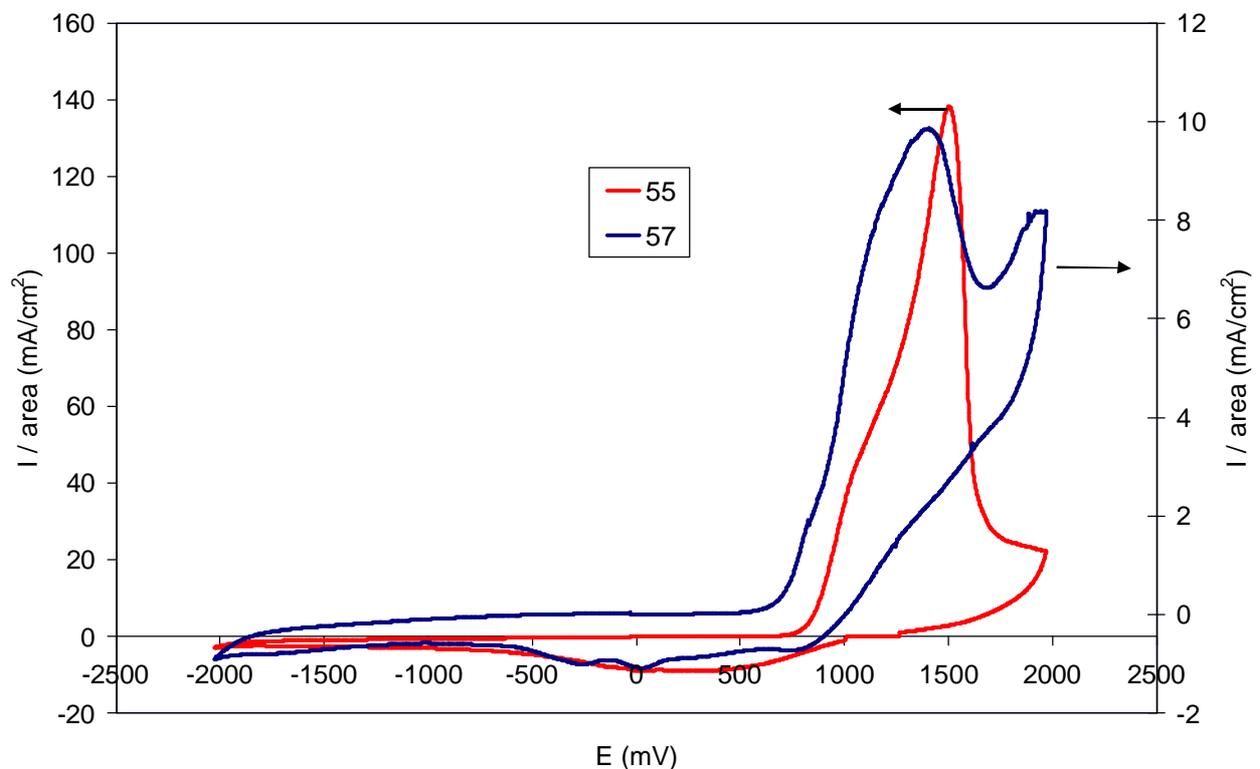


Abbildung 2.51 Cyclovoltammogramme von Filmen der Polymere **55** sowie **57** in Acetonitril und Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt.

Aus dem Potential des Oxidationsbeginns kann mittels der empirischen Gleichung $I_p = (E'_{ox} + 4,4) \text{ eV}$ das Ionisationspotential I_p berechnet werden, wobei E'_{ox} das Potential des Oxidationsbeginns relativ zu einer Ag/AgCl-Referenzelektrode darstellt.⁴⁹ Das aus den Messungen bestimmte Potential E'_{ox} ist 0,84 V für **55** und $E'_{ox} = 0,71 \text{ V}$ für **57**, was zu den Ionisationspotentialen $I_p = 5,3 \text{ eV}$ für **55** und $I_p = 5,2 \text{ eV}$ für **57** führt. Diese Polymere haben folglich hohe HOMO-Niveaus, welche eine effiziente Lochinjektion an einer Indium-Zinn-Oxid-Anode ($\sim 5.0 \text{ eV}$) ermöglichen sollte. Die HOMO-Werte von **55** und **57** liegen somit in einem ähnlichen Bereich wie die bekannter Lochakzeptormaterialien (z.B. MEH-PPV, 5,0 eV) und sind signifikant höher als die von anderen Emittermaterialien, wie z.B. Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)] ($I_p = 5.8 \text{ eV}$)⁴⁹. Diese höheren Werte kann man eindeutig auf den elektronenschiebenden Effekt des Stickstoffatoms zurückführen.

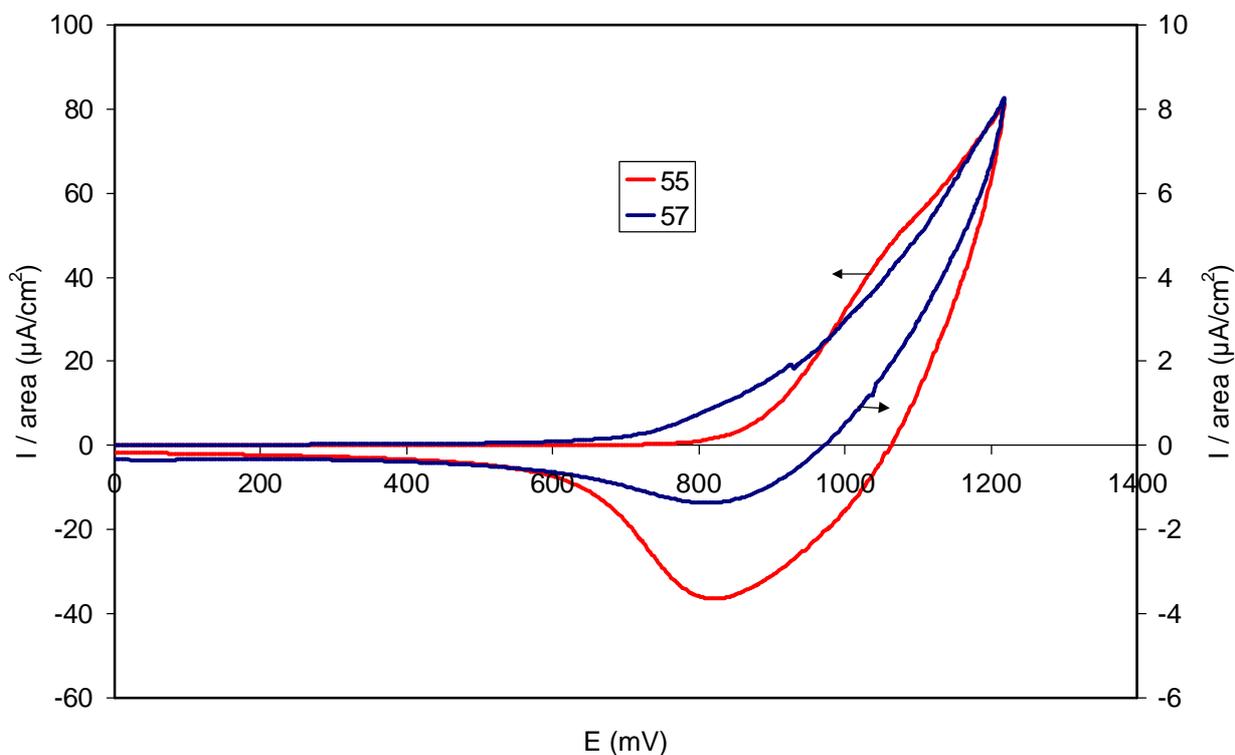


Abbildung 2.52 CV-Messung des ersten Oxidationsstufe der Polymere 55 und 57 als Filme in Acetonitril.

Eine Abschätzung der Elektronenaffinität der Polymere kann man aus der Subtraktion der optischen Bandlücke E_g vom Ionisierungspotential I_p erhalten. Die aus dem Beginn der Absorption berechnete Bandlücke beträgt für **55** $E_g = 2,5 \text{ eV}$ und $E_g = 2,6 \text{ eV}$ für Polymer **57**. Dies führt zu Elektronenaffinitäten von $E_a = 2,8 \text{ eV}$ (**55**) und $E_a = 2,6 \text{ eV}$ (**57**), welche denen von anderen elektronenreichen Polymeren, wie MEH-PPV (2.8 eV), ähneln. Ein Vergleich

mit dem Wert von Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)] ($E_a = 2,8 \text{ eV}$) zeigt, dass durch das Stickstoffatom vor allem das HOMO-Niveau angehoben wird, während das LUMO-Niveau kaum eine Veränderung erfährt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die dargestellten Polycarbazole auf Grund des Stickstoffatoms deutlich elektronenreicher sind, d.h. dass vor allem das HOMO-Niveaus der Polymere im Vergleich zu anderen Emittermaterialien wie Me-LPPP oder Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)] angehoben wurden. Die einseitige Anhebung des HOMO-Levels führt dann auch zu einer Verkleinerung der Bandlücke und somit zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima im Vergleich zu den bekannten LPPP. Deutlich wird dies beim Vergleich von Me-LPPP, das sein Absorptionsmaximum bei 446 nm und sein PL-Maximum bei 460 nm besitzt, mit den verwandten Leiterpolycarbazolen **54** und **55**, welche die Maxima bei $\lambda(\text{Abs.}) \sim 469 \text{ nm}$ und $\lambda(\text{PL}) \sim 473 \text{ nm}$ aufweisen. Dieser Effekt lässt sich aber nur für die Polymere des Me-LPPP-Typs (**58**) feststellen, während für die Polymere des Acen-Typs (Abbildung 2.20) die Aussage nicht so eindeutig ist. So besitzt das Leiterpolycarbazol **57** das Absorptionsmaximum bei 457 nm und das PL-Maximum bei 467 nm, während das analoge Leiterpolymer von Chmil⁵⁰ et al ein hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei $\lambda \sim 437 \text{ nm}$ aber ein bathochrom verschobenes PL-Maximum bei $\lambda \sim 484 \text{ nm}$ aufweist. Der signifikanteste Unterschied zwischen den bereits bekannten LPPP und den neu dargestellten Leiterpolycarbazolen ist aber die sehr schlechte Löslichkeit der Leiterpolymere auf der Basis von Carbazol. Da die schlechte Löslichkeit der Leiterpolycarbazole im Gegensatz zu den gut löslichen Leiter-poly(*para*-phenylenen) steht, wurde versucht, dieses Problem als erstes anhand eines Poly-2,7-carbazol zu lösen und dann die dabei gewonnenen Erkenntnisse auf die Leiterpolycarbazole zu übertragen.

2.3.3 Verbesserung der Löslichkeit von Polycarbazolen

Die fehlende Löslichkeit aller Leiterpolycarbazole konnte nur auf die schlechte löslichkeitsfördernde Wirkung der Alkylketten an den Carbazoleinheiten zurückzuführen sein. So zeigen zum einen die Leiter-poly(*para*-phenylene) ein gegensätzliches Verhalten mit einer guten Löslichkeit, und zum anderen weist das zu Testzwecken dargestellte Poly-2,7-(3,7-dimethyloctylcarbazol) (**60**) auch kaum Löslichkeit auf (Abbildung 2.53). Von diesem Polymer **60** sind z.B. nur Oligomere mit wenigen Wiederholungseinheiten löslich. Eine Erklärung dieses zu den Polyfluorenen verschiedenen Lösungsverhalten kann die

unterschiedliche Anordnung der löslichkeitsfördernden Alkylketten in PPP-Derivaten und in Polycarbazolen sein.

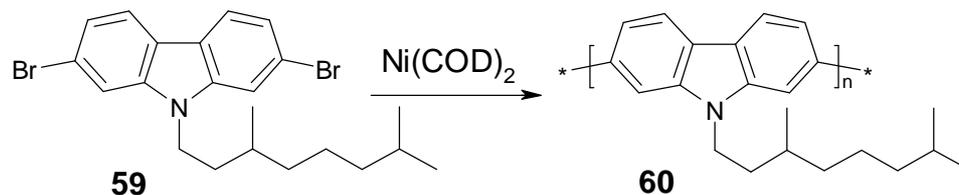


Abbildung 2.53 Darstellung von Poly-2,7-(3,7-dimethyloctylcarbazol).

Im Gegensatz zu Polymeren basierend auf 9,9-Alkylfluorenen besitzen Polymere von 9-Alkylcarbazolen nur einen löslichkeitsfördernden Alkylsubstituenten. Das erste Kohlenstoffatom des Alkylsubstituenten (in α -Position zum Stickstoff) befindet sich zudem bedingt durch den sp^2 -Stickstoff in der selben Ebene wie das planare Carbazolmolekül, wie die Kristallstruktur⁵¹ von 9-Ethylcarbazol zeigt. Im Gegensatz dazu stehen die Alkylsubstituenten in 9,9-Dialkylfluorenen⁵² von dem sp^3 -Kohlenstoff (Tetraeder) an der 9-Position aus der Ebene des planaren Fluorenmoleküls heraus (Abbildung 2.54). Dies unterbindet eine zu starke attraktive π - π -Wechselwirkung zwischen den Polyfluorenketten, während in Polycarbazolen die π - π -Wechselwirkung der Polymerhauptkette durch den Alkylsubstituenten nicht verhindert werden kann.

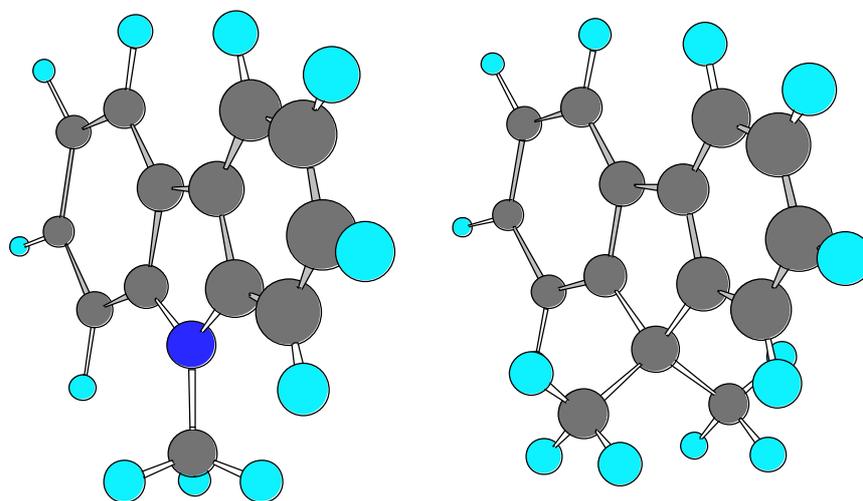


Abbildung 2.54 Ball-Stab-Modelle von 9-Methylcarbazol (links) und 9,9-Dimethylfluoren (rechts) (Die Kohlenstoffatome sind grau, die Wasserstoffatome hellblau und das Stickstoffatom dunkelblau dargestellt.).

Als Problemlösung bietet sich zur Verbesserung der Löslichkeit somit die Einführung von sterisch anspruchsvollen bzw. beim Lösen entropiesteigernden Substituenten an der 9-

Position des Carbazolmoleküls an. In Molekülen mit großem π -Systemen, wie z.B. HBC-Derivaten, wird seit kurzem die sterisch anspruchsvolle 2-Decyltetradecyl-Kette⁵³ zur Löslichkeitssteigerung eingesetzt. Die Verwendung dieser Alkylkette in HBC-Derivaten führt zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit der oftmals unlöslichen HBC-Scheiben. Zur Erhöhung der Löslichkeit von Polycarbazolen wurde deshalb versucht, diese 2-Decyltetradecylseitenkette als Substituent auch in 2,7-Dibromcarbazol einzuführen. Die Alkylierung mit 2-Decyltetradecylbromid (**61**) und NaH verlief in sehr guter Ausbeute (88 %) und das Monomer N-(2-decyl-tetradecyl)-2,7-dibromcarbazol (**62**) konnte als farbloser Feststoff erhalten werden (Abbildung 2.55).

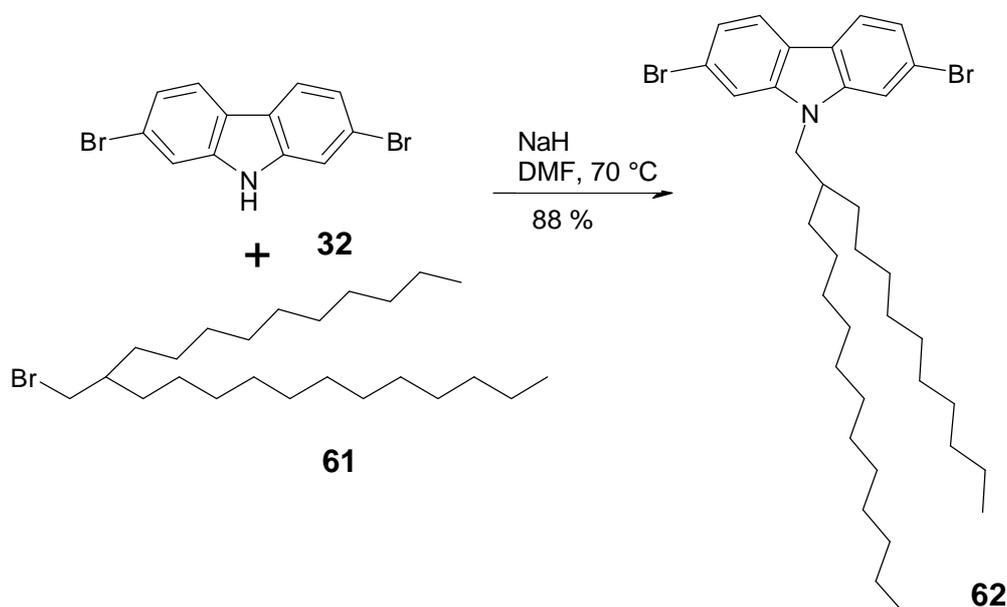


Abbildung 2.55 Darstellung von N-(2-decyl-tetradecyl)-2,7-dibromcarbazol (**62**).

Die anschließende Yamamoto-Polykondensation mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und unter Zusatz von Brombenzol zur Entfernung der Bromfunktionen an den Kettenenden (Abbildung 2.56) ergab ein Polymer (**61**) mit einem Molekulargewicht von $M_n = 3,91 \cdot 10^4$ g/mol sowie $M_w = 7,55 \cdot 10^4$ g/mol (PS-Kalibrierung). Das Poly-2,7-(9-(2-decyltetradecyl)carbazol) (**61**) ist vollständig in organischen Lösungsmitteln wie THF oder Chloroform löslich und weist eine hohe thermische Stabilität bis 270 °C sowie in der DSC-Messung einen Phasenübergang (Schmelzpunkt) bei 232 °C auf. Poly-2,7-carbazole mit kurzen Alkylketten wie z.B. **60** zeigen keinen Schmelzpunkt, einzig für Poly-2,7-(9-octadecylcarbazol) ist ein Schmelzpunkt bei 108 °C bekannt.⁵⁴ Dieser Schmelzpunkt wird der Kristallisation der Alkylketten zugeschrieben, was auch für **63** zutreffen kann.

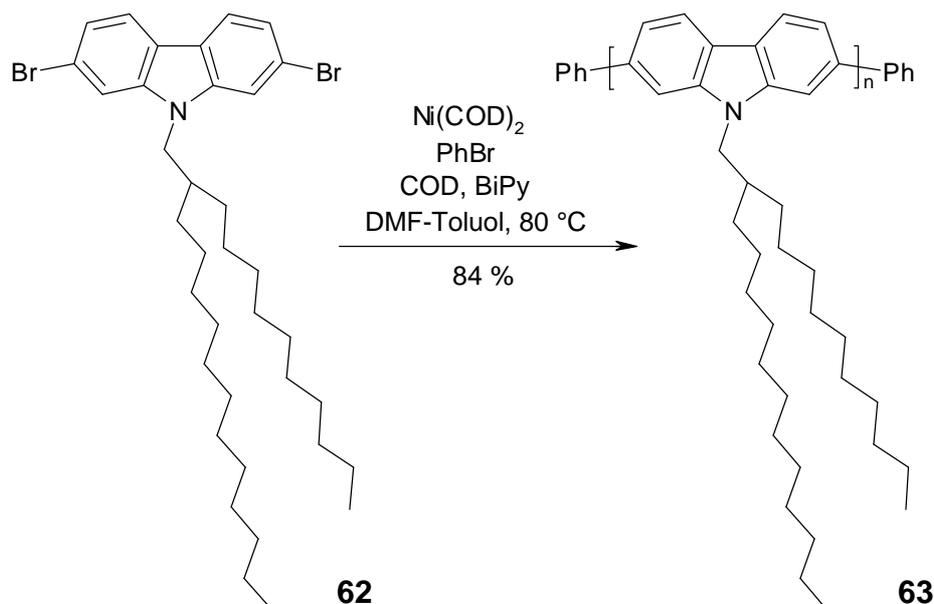


Abbildung 2.56 Yamamoto-Polykondensation zur Darstellung von Poly-2,7-(2-decyltetradecylcarbazol) (63).

Das Polycarbazol **63** sollte als Poly(*para*-phenylen) bzw. als Stufenleiter-poly(*para*-phenylen) ein guter blauer Emitter sein. Zusätzlich wäre zu erwarten, dass die für Polyfluorene typische Ketobande⁵⁵⁻⁵⁷ bei 530 nm fehlt, da die 9-Position des Carbazols (ein Stickstoffatom) keine Ketogruppe durch Oxidation ausbilden kann. Dies und der elektronenreichere Charakter lassen Polycarbazole gegenüber Polyfluorenen als blaue Emittermaterialien überlegen erscheinen. Zur Verifizierung des optischen Verhaltens wurden umfangreiche Untersuchungen an **63** vorgenommen, die in den nächsten Kapiteln vorgestellt werden.

2.3.3.1 Untersuchung der Optischen Eigenschaften

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften von **63** wurden mittels UV/VIS- und PL-Spektrometrie in THF-Lösung (1 mg / 50 mL) durchgeführt (Abbildung 2.57). Das Maximum der Absorption befindet sich bei 393 nm, während das Fluoreszenzmaximum bei 421 nm auftritt (Seitenbande 445 nm). Die Form der Spektren und die Lage der Maxima entsprechen denen von Poly-2,7-(9,9-dioctylfluoren) ($\lambda(\text{Abs})^{\text{max}} = 380\text{ nm}$, $\lambda(\text{PL})^{\text{max}} = 425\text{ nm}$).

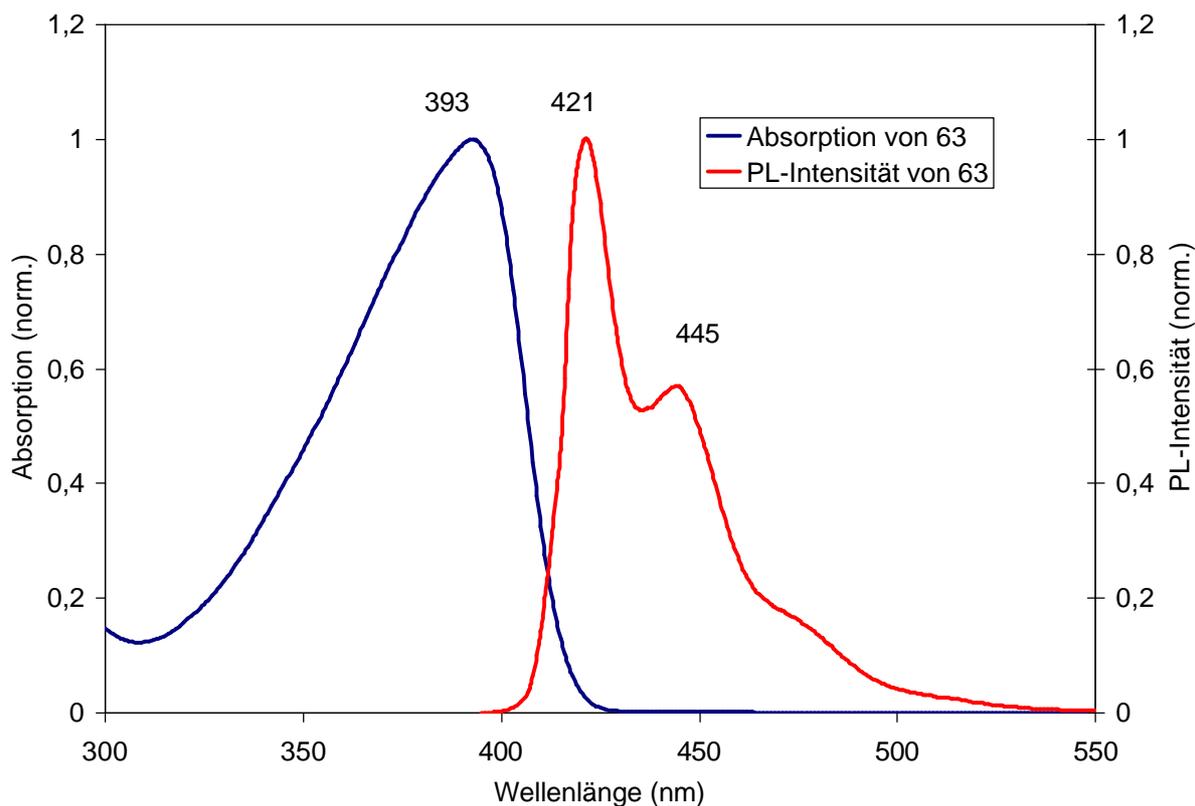


Abbildung 2.57 Absorptions- und PL-Spektrum von **63** in THF.

Dies und die Tatsache, dass Poly-3,6-carbazole ein Absorptionsmaximum¹¹ von 308 nm und somit eine wesentlich kürzere Konjugationslänge besitzen, weist die Poly-2,7-carbazole als Vertreter der Poly(*para*-phenylene) aus. Poly-2,7-carbazol ist folglich ein zu Polyfluorenen analoges Polymer mit blauer Emission. Zur Bestimmung des optischen Verhaltens von **63** im Festkörper wurden im Arbeitskreis Bubeck des MPIP umfangreiche Untersuchungen zum Photo-Abbau von Filmen des Polycarbazols vorgenommen, die Ergebnisse werden im nachfolgenden Abschnitt gesondert dargestellt.

2.3.3.1.1 Stabilitätsuntersuchungen an Filmen von Poly-2,7-(2-decyltetradecylcarbazol)

Um die Photostabilität von **63** sowie die Stabilität des Polymers gegenüber Sauerstoff zu untersuchen, wurden aufgeschleuderte Filme von **63** unter verschiedenen Bedingungen bestrahlt und der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzemission bestimmt. Die Bestrahlung der in einer Glovebox aufgeschleuderten Filme erfolgte mit einer Xenonlampe durch einen UG5-

Filter (transparent für UV-Strahlung zwischen 300 und 400 nm) und einen B1K1-Filter zum Schutz gegen Wärmestrahlung. In allen Experimenten betrug die Bestrahlungsintensität ca. 30 mW/cm².

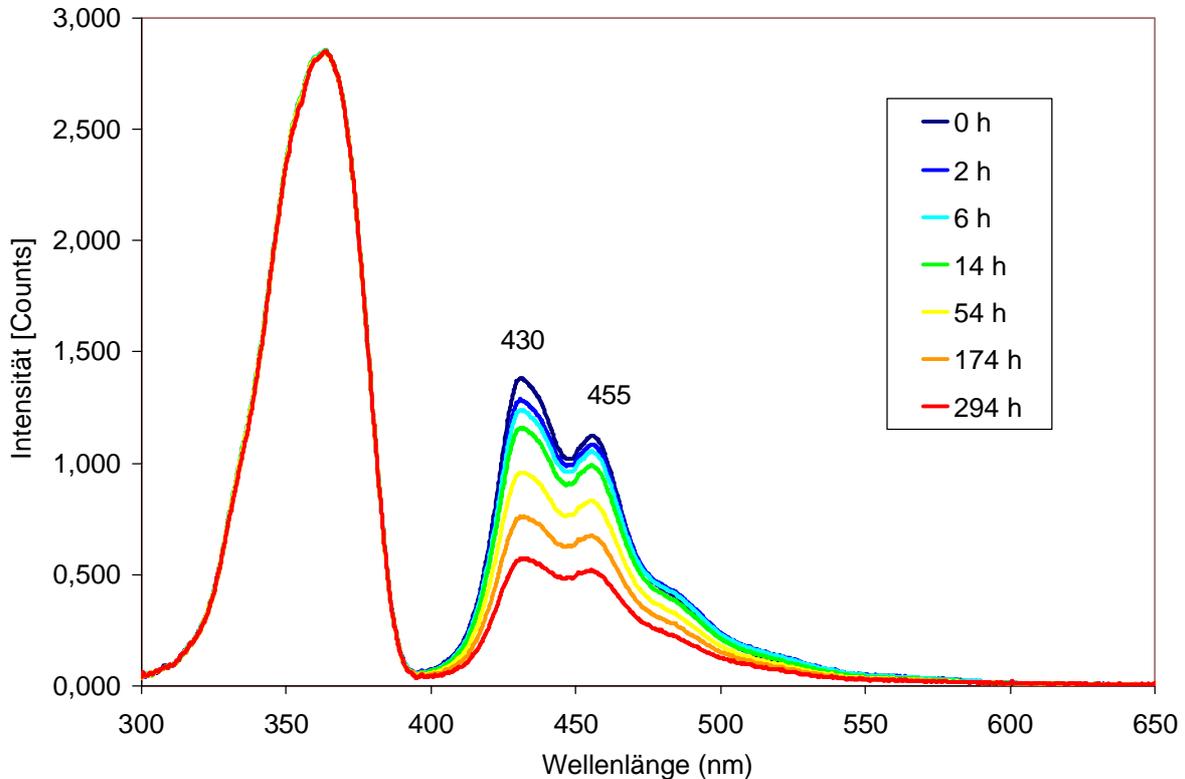


Abbildung 2.58 Zeitliche Veränderung des PL-Spektrums eines Films von 63 unter Bestrahlung in der Glovebox. Die Bande zwischen 300 und 400 nm ist das Bestrahlungsspektrum (Intensität ca. 30 mW/cm²).

Bei dem ersten Experiment zur Untersuchung der Stabilität wurde in der Glovebox (Sauerstoff- und Wassergehalt ca. 1 ppm) ein Film über insgesamt 294 Stunden bestrahlt und der Verlauf der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. In Abbildung 2.58 sind aber aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Teil der Messreihen wiedergegeben. Die Bande zwischen 300 und 400 nm stellt das Bestrahlungsspektrum des Polymerfilms dar, während die Banden zwischen 400 und 550 nm die Spektren des Polycarbazolfilms abbilden. Das Filmspektrum zu Beginn der Messreihe ist im Vergleich zum Spektrum in Lösung leicht bathochrom verschoben, so treten das Fluoreszenzmaximum bei 430 nm und die Seitenbande bei 455 nm auf. Man kann weiter deutlich erkennen, dass die Fluoreszenzintensität mit der Zeit stark abnimmt, ohne dass es zur merklichen Ausbildung neuer niederenergetischer Banden kommt. Die Emissionsfarbe des Festkörperspektrums ist somit, anders als bei einigen Polyfluorenen, während der gesamten Messzeit von fast 300 Stunden stabil.

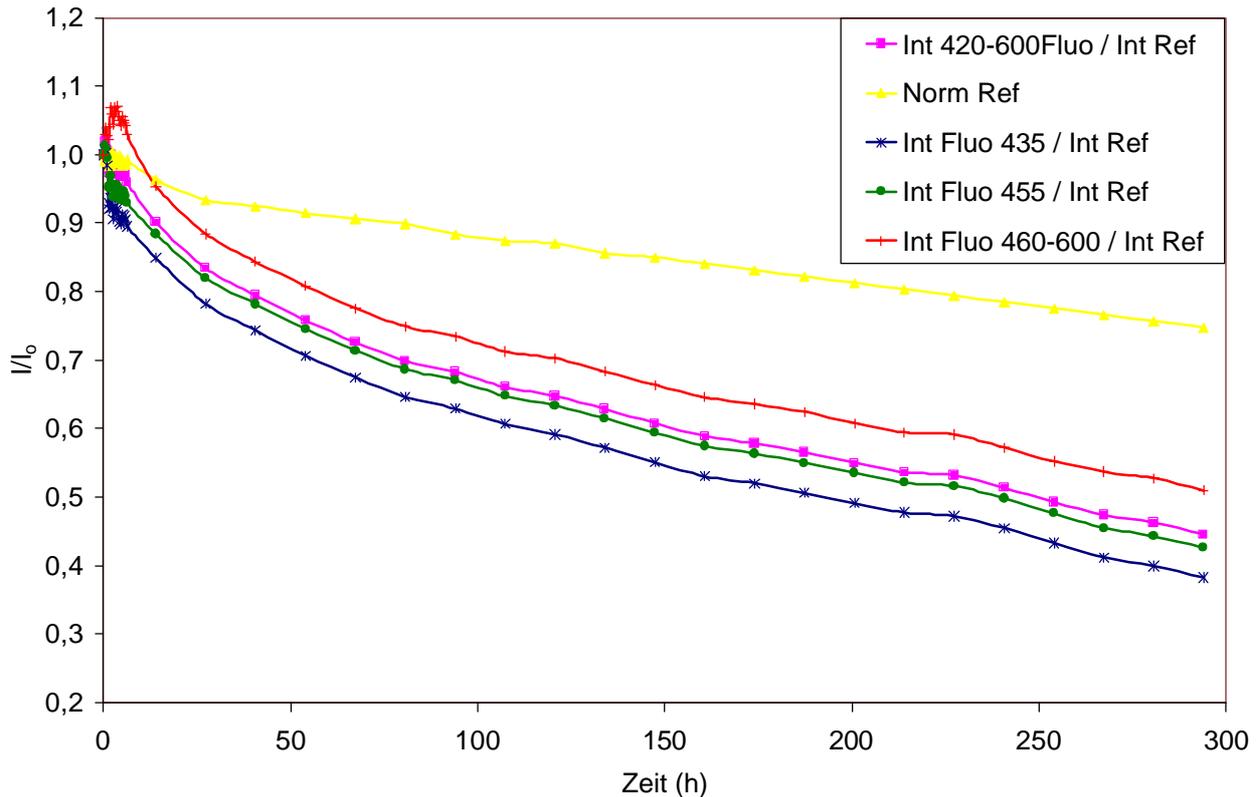


Abbildung 2.59 Zeitliche Veränderung der relativen Fluoreszenzintensität I/I_0 bei Bestrahlung unter Gloveboxbedingungen. Die gelbe Kurve (Norm. Ref.) gibt die normalisierte Intensität des Bestrahlungsspektrums wieder, während die anderen Kurven den zeitlichen Verlauf der integrierten PL-Intensität in den Spektralbereichen 420 – 600 nm, 435 nm, 455 nm und 460 – 600 nm abbilden. Die integrierten PL-Intensitäten sind auf das Bestrahlungsspektrum normiert (Alle Daten beziehen sich auf die Spektren von Abbildung 2.58).

Wenn man die Spektren hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der einzelnen spektralen Bereiche auswertet, erhält man das Ergebnis, dass nicht alle Banden gleich schnell an Intensität verlieren (Abbildung 2.59). Die Hauptbande bei 430 – 435 nm baut etwas schneller an Intensität ab als die niederenergetischen Schwingungsbanden (bei 455 nm sowie der Bereich zwischen 460 und 600 nm). Der Bereich zwischen 460 und 600 nm gewinnt zu Beginn der Messung etwas an Intensität, was bei Polyfluoren ebenfalls auftritt und als Aufbau der Ketobande interpretiert wird. Dies sollte aber für die Polycarbazole nicht möglich sein, weshalb zur Klärung des Oxidationsverhaltens des Polymers ein Film unter Sauerstoff vermessen wurde.

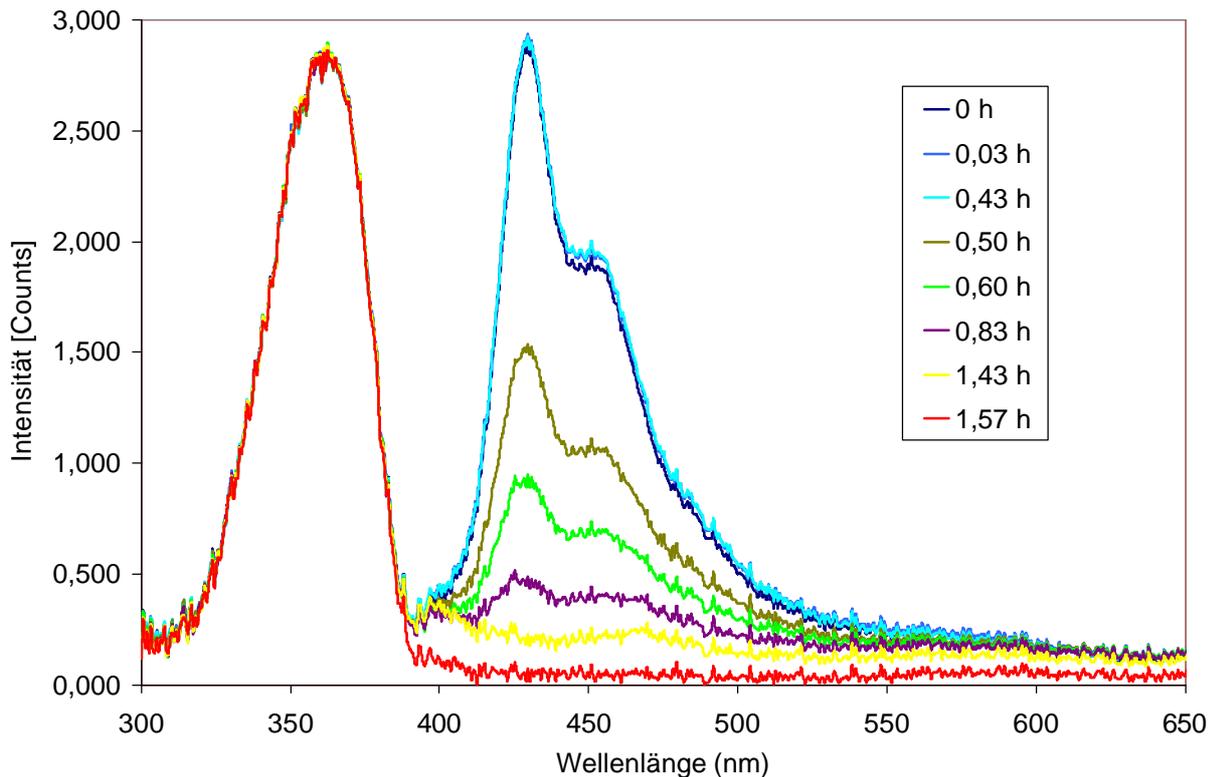


Abbildung 2.60 Zeitliche Veränderung des PL-Spektrum eines Films von 63 unter Bestrahlung in einer sauerstoffreichen Atmosphäre (ca. 17 % Sauerstoffkonzentration). Die Messung startet bei $t = 0$ h unter Inertgas, während der Sauerstoff bei $t = 0,47$ h zugegeben wurde. Die Bande zwischen 300 und 400 nm ist das Bestrahlungsspektrum. (Der Polymerfilm ist wesentlich dünner als der in Abbildung 2.58 benutzte, weshalb die Spektrenformen leicht unterschiedlich sind.)

In Abbildung 2.60 sind die zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommenen PL-Spektren eines Polycarbazolfilms unter sauerstoffreicher Atmosphäre (Sauerstoffkonzentration ca. 17 %) zu sehen. Das an einem neuen Film durchgeführte Experiment zeigt eine sehr schnelle Abnahme der Fluoreszenzintensität, so ist schon nach weniger als zwei Stunden praktisch keine Fluoreszenz mehr messbar. Genauso wie unter Glovebox-Bedingungen kommt es auch unter Sauerstoff nicht zur sichtlichen Ausbildung einer zusätzlichen niederenergetischen (Keto)Bande.

Die zeitliche Veränderung der unterschiedlichen spektralen Bereiche des PL-Spektrums ist in Abbildung 2.61 aufgetragen. Zu Beginn der Messung unter Inertgas ist die Intensität annähernd konstant, während direkt nach der Zugabe von Sauerstoff bei $t = 0,47$ h der schnelle Abbau der Intensität beginnt. Auch bei dieser Messung nimmt die PL-Intensität der Hauptbande wesentlich schneller ab als die der langwelligeren Vibrationsseitenbanden. Der schnellere Abbau der blauen Fluoreszenz gegenüber der Photolumineszenz im grünen Bereich führt somit zu einer Grünverschiebung der Emission, ohne dass es zur Ausbildung einer

neuen Bande kommt. Vergleichende Messungen an Polyfluorenen⁵⁸ zeigen ein ganz ähnliches Verhalten bei Bestrahlung unter Inertgas und Sauerstoff, was den Schluss zulässt, dass es keine gravierenden Stabilitätsunterschiede zwischen Poly-2,7-carbazolen und Polyfluorenen gibt. Allerdings unterscheidet sich die Stabilität von Polyfluorenen stark bei einzelnen Proben, d.h. abhängig von der Vollständigkeit der Alkylierung in der 9-Position kommt es zu einer unterschiedlich starken Ausbildung einer Ketobande bei 530 nm.

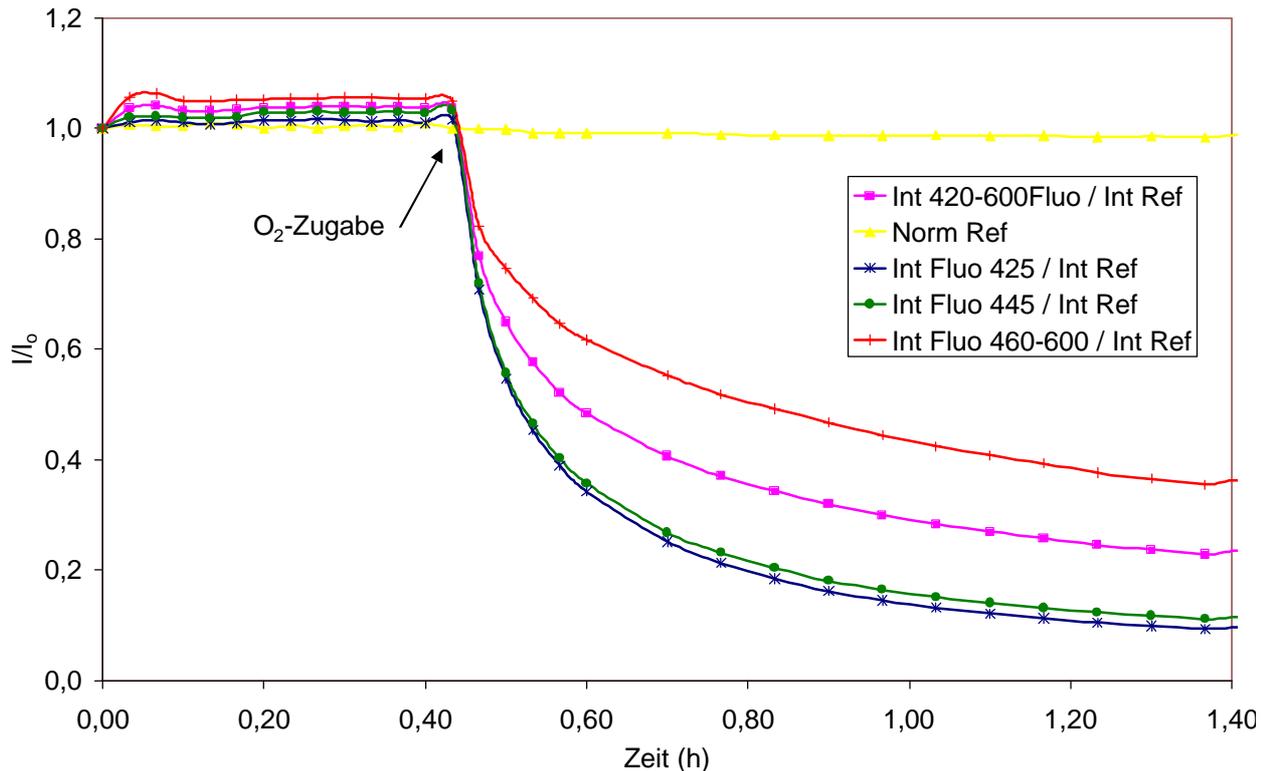


Abbildung 2.61 Zeitlicher Verlauf der relativen Fluoreszenzintensität I/I_0 unter Bestrahlung nach Sauerstoffzugabe. Die gelbe Kurve (Norm. Ref.) gibt die normalisierte Intensität des Bestrahlungsspektrums wieder, während die anderen Kurven den zeitlichen Verlauf der integrierten PL-Intensität in den Spektralbereichen 420 – 600 nm, 425 nm, 455 nm und 460 – 600 nm abbilden. Die integrierten PL-Intensitäten sind auf das Bestrahlungsspektrum normiert (Alle Daten beziehen sich auf die Spektren von **Abbildung 2.60**).

Bei Polyfluorenen wird weiter beobachtet, dass unter Inertgas bei hoher Feuchte eine neue Bande bei 480 nm auftritt. Das gleiche Verhalten kann auch bei dem Polycarbazol gesehen werden, wenn eine Probe für 60 h unter Wasserdampf gesättigtem Inertgas (Wasserkonzentration ca. 3000 ppm) bestrahlt wird. Wie in **Abbildung 2.62** sichtbar wird, verliert die Hauptbande bei 430 nm deutlich an Intensität, während die Bande zwischen 480 und 500 nm an Intensität gewinnt. Der Abbau der Bande bei 430 nm verläuft unter hoher

Feuchte wesentlich schneller als bei geringer Feuchte, allerdings bleibt die integrierte Gesamtfluoreszenz fast konstant (siehe Abbildung 2.63). Es erfolgt somit vor allem eine Verschiebung der Fluoreszenzintensität vom blauen in den grün-gelben Bereich des Spektrums.

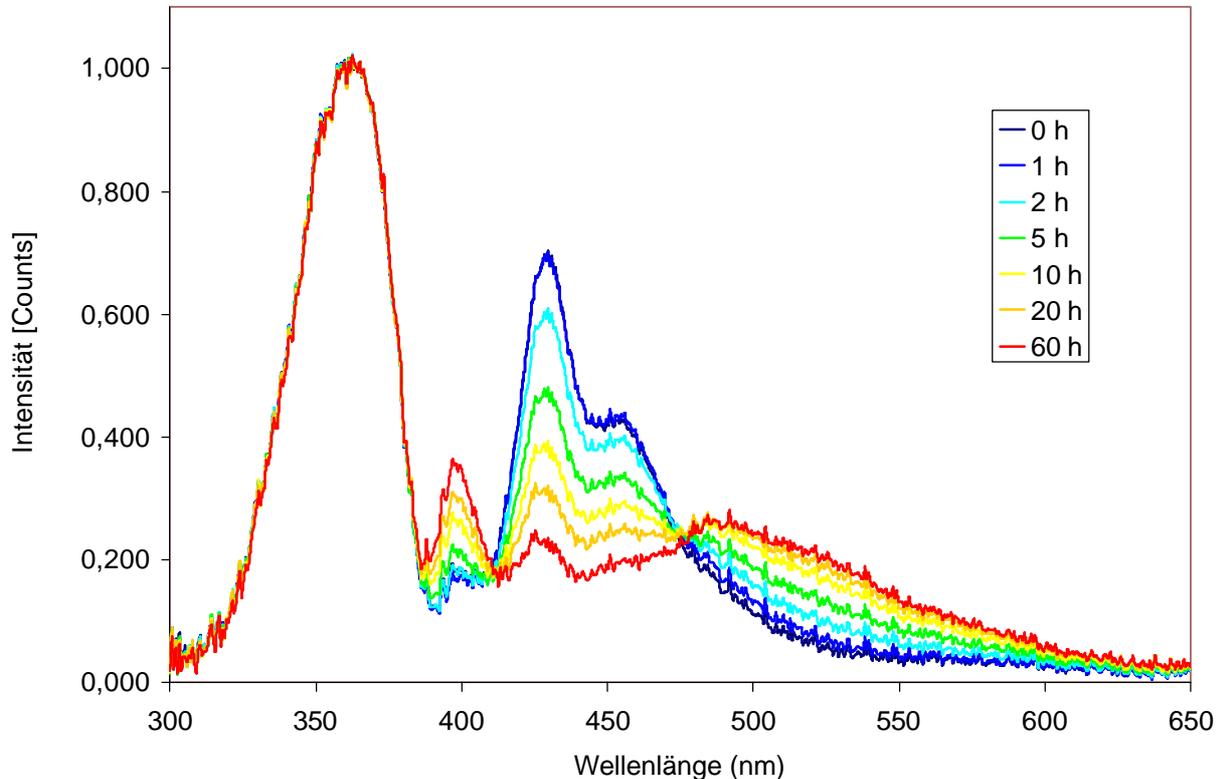


Abbildung 2.62 Zeitliche Veränderung des PL-Spektrums eines Films von 63 unter Bestrahlung in einer mit Wasser gesättigten Atmosphäre (ca. 3000 ppm Wasserkonzentration in einer Stickstoffatmosphäre). Bei der Bande zwischen 300 und 400 nm handelt es sich um das Bestrahlungsspektrum und die Bande bei 400 nm ist Streulicht vom Polymerfilm.

Deutlich wird dieses Verhalten, wenn man die einzelnen spektralen Bereiche des PL-Spektrums separat auswertet (Abbildung 2.63). Nach 20 Stunden hat die blaue PL-Bande bei 430 nm bereits mehr als die Hälfte der Intensität verloren, gleichzeitig steigt aber die Intensität im Bereich zwischen 480 und 500 nm auf den doppelten Wert an. Integriert man über das ganze PL-Spektrum, sieht man, dass die Gesamtintensität der Fluoreszenz nur geringfügig mit der Zeit abnimmt. Der Grund für die Verschiebung der PL-Emission könnte in der Veränderung der Morphologie des Films (unter Feuchte) liegen, welche in einer verstärkten Aggregation resultiert. Der Polycarbazolfilm beginnt im Verlauf der Messung so stark Licht zu streuen, dass trotz des eingebauten Streulichtfilters (Kantenfilter GG400) die langwellige Flanke des Streulichtes bei 400 nm sichtbar wird. Diese starke Lichtstreuung tritt

ebenfalls bei Filmen von Polyfluorenen auf, die unter den gleichen Bedingungen bestrahlt wurden. AFM- und SEM-Messungen zeigen bei den Polyfluorenenfilmen bläschenartige Strukturen von ca. 1 μm Durchmesser, die für die stärkere Lichtstreuung sorgen. Über die Art und Bildung der bläschenartigen Strukturen auf den Polyfluorenenfilmen gibt es noch keine Aussagen, es handelt sich aber nicht um Wassertröpfchen.

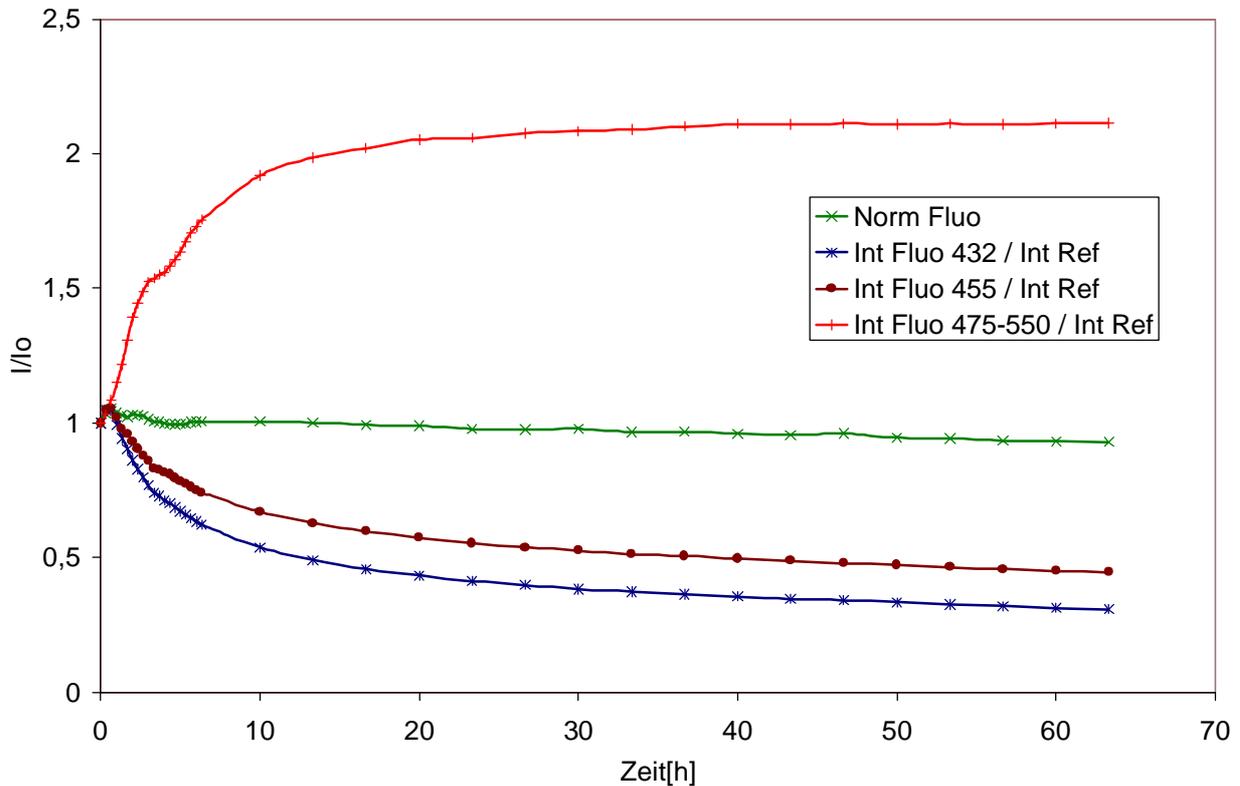


Abbildung 2.63 Zeitlicher Verlauf der relativen Fluoreszenzintensität I/I_0 unter Bestrahlung nach Sauerstoffzugabe. Die grüne Kurve (Norm. Fluo.) gibt die normalisierte Intensität des gesamten PL-Spektrums wieder, während die anderen Kurven den zeitlichen Verlauf der integrierten PL-Intensität in den Spektralbereichen 432 nm, 455 nm und 475 – 550 nm abbilden (Alle Daten beziehen sich auf die Spektren von Abbildung 2.62).

Diese Untersuchungen zur Photostabilität von Poly-2,7-(2-decyltetradecylcarbazol) (**63**) zeigen, dass im Vergleich zu dem bekannten blauen Emittermaterialien auf der Basis von Polyfluorenen keine großen Stabilitätsunterschiede bestehen. Die blaue PL-Emission des Polycarbazols baut unter den getesteten Bedingungen (Inertgas, hohe Sauerstoff- oder Wasserkonzentration) in dem gleichem Maß ab wie die Photolumineszenz von Polyfluorenen. Im Gegensatz zu Polyfluorenen wird aber kein Auftreten einer Ketobande bei 530 nm beobachtet, was auf Grund der Carbazolstruktur auch erwartet wurde. Trotzdem kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsfarbe, da die Banden bei größeren Wellenlängen (460 – 600 nm) langsamer an Intensität verlieren als die blaue Hauptbande bei

435 nm. Eine mögliche Ursache könnte in dem Auftreten von Aggregations- oder Excimerenbanden liegen, die mit der Zeit zusätzlich zu den langwelligen Emissionsbanden des eigentlichen Chromophors erscheinen. Das Spektrum setzt sich somit nach einiger Zeit aus der Überlagerung der abnehmenden blauen Emission und der leicht zunehmenden langwelligen Emission der Aggregate bzw. Excimere zusammen, wodurch eine geringfügige bathochrome Verschiebung der Emissionsfarbe verursacht wird. Ein von Polyfluorenen wenig abweichendes optisches Verhalten war für die Polycarbazole angenommen worden. Die Vorteile von Polycarbazolen sollten, bedingt durch den elektronenreichen Charakter, bei den elektronischen Eigenschaften auftreten, welche im Abschnitt 2.3.3.2 diskutiert werden.

2.3.3.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Poly-2,7-(2-decyltetradecylcarbazol)

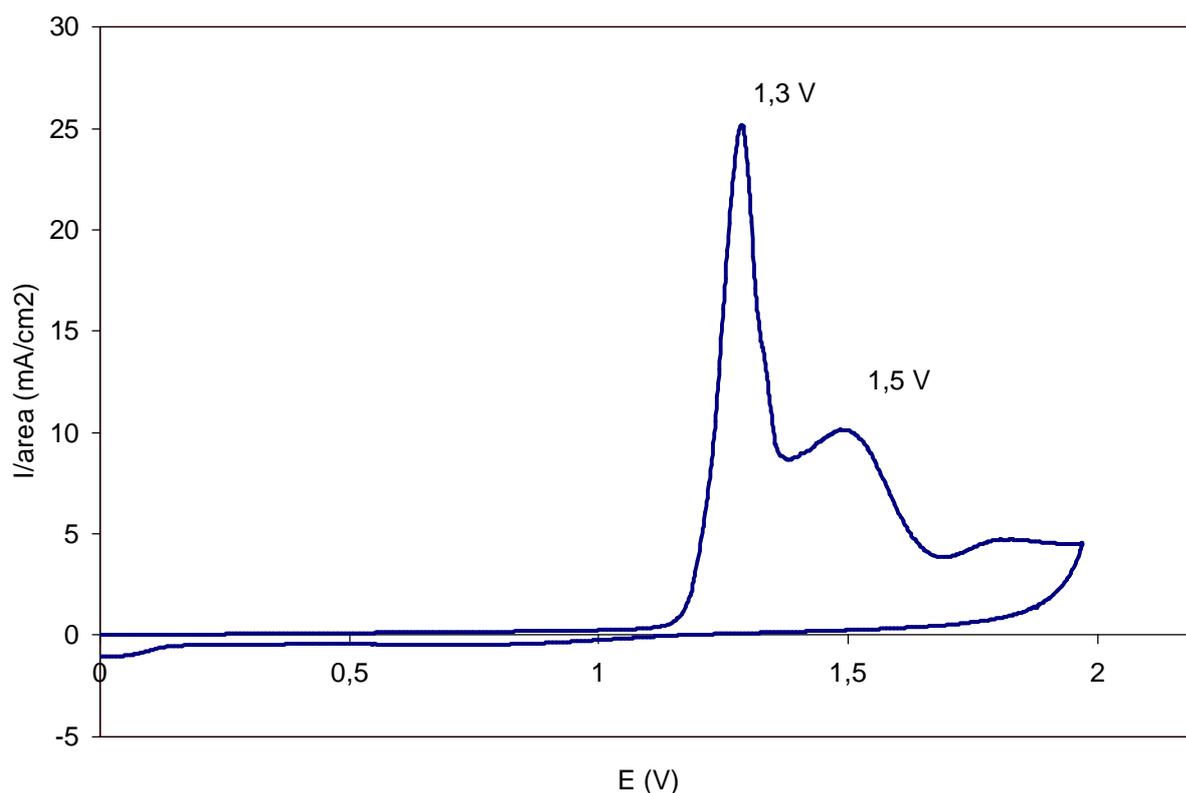


Abbildung 2.64 Cyclovoltammogramm eines Films von Polymer **63** in Acetonitril.

Poly-2,7-(2-decyltetradecylcarbazol) (**63**) sollte im Vergleich zu Polyfluorenen elektronenreicher und somit leichter oxidierbar sein. Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurde das Polymer **63** als Film auf einer Platinelektrode durch Auftropfen aufgetragen und dann einer cyclovoltametrischen Messung unterzogen. Die Messung

erfolgte in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt gegen eine Ag/Ag^+ -Referenzelektrode und mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec.

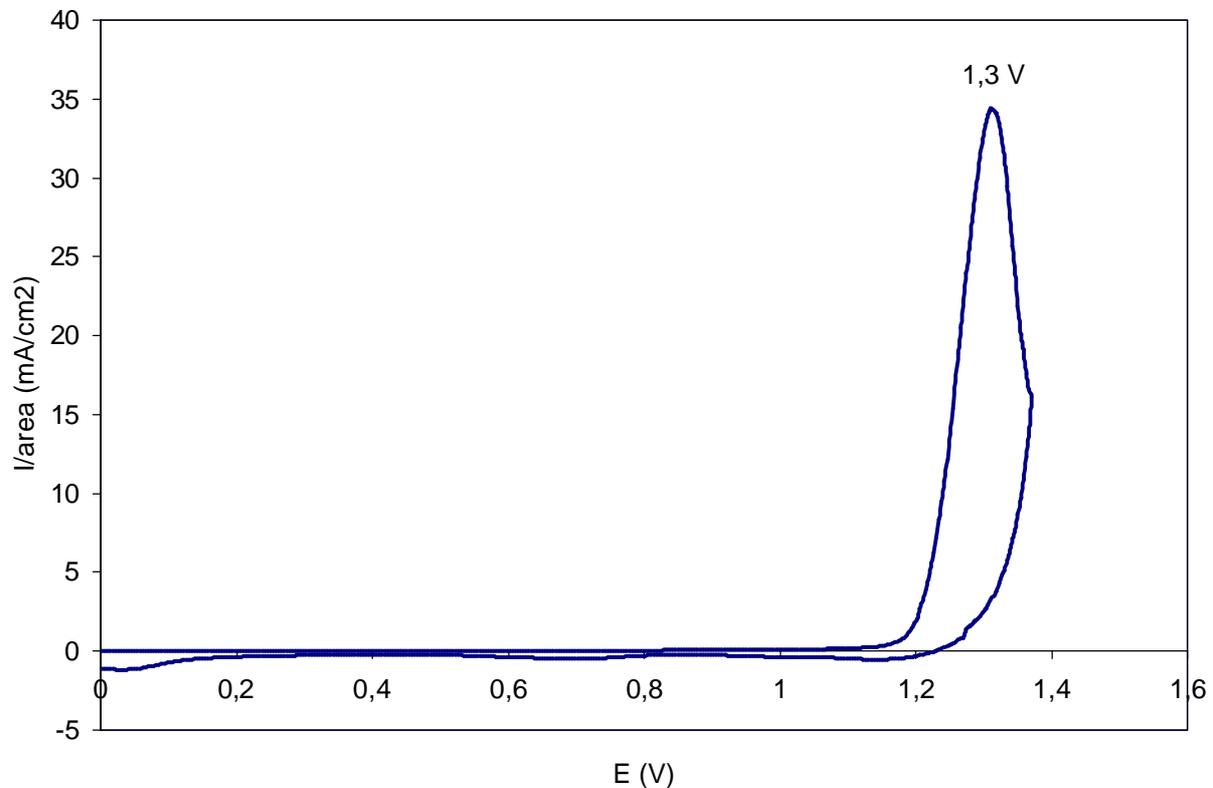


Abbildung 2.65 Cyclovoltammogramm eines Films von Polymer 63 zwischen 0 und 1,4 V in Acetonitril.

Wie in Abbildung 2.64 gezeigt, treten in der CV-Messung zwischen 0 und + 2 V mehrere irreversible Oxidationen auf, wobei sich die Maxima bei 1,3 V und 1,5 V befinden. Wird das angelegte Potential nur bis 1,4 V erhöht (Abbildung 2.65), wird deutlich, dass schon die erste Oxidation bei 1,3 V irreversibel ist. Aus dem Potential des Oxidationsansatzes dieser ersten Oxidation lässt sich eine Abschätzung für das Ionisationspotential I_p des Polycarbazols gewinnen. Der graphisch gewonnene Wert für den Beginn der Oxidation beträgt 1,2 V, was mit Hilfe der empirischen Gleichung $I_p = (E'_{ox} + 4,4)$ eV ein Ionisationspotential von $\sim 5,6$ eV ergibt. Dies ist im Vergleich zu Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)] ($I_p = 5,8$ eV)⁴⁹ ein leicht niedrigeres Potential und auf die elektronenschiebende Wirkung des Stickstoffatoms im Carbazol zurückzuführen. Unter Verwendung der optischen Bandlücke E_g von ca. 3 eV kann aus der Differenz des Ionisationspotential I_p und der Bandlücke E_g die Elektronenaffinität E_a des Polymers gewonnen werden. Die Elektronenaffinität E_a beträgt somit 2,6 eV und ist auch geringfügig niedriger als die von Polyfluoren mit 2,8 eV. Die CV-Messungen bestätigen somit die Annahme, dass Polycarbazol ein elektronenreicheres Polymer als das verwandte

Polyfluoren ist, was auf eine bessere Lochleitfähigkeit schließen lässt. Zudem ist mit dem HOMO von 5,6 eV der Abstand zur Austrittsarbeit der ITO-Anode (4,8 – 5,0 eV) kleiner als bei Polyfluorenen, wodurch eine Verbesserung der Lochinjektion im Vergleich zu Polyfluorenen möglich wird.

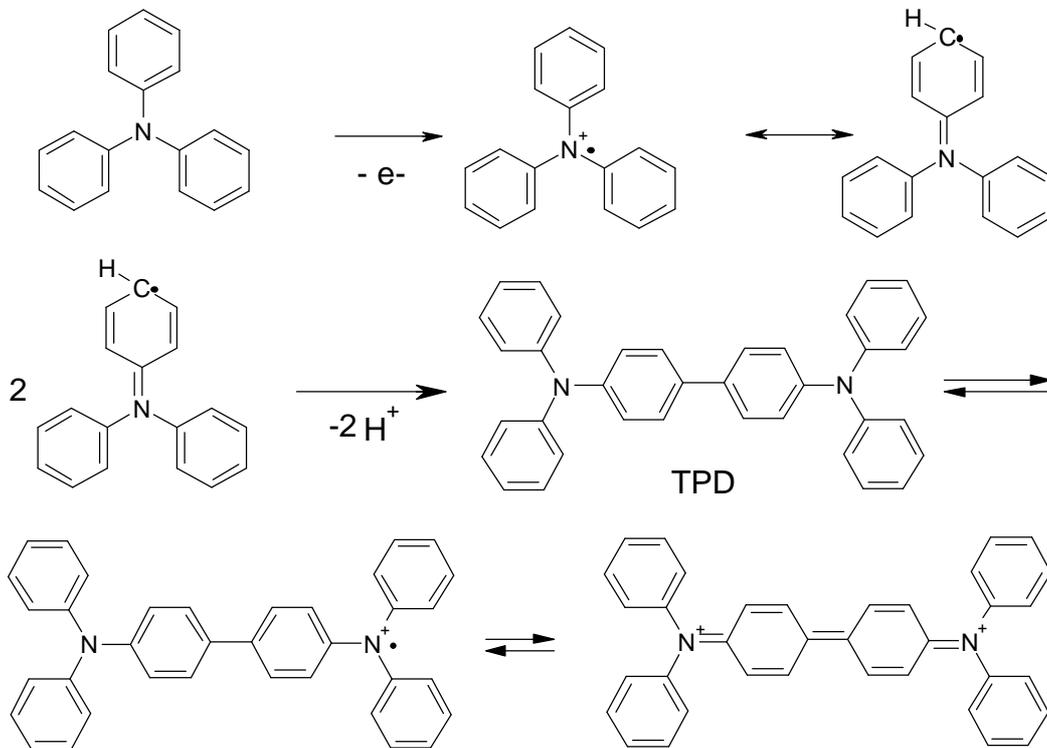


Abbildung 2.66 Oxidation von Triphenylamin und anschließende Dimerisierung zu Triphenyldiamin (TPD). TPD dimerisiert durch Oxidation nicht, sondern bildet eine stabile chinoide Form aus.⁵⁹

Das Cyclovoltammogramm in Abbildung 2.65 zeigt eindeutig ein irreversibles Verhalten von **63** während der Oxidation. Die Irreversibilität der Oxidationskurve erscheint nicht vorteilhaft für ein Lochtransportmaterial, da dieses Material für den Transport von positiven Ladungen verantwortlich sein und nicht in Folge dieser Ladungen irreversible elektrochemische Reaktion durchführen soll. Im Gegensatz zu den 2,7-verküpften Polycarbazolen bzw. Oligocarbazolen zeigen die 3,6-verknüpften Carbazole ein reversibles Oxidationsverhalten. Mehrere Autoren^{4,23,32,60}, die sich mit 3,6- und 2,7-verknüpften Carbazolpolymeren und -oligomeren beschäftigen, schreiben das irreversible Verhalten von 2,7-verküpften Carbazolen einer Dimerisierung über die reaktiven 3-Position (oder 6-Position) zweier Carbazoleinheiten zu. Diese Bildung von Dimeren⁵⁹ durch Oxidation ist für Triphenylamine bekannt (Abbildung 2.66) und sollte folglich auch für Carbazole auftreten. Durch Oxidation bildet Triphenylamin ein instabiles Monokation, welches sehr schnell unter

Abspaltung von zwei Protonen zum Dimer Triphenyldiamin (TPD) reagiert. Dieses TPD kann dann bei niedrigerem Potential als Triphenylamin oxidiert werden und bildet in zwei diskreten Schritten das stabile chinoide TPD^{2+} aus, welches nicht weiter dimerisiert.

In der Tat sehen einige Autoren^{32,60} bei Poly-2,7-carbazolen nach einer anfänglichen irreversiblen Oxidation das langsame Auftreten eines reversiblen Oxidationsverhaltens. Die anfängliche irreversible Oxidation wird als Dimerisierung zweier Polymerketten (bevorzugt an den Enden) interpretiert und die Ausbildung einer Vernetzung wie in Abbildung 2.67 dargestellt. Diese gebildete 4,4'-Diaminobiphenyleinheit wird dann in den folgenden CV-Zyklen bevorzugt oxidiert.

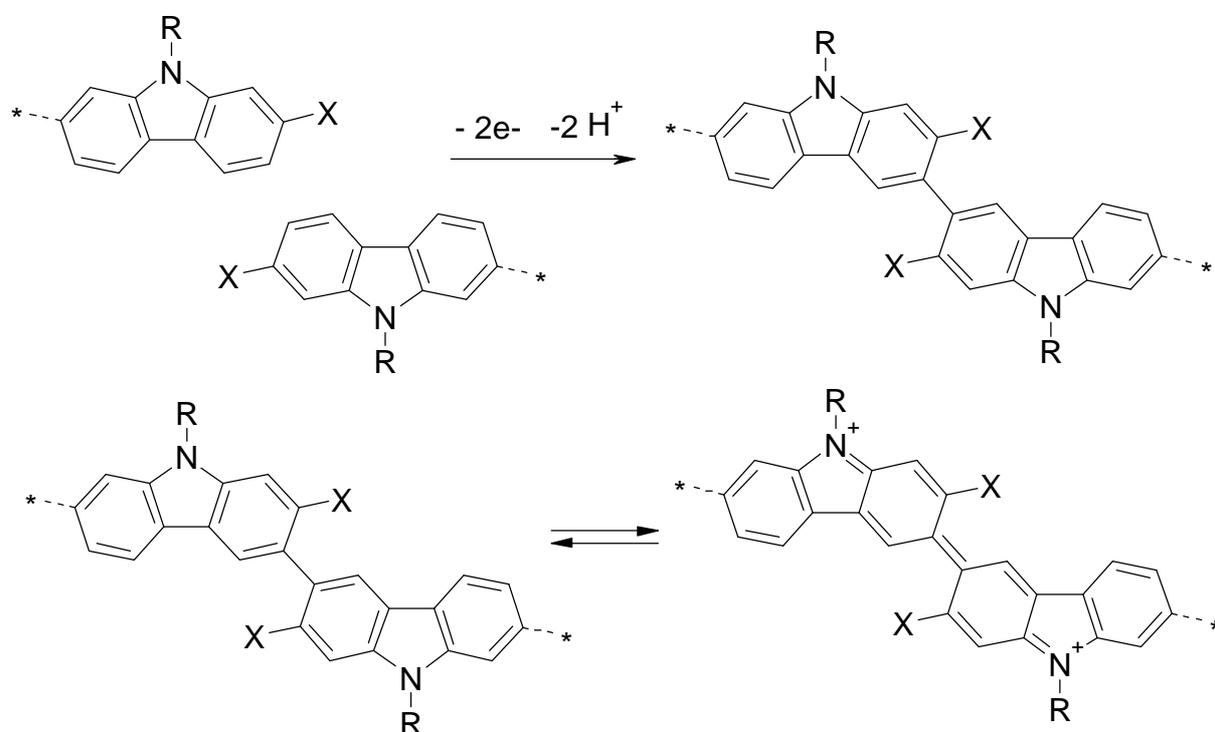


Abbildung 2.67 Mögliche Redoxprozesse an einer Polycarbazolkette.³²

Von Triphenylamin⁵⁹ und niedermolekularen Carbazolverbindungen⁶¹ ist bekannt, dass eine Blockierung der 3- und 6-Position durch Substituenten die Dimerisierung verhindert und die Materialien dann reversibel oxidiert werden können. Für die 2,7-verknüpften Polycarbazole scheint die Blockierung der 3- und 6-Positionen auch teilweise eine Verbesserung der Redoxstabilität zu ermöglichen^{49,61}. In Kapitel 2.3.2.5 wird von Leiterpolycarbazolen gezeigt, dass die erste Oxidationsstufe reversibel ist. Diese Leiterpolycarbazole haben durch die Blockierung der reaktiven 3- und 6-Positionen keine Möglichkeit Dimere zu bilden, so erfolgt bis zu einem bestimmten Potential ausschließlich

eine reversible Oxidation der Polymerkette. Wird das Potential über die reversible Oxidation hinaus erhöht, tritt aber auch bei den Leiterpolycarbazolen eine zweite elektrochemische Reaktion auf. Über die Art dieser irreversiblen Oxidation an den Leiterpolycarbazolen kann aber aus den vorliegenden Daten keine Schlussfolgerung gezogen werden, es kommt aber bei diesen Polymeren zu einer weitreichenden Strukturveränderung. So zeigen die Polymerfilme im Anschluss an die irreversible Oxidation keine Redoxaktivität selbst bei wiederholten CV-Zyklen.

Vom Standpunkt der Verwendung von Polycarbazolen als Lochleiter erscheint das irreversible Verhalten während der Oxidation nicht vorteilhaft. Polycarbazole haben als lochleitende Materialien die Aufgabe für den Transport der Löcher verantwortlich zu sein, und nicht unkontrollierte elektrochemische Reaktionen in Folge des Ladungstransportes einzugehen. Da aber wie in Abbildung 2.67 dargestellt, auch die dimerisierten Polymerketten noch Redoxaktivität zeigen, ist der Ladungstransport durch die Polycarbazolschicht weiterhin gewährleistet.

Die Dimerisierungsreaktion der Polymerketten aus Abbildung 2.67 kann aber auch Vorteile erbringen, so erfolgt eine Vernetzung des Polymerrückgrades im Film. Dadurch besteht z.B. die Möglichkeit ein Polycarbazolfilm aus der Lösung aufzuschleudern, diesen Film elektrochemisch zu vernetzen und dann einen weiteren Polymerfilm aus der Lösung aufzubringen ohne den darunterliegenden Polycarbazolfilm wieder zu zerstören. Dieses Auftragen von mehreren Schichten aus der Lösung ist von großer Bedeutung für den Bau von Mehrschicht-OLED, in denen z.B. spezielle Transportschichten zur Zeit vor allem mittels aufwendiger Hochvakuumsublimation aufgedampft werden müssen.

2.3.3.3 Verbesserung der Löslichkeit von Polycarbazolen mit Leiterstruktur

2.3.3.3.1 Darstellung der Monomere

In den vorherigen Kapiteln wurden darüber berichtet, dass die Leiterpolycarbazole **54**, **55** sowie **57** mit 2-Ethylhexylseitenketten über eine sehr schlechte Löslichkeit verfügen (Abbildung 2.68). Im letzten Kapitel ist die löslichkeitsfördernde Alkylkette 2-Decyltetradecyl vorgestellt worden, die dem Poly(2,7-carbazol) **63** eine gute Löslichkeit verleiht. Als logische Konsequenz erfolgte dann die Synthese von Leiterpolycarbazolen mit 2-

Decyltetradecylseitenketten zur Verbesserung der Löslichkeit und Verarbeitbarkeit der Polymere.

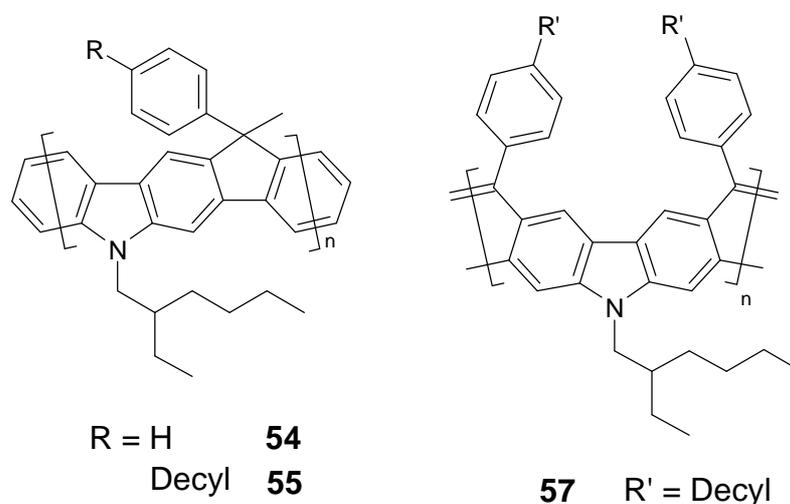


Abbildung 2.68 Schlecht lösliche Leiterpolycarbazole **54**, **55** und **57** aus Kapitel 2.3.2.3 mit 2-Ethylhexylseitenkette in der 9-Position.

Die Synthese von Leiterpolycarbazolen mit 2-Decyltetradecylseitenketten erforderte die Darstellung der entsprechenden Carbazolmonomere. Zu diesem Zweck wurde N-(2-Decyltetradecyl)-2,7-dibromcarbazol (**62**) mit p-Decylbenzoesäurechlorid sowie mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan umgesetzt (Abbildung 2.69). Die Friedel-Crafts-Acylierung von **62** in Tetrachlorethan verlief in 85 % Ausbeute und ergab N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-dibrom-3,6-bis(4-decylbenzoyl)carbazol) (**64**) als wachsartige Substanz. Der für die Suzuki-Polykondensation notwendige Boronsäureester (**65**) konnte durch Umsetzung mit n-BuLi und anschließende Reaktion des Dianions mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan erhalten werden. Diese Reaktion verlief in 86 % Ausbeute und lieferte nach Säulenchromatographie N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol) (**65**) ebenfalls als wachsartige Substanz. Dennoch konnten die Monomere gemäß den Dünnschichtchromatogrammen, den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und den FD-Massenspektren in hoher Reinheit gewonnen werden.

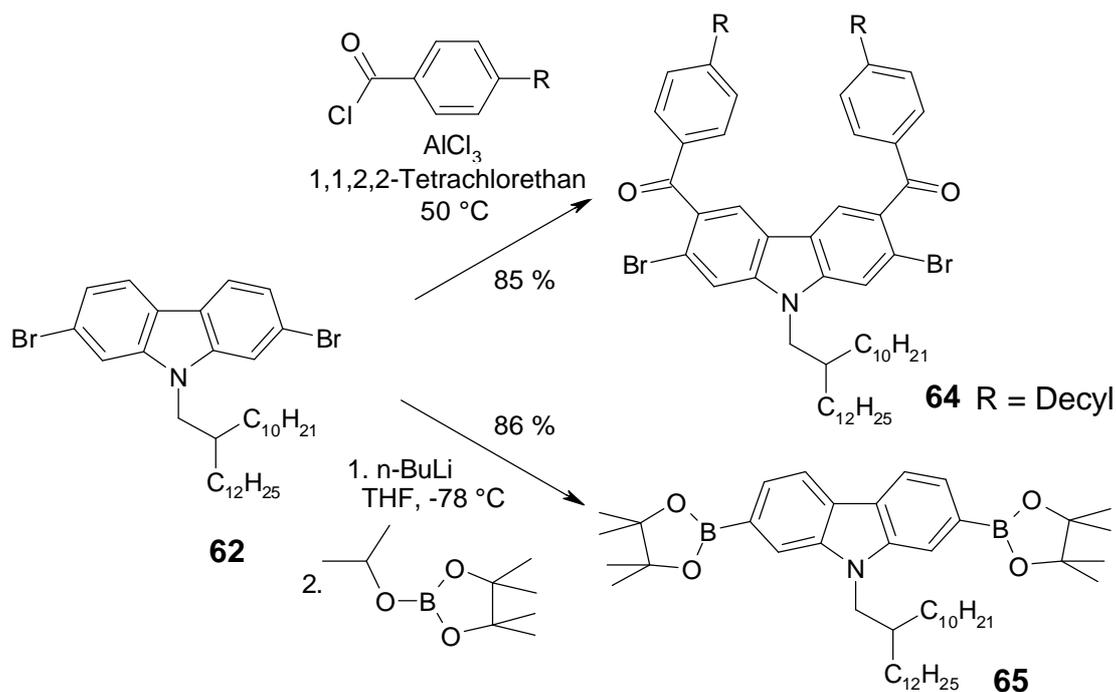


Abbildung 2.69 Darstellung der Monomere N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-dibrom-3,6-bis(4-decylbenzoyl)carbazol) (**64**) und N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol) (**65**).

Aus den beiden Monomeren **64** und **65** erfolgte im Anschluss in Analogie zu den Polymeren **54**, **55** und **57** die Darstellung der entsprechenden Leiterpolycarbazole mit größeren löslichkeitsfördernden Alkylketten.

2.3.3.3.2 Darstellung von löslichen Leiterpolycarbazolen

Die Suzuki-Polykondensation von **64** mit **65** erfolgte ähnlich zu den bereits erwähnten Polykondensationen mit Tetrakis(triphenyl)palladium(0) als Katalysator und wässriger K₂CO₃-Lösung als Base in Toluol (Abbildung 2.70). Das Molekulargewicht des aus der Polymerisation und anschließender Soxhlet-Extraktion erhaltenen Polymers betrug M_n = 1,50*10⁴ g/mol sowie M_w = 2,80*10⁴ g/mol. Dies entspricht einer Anzahl von 11 bis 12 Wiederholungseinheiten, wobei jede Wiederholungseinheit aus 2 Carbazoleinheiten und somit die Hauptkette aus ca. 48 Benzolringen besteht. Das Polymer **66** zeigt eine hervorragende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie THF oder Methylenchlorid.

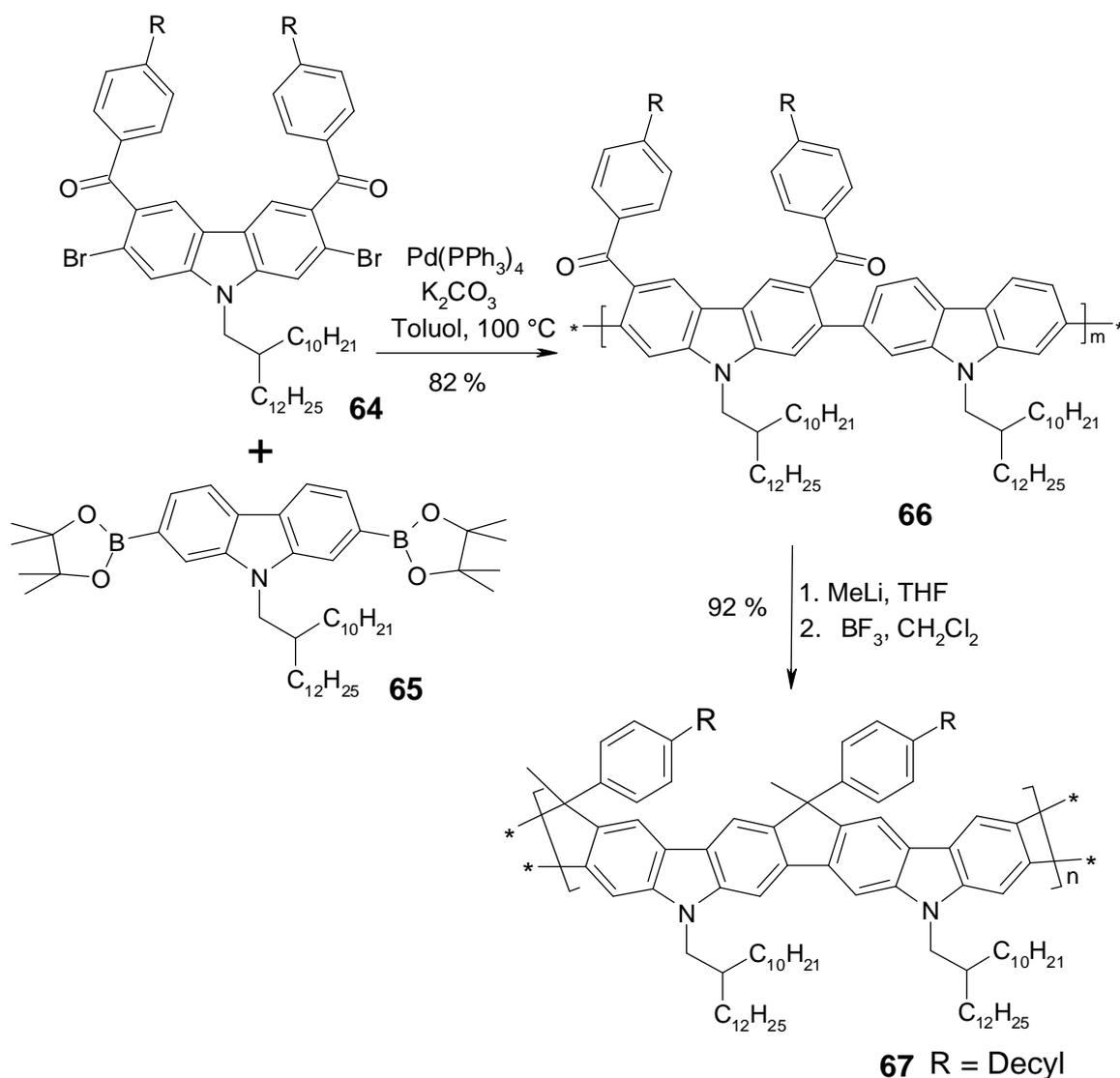


Abbildung 2.70 Suzuki-Polykondensation zur Darstellung des Polymeren **66 und anschließende Planarisierungsreaktion zur Gewinnung des Leiter-Polycarbazols **67**.**

Im Anschluss erfolgte die Reduktion der Carbonylverbindung am Polymer **66** zum Alkohol und darauffolgend der BF_3 -katalysierte Ringschluss zum Leiterpolycarbazol **67**. Aus dieser Friedel-Crafts-Alkylierung wurde ein gelbes Polymer erhalten, das anders als **55** (Abbildung 2.68) vollständig löslich war. Anhand des Vergleichs der IR-Spektren von Polymer **66** und des Leiterpolycarbazols **67** lässt sich das vollständige Verschwinden der Carbonylfunktion im Rahmen der Umwandlung der flexiblen Struktur in die starre Leiterstruktur zeigen. In Abbildung 2.71 sind die Carbonylregion der IR-Spektren von **66** und **67** dargestellt, in denen das völlige Fehlen der Carbonylbande bei 1660 cm^{-1} in dem Spektrum von **67** sichtbar ist.

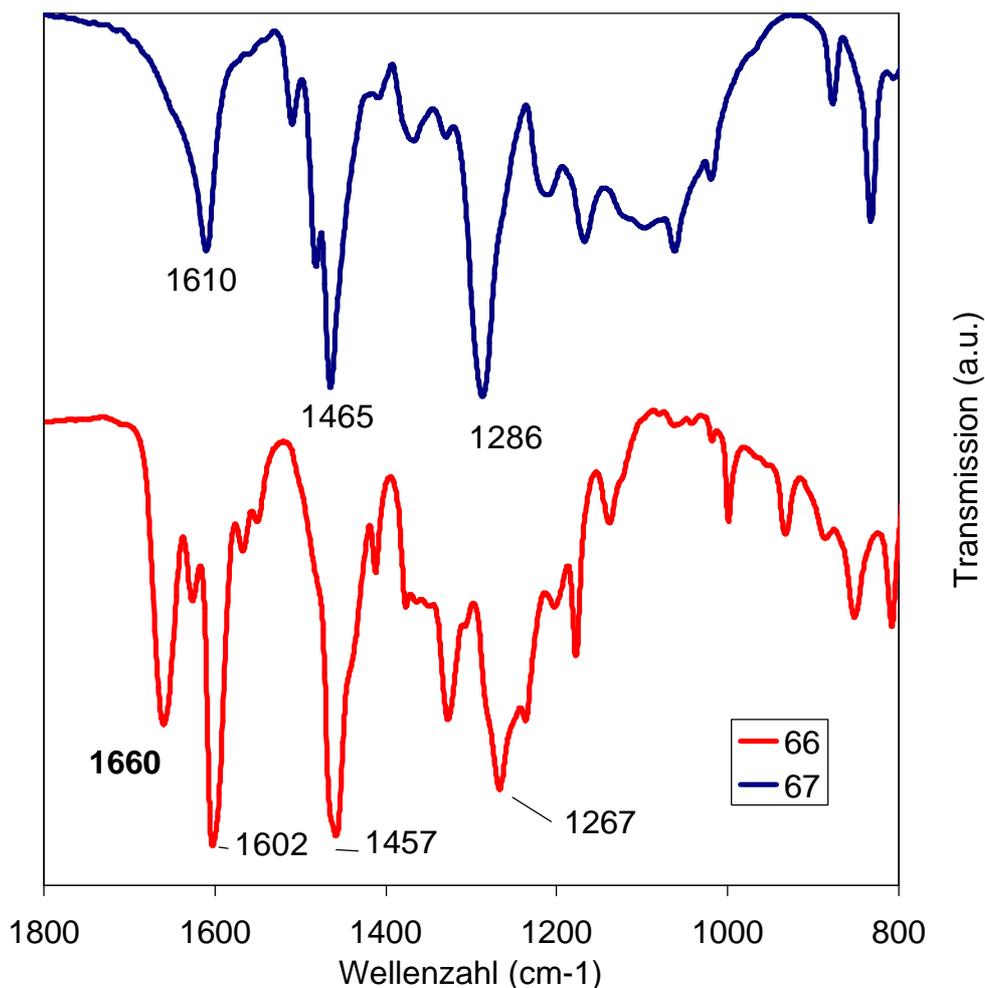


Abbildung 2.71 IR-Spektren der Polymere 66 und 67.

Zusätzlich wurde aus dem Monomer **64** entsprechend zum Polymer **57** (vgl. Abbildung 2.68) ein Leiterpolymer mit annelierten Benzolringen gewonnen (Abbildung 2.72). Die Darstellung erfolgte durch eine Ni-vermittelte Yamamoto-Polykondensation von **64**, aus der das Polymer **68** mit einem Molekulargewicht von $M_n = 1,75 \cdot 10^4$ g/mol sowie $M_w = 3,60 \cdot 10^4$ g/mol (PS-Kalibration) erhalten werden konnte. Anders als bei dem Polymer **56** (vgl. Abbildung 2.45) trat bei dieser Polykondensation keine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf, weshalb die Polydispersität den für Polykondensationen typischen Wert von 2,1 aufweist. Das gut in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymer **68** besitzt somit zwischen 17 und 18 Wiederholungseinheiten.

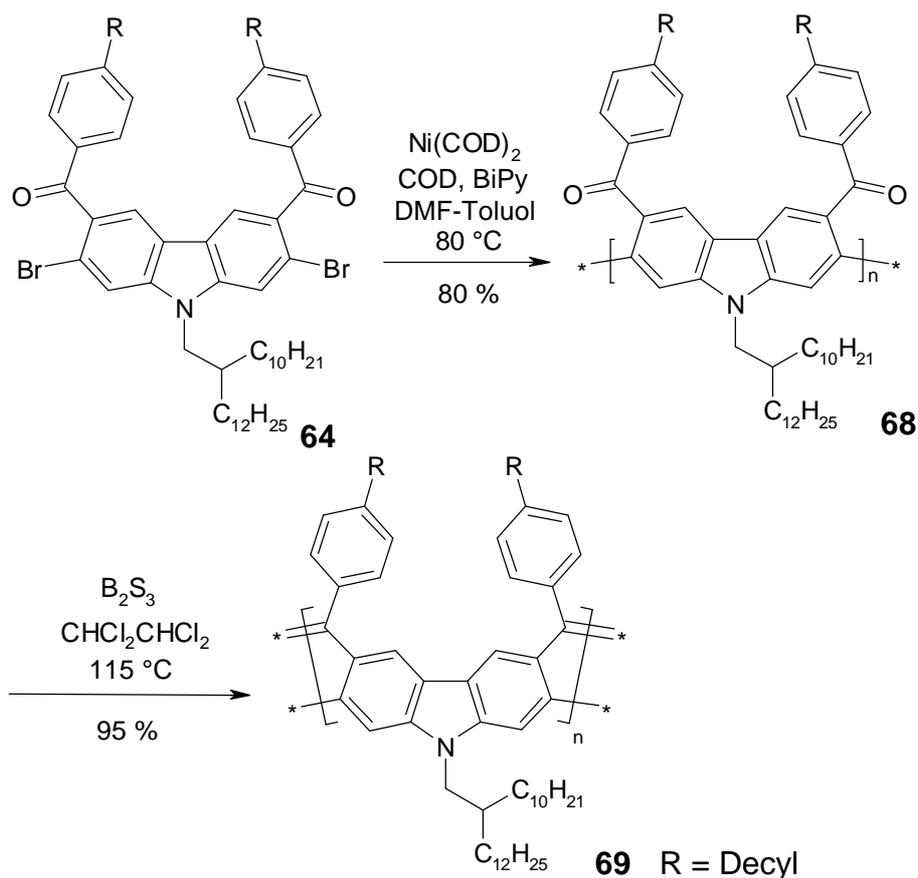


Abbildung 2.72 Darstellung des Leiterpolycarbazols **69**.

Als abschließender Syntheseschritt erfolgte der Ringschluss zur Bildung des Leiterpolycarbazols **69**. Die mittels B_2S_3 , welches in-situ aus Tricyclohexylzinnsulfid und Bortrichlorid dargestellt wurde, durchgeführte Reaktion gelang im Gegensatz zu **57** gemäß den IR-Spektren vollständig (Abbildung 2.73). So ist in dem IR-Spektrum von **68** eine deutliche Carbonylabsorption bei 1658 cm^{-1} zu erkennen, welche im IR-Spektrum von **69** nicht mehr auftritt.

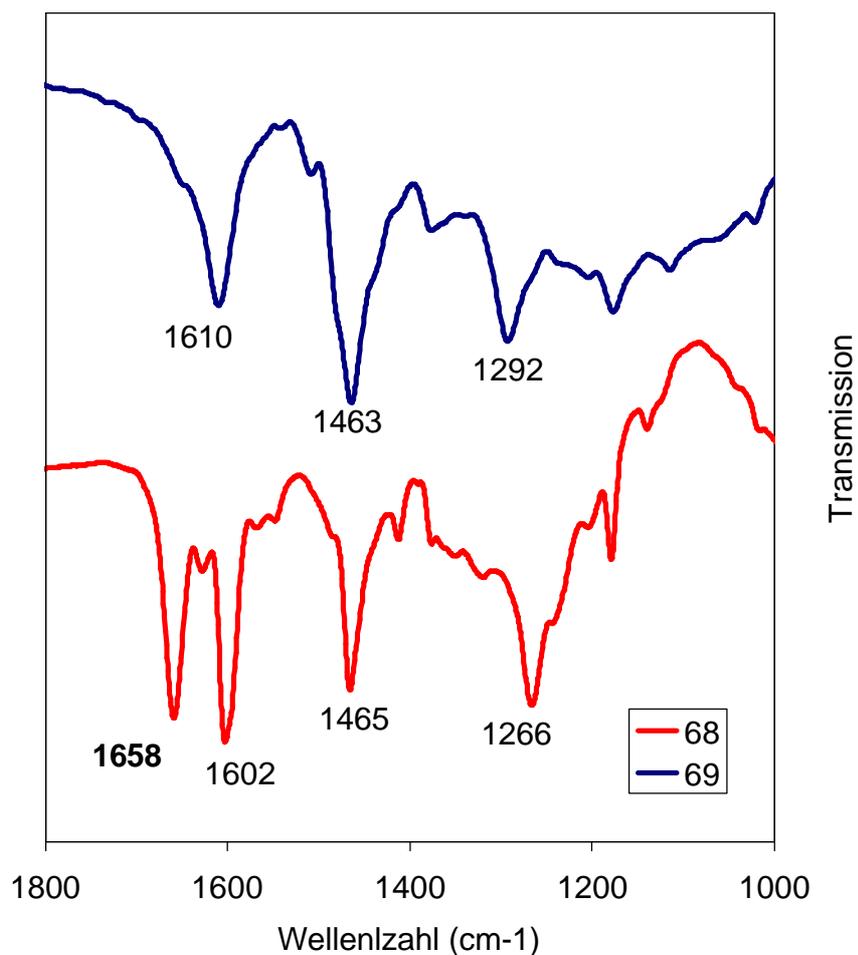


Abbildung 2.73 IR-Spektren der Polymere 68 und 69.

Die Ergebnisse der PL- und UV/VIS-Spektroskopie an den Leiterpolymeren **67** und **69** im Vergleich zu den Ergebnissen ihrer Vorläuferpolymere sowie der stark zur Aggregation neigenden Polymeren **54** und **55** sind im folgenden Kapitel dargestellt.

2.3.3.4 Untersuchung der optischen Eigenschaften von 67 und 69

Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften der Leiterpolymeren **67** und **69** mittels UV/VIS- und PL-Spektroskopie sowie deren Vorläuferpolymeren **66** und **68** wurden in Lösung (Chloroform) durchgeführt. Das Vorläuferpolymer **66** besitzt in Lösung (0,6 mg in 50 mL Chloroform) ein Absorptionsmaximum bei 368 nm und die für Polycarbazole typische blaue Fluoreszenz mit dem Maximum bei 422 nm (Abbildung 2.74). Das Absorptions- sowie das PL-Banden sind auf Grund der hohen Flexibilität der Polymerketten sehr breit, so dass

Schwingungsseitenbanden jeweils nur als schwache Schultern bei 328 nm und 440 nm zu erkennen sind. Im Gegensatz dazu sind das Absorptions- und das PL-Banden (1,2 $\mu\text{g/L}$) des planarisierten Leiterpolycarbazols **67**, wie für steife Leiterstrukturen üblich, sehr schmal und weisen eine scharfe Absorptions- bzw. PL-Emissionskante auf. Die Banden im Absorptions- und im Photolumineszenzspektrum erfahren durch die wesentlich größere Konjugationslänge des Leiterpolymers **67** im Vergleich zum Vorläuferpolymers **66** eine starke bathochrome Verschiebung. Das Absorptionsmaximum befindet sich in **67** nun bei 476 nm (Seitenbande 444 nm), während das PL-Maximum auf 481 nm (Seitenbande 515 nm) verschoben wurde (Abbildung 2.74). Der sehr kleine Stokes-Shift sowie das spiegelbildliche Verhalten des Absorptions- und PL-Spektrum sind weitere Charakteristika der Leiterpolymere. Der Stokes-Shift in **67** ist mit 5 nm sogar noch kleiner als im Leiterpolymer **58** (vgl. Abbildung 2.46) von Scherf et al.³⁴ mit 14 nm, was auf eine sehr starre Struktur des Polymers **65** schließen lässt.

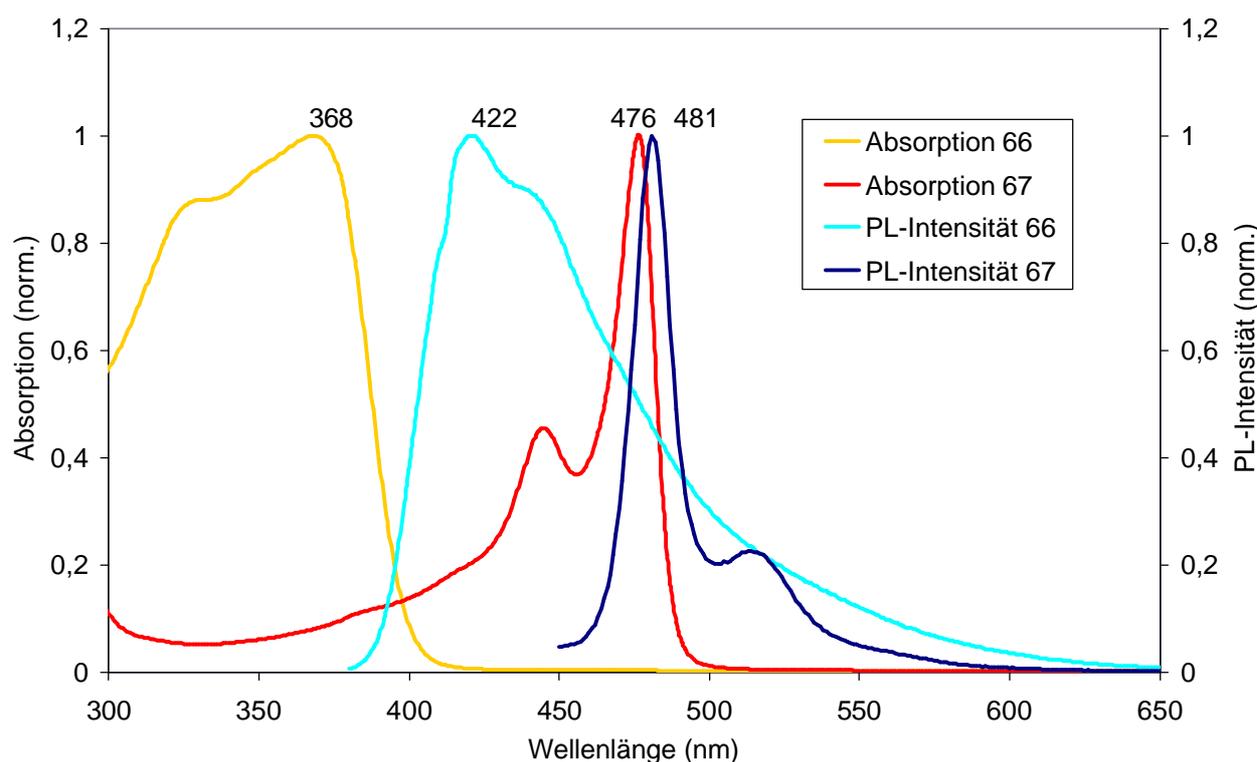


Abbildung 2.74 Absorptions- und PL-Spektren der Polymere **66** und **67** in Chloroform. Die Anregungswellenlänge der PL beträgt 368 nm bei **66** und 444 nm bei **67**.

Daneben unterscheiden sich die beiden Leiterpolymere **58** und **67** auch in der Lage ihrer Absorptions- und PL-Maxima. Die PL-Emission des Leiterpolycarbazols **67** befindet sich mit 481 nm im grün-gelben Wellenlängenbereich, während das PL-Maximum von **58** mit 460 nm im blau-grünen Bereich auftritt (Absorptionsmaximum 446 nm). Dieses

unterschiedliche Verhalten ist auf die starke elektronenschiebende Wirkung des Stickstoffatoms zurückzuführen, welches das HOMO-Niveau anhebt und so eine Verkleinerung der Bandlücke verursacht. Ein kürzlich von Patil et al.³⁴ dargestelltes Leiterpolycarbazol (Abbildung 2.75) zeigt dementsprechend als gemischte Struktur aus **58** und **67** ein Absorptionsmaximum von 460 nm sowie ein PL-Maximum von 470 nm.

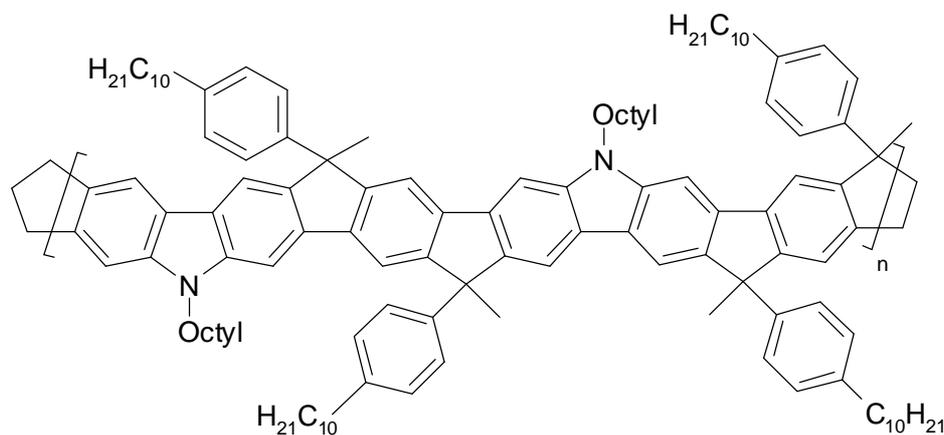


Abbildung 2.75 Leiterpolycarbazol nach Patil et al.³⁴

Im Vergleich zu den Leiterpolycarbazolen **54** und **55** mit kurzen 2-Ethylhexylseitenketten fällt eine leicht bathochrome Verschiebung des Absorptions- und des PL-Spektrums von **67** um ca. 8 nm auf, welche auf die sehr schlechte Löslichkeit von **54** und **55** zurückzuführen sein kann. Die Spektren von **54** sowie **55** wurden von den löslichen Anteilen der beiden Polymere gemessen, denkbar wäre somit, dass vor allem kurzkettige Oligomere in Lösung gegangen sind. Folglich tritt auf Grund der kürzeren Konjugationslänge von **54** und **55** eine hypsochrome Verschiebung der Banden auf. Genauso wie **54** und **55** zeigt auch das Leiterpolycarbazol **67** ein konzentrationsabhängiges Verhalten bei der Messung der PL-Emission. Ähnlich wie bei den schlecht löslichen Polymeren **54** und **55** tritt auch bei **67** durch Verringerung der Konzentration eine hypsochrome Verschiebung des PL-Emissionsmaximums auf, die auf eine Aggregation in Lösung schließen lässt. Die Veränderung des PL-Spektrums ist aber nicht so extrem wie bei **55**, was auf die bessere sterische Abschirmung durch die größere Alkylseitenkette in **67** zurückzuführen ist. In der Abbildung 2.74 ist die PL-Emission der niedrigsten untersuchten Konzentration (1,2 mg/L) gezeigt, welche die Emission der einzelnen Polymerkette darstellen sollte.

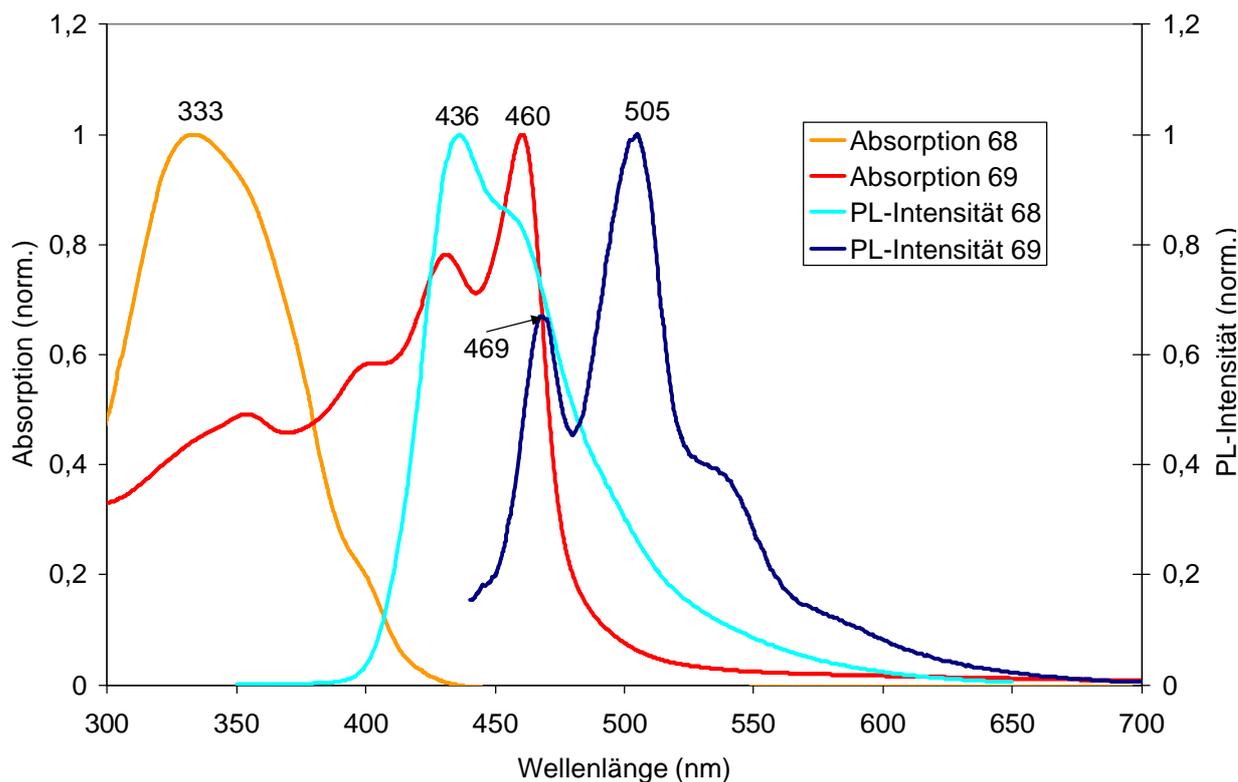


Abbildung 2.76 Absorptions- und PL-Spektren der Polymere **68** und **69** in Chloroform. Die Anregungswellenlänge der PL beträgt 333 nm bei **68** und 430 nm bei **69**.

Die UV- und die PL-Emissionsspektren von **68** sowie **69** zeigen ebenfalls deutlich den Übergang von einem flexiblen Polymer zu einem starren Leiterpolymer. In Chloroform gelöst (1 mg Polymer in 50 mL CHCl_3) weist das Vorläuferpolymer **68** das für relativ flexible Polymere typische Verhalten einer breiten strukturlosen Absorption und PL-Emission mit einem großen Stokes-Shift auf (Abbildung 2.76). Das Maximum der Absorption beträgt 333 nm und das der PL-Emission 436 nm, wobei noch eine Schulter bei ca. 460 nm auftritt. Diese Werte entsprechen, bedingt durch das gleiche Carbazolrückgrad und ein ähnliches Molekulargewicht, denen des Polymers **56**, welches 2-Ethylhexylseitenketten an dem Carbazolstickstoff trägt. Das Leiterpolycarbazol **69** hingegen hat ein zum Vorläuferpolymer **68** deutlich verändertes optisches Verhalten. Das UV-Absorptionsmaximum (0,68 mg/L) erfährt durch die Zyklisierung eine drastische bathochrome Verschiebung auf 460 nm und zeigt zudem eine gut aufgelöste Schwingungsfeinstruktur mit sekundären Maxima bei 431 nm, 400 nm sowie 353 nm.

Anders als bei dem Leiter-Polycarbazol **67** sind die PL-Emissionsbanden von **69** nicht ganz so schmal, und der 0-1 Schwingungsübergang stellt das Maximum der PL-Emission dar. Da somit nicht der 0-0 Übergang bei 469 nm das Maximum der PL-Emission von **69** ist, zeigt

69 mit dem PL-Maximum bei 505 nm und einer Schulter bei 536 nm eine für das menschliche Auge grüne Fluoreszenzfarbe. Der Stokes-Shift zwischen den beiden 0-0-Übergängen der Absorption und der PL-Emission von nur 9 nm weist aber deutlich auf den starren Charakter der Struktur hin und somit **69** als ein Leiterpolymer aus. Die Lage und Form des PL- und als auch des UV-Spektrum von **69** entspricht in etwa dem des Leiter-Polycarbazols **57** aus Kapitel 2.3.2.3.2, welches als einzigen Unterschied ein andere Alkylkette (2-Ethylhexyl) trägt. Allerdings stellt auch bei **57** der 0-0-Übergang bei 467 nm das Maximum der PL-Emission dar. Ein mögliche Ursache kann in der wesentlich höheren Konzentration der Lösung von **69** liegen, welches im Gegensatz zu **57** nicht nur in sehr geringen Teilen sondern vollständig löslich ist. Die höhere Konzentration führt zu einer verstärkten Eigenabsorption, welche vor allem eine Verringerung der gemessenen Emission des 0-0-Übergangs verursacht. Auf eine wesentlich höhere Konzentration der Lösung von **69** gegenüber der von **57** deutet auch die Veränderung der PL-Emission mit abnehmender Konzentration von **69** hin. Dieses auf Aggregation zurückzuführende Verhalten wurde nur bei der höher konzentrierten Lösungen von **69** beobachtet, in Abbildung 2.76 ist deshalb die EL-Emission der Lösung mit der niedrigsten Konzentration von 0,68 mg/L gezeigt.

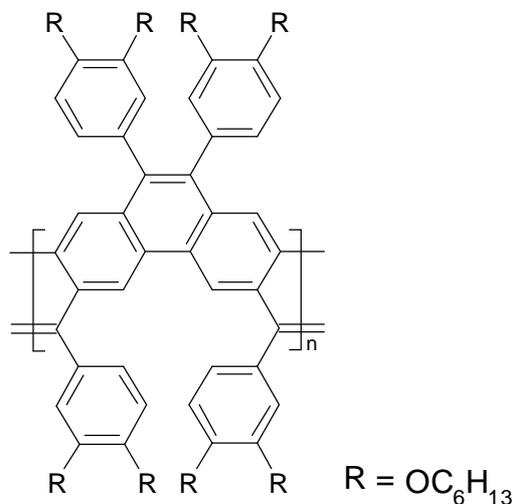


Abbildung 2.77 Polyacen nach Chmil und Scherf³⁸

Der Vergleich der optischen Eigenschaften des Leiterpolycarbazols **69** mit denen des verwandten Polyacens (Abbildung 2.77) von Chmil und Scherf³⁸ zeigt einige Unterschiede zwischen den beiden Leiterpolymeren auf. Das Absorptionsspektrum des Polyacens besitzt ebenfalls eine gut aufgelöste Schwingungsfeinstruktur, jedoch ist der 0-0 Übergang mit 437 nm hypsochrom zu dem von **69** verschoben. Das Maximum der PL-Emission ist hingegen bathochrom verschoben (484 nm), wodurch das Polyacen von Chmil einen für Leiterpolymere ungewöhnlich großen Abstand von 47 nm zwischen den beiden 0-0-Übergängen von

Absorption und PL besitzt. Dieses sehr unterschiedliche Verhalten kann nur als Folge der unterschiedlichen Struktur der beiden Leiterpolymere zu interpretieren sein, so besteht das Polymer von Chmil und Scherf nur aus annelierten 6-Ringen, während **67** eine Mischstruktur aus annelierten 5- und 6-Ringen darstellt.

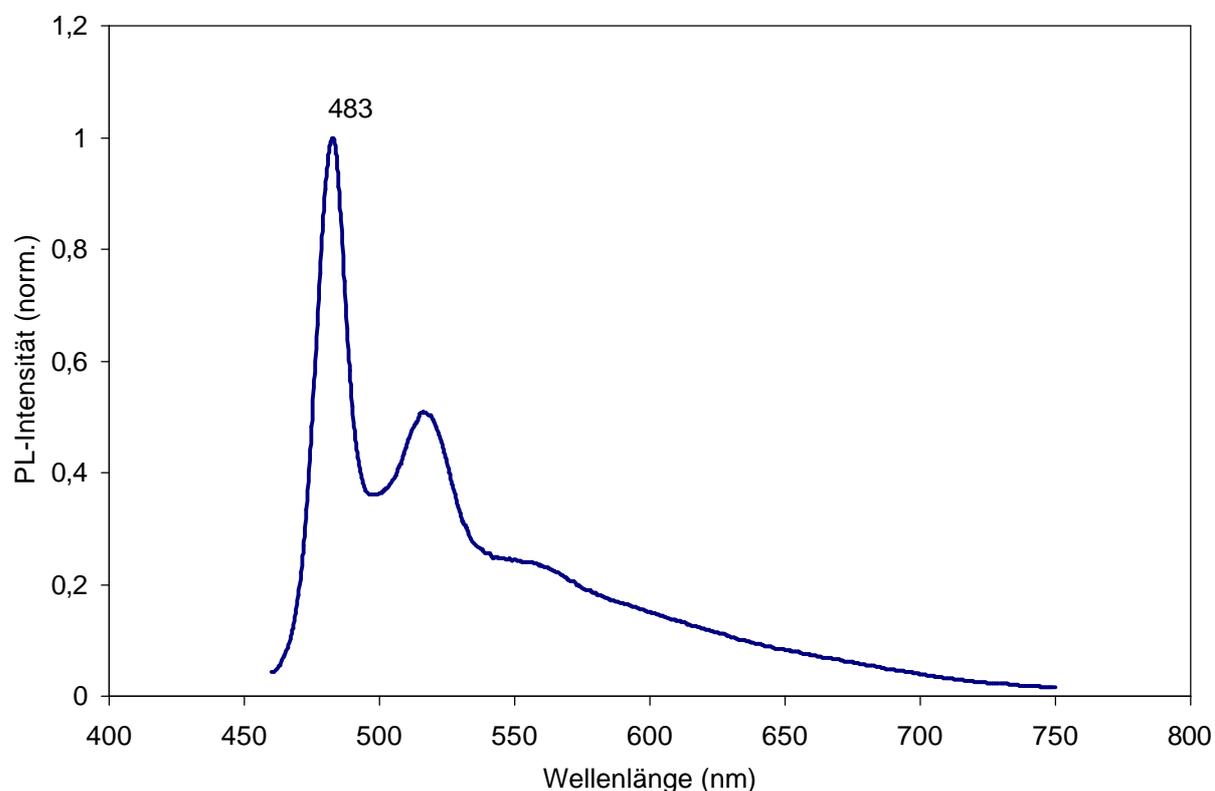


Abbildung 2.78 PL-Spektrum eines aufgetropften Filmes von 67.

Chmil³⁸ et al. berichten über eine zusätzliche gelbe Emissionsschulter im Festkörper, die auf der Bildung von Aggregaten beruht. Die Polymere **69** und auch **67** zeigen ein ähnliches Verhalten, wobei die Aggregation in **69** zu einem kaum messbaren schwachen Emissionsspektrum führt. In **67** ist die Aggregationsbildung nicht so stark ausgeprägt, jedoch ist auch im Film-Spektrum von **67** im Vergleich zum Spektrum in Lösung eine deutliche Verbreiterung der Emission erkennbar. Neben den Emissionsmaxima bei 483 nm und 417 nm treten im Film, verursacht durch die Aggregation der Polymerketten, eine zusätzliche Bande bei 560 nm sowie eine langsam abfallende Emission auf (Abbildung 2.78). Anders als bei **55**, welches auf Grund der 2-Ethylhexylseitenketten schon in Lösung eine starke Aggregation zeigt, können dagegen die langen Alkylketten von **69** ein zu starke Aggregation im Film unterbinden.

Zusammenfassend belegen die UV/VIS- und PL-Spektren in Kombination mit den IR-Spektren, welche alle deutliche Veränderungen der Polymere während der polymeranalogen Zyklisierungsreaktionen zeigen, eindeutig die Bildung der angestrebten Leiterstruktur der beiden Polymere **67** und **69**. So weisen die UV- und PL-Spektren der beiden Leiterpolycarbazole mit den typischen Merkmalen für starre Leiterpolymere wie spiegelbildliches Verhalten von UV- und PL-Spektrum, sehr kleine Stokes-Verschiebung und schmale gut strukturierte Spektren auf den Leitercharakter der Polymere **67** und **69** hin. Bedauerlicherweise neigen die Leiterpolycarbazole mit ihrem ebenen Polymergerüst trotz der großen Alkylseitenkette aus einer 2-Decyltetradecylkette zu Aggregation. Insbesondere im Festkörper macht sich diese Aggregation bemerkbar, die zu einer bathochromen Verschiebung der PL-Emission führt. Diese Leiterpolymere sind somit wegen der schlecht definierten und sehr breiten Emission für den Einsatz als Emittermaterialien in OLED weniger geeignet. Mit ihrer in den sichtbaren Bereich reichenden Absorption würden sich diese Polymere hingegen als potentielle elektronenreiche Donatormaterialien in photovoltaischen Elementen eignen.

Wie in den letzten Kapitel dargestellt, gelang es zum ersten Mal, durch die Einführung der 2-Decyltetradecylseitenkette ein lösliches Poly-2,7-carbazol (**63**) sowie lösliche Leiterpolycarbazole (**67** und **69**) darzustellen. Aufbauend auf den dabei gewonnenen Erkenntnissen wurde versucht, die elektronischen und strukturellen Eigenschaften gezielt anzupassen. Die Darstellung dieser neuen Polycarbazole soll in den nächsten Kapiteln beschrieben werden.

2.3.4 Veränderung der elektronischen Eigenschaften von Polycarbazolen durch Copolymerisation

In den vorherigen Kapiteln wurde bereits auf den elektronenreichen Charakter und die Eignung als blaues Emittermaterial der Polycarbazole hingewiesen. Ein zu guter Transport der positiven Ladungsträger in einer OLED kann aber auch zu Problemen wie strahlungslose Rekombination an der Kathode führen.⁶² Neben dieser Verringerung der Effizienz von OLEDs durch strahlungslosen Energietransfer kann in der Nähe der Metallkathode auch eine destruktive Interferenz der EL-Emission durch Reflexion von Licht an der Metallschicht und zusätzlich chemische Reaktionen des Polymers mit der Metallelektrode auftreten.⁶³⁻⁶⁵ Durch die destruktive Interferenz sowie den durch chemischen Reaktionen gebildeten Fehlstellen

erfolgt nicht nur eine Abnahme der EL-Emission, sondern auch eine Veränderung des Emissionsspektrums und somit der Emissionsfarbe der OLED.

Aus diesen genannten Gründen ist es erforderlich, die Rekombinationszone zwischen Elektronen und Löchern von der Metallelektrode räumlich zu entfernen, wofür mehrere Lösungsmöglichkeiten existieren. Eine Möglichkeit ist, wie in der Einleitung erwähnt, durch die Einführung zusätzlicher Schichten zwischen den Elektroden und dem aktiven Polymer den Transport von Löchern zur Kathode zu unterbinden (Elektrontransport/Lochsperr-Schichten, electron-conducting/hole-blocking layer, ECHB). Die Einführung von mehreren Schichten führt zwar erfolgreich zu einer Verschiebung der Rekombinationszone und somit zu einer besseren Effizienz der OLED, hat aber häufig auf Grund der größeren Dicke der OLED eine höhere Versorgungsspannung zur Folge. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Ladungstransportes eines lochleitenden Polymers stellt die Mischung mit elektronentransportierenden Substanzen während des Aufschleuderns des Polymerfilms dar. Die dritte Möglichkeit, der Einbau von elektronentransportierenden Einheiten in die Polymerkette, gestaltet sich zwar synthetisch anspruchsvoller als die Anfertigung eines Blends, hat aber gegenüber dem Blend den Vorteil der fehlenden Phasenseparation. In Mischungen von Polymeren mit niedermolekularen Substanzen tritt mit der Zeit häufig eine ungewollte Phasenseparation der beiden Komponenten auf, wodurch die Funktion des Blends wieder eingeschränkt wird. Bei einer kovalenten Verbindung der elektronentransportierenden Einheiten mit dem Polymer kann eine solche Phasenseparation nicht auftreten.

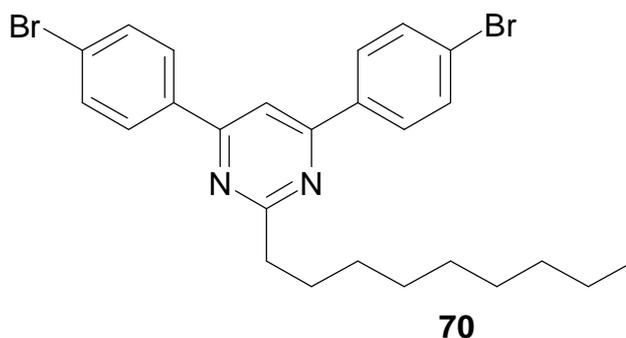


Abbildung 2.79 4,6-Bis(4-bromphenyl)-2-nonylpyrimidin (70)

Häufig Verwendung in ECHB-Schichten finden stickstoffhaltige Heteroaromaten wie 1,3,4-Oxadiazol⁶⁶⁻⁶⁸ oder Pyridin^{69,70}. Das ebenfalls elektronenarme Pyrimidin^{71,72} hingegen wurde bisher nur sehr selten als Elektronentransportmaterial eingesetzt, obwohl es einige Vorteile gegenüber Pyridin aufweist. Im Vergleich zu Pyridin sollte Pyrimidin noch elektronenärmer sein, und zudem hat Pyrimidin auf Grund fehlender Wasserstoffsubstituenten

weniger sterische Wechselwirkungen und somit eine bessere π -Konjugation mit benachbarten aromatischen Systemen.

Um die Vorteile von Pyrimidin-Derivaten wie eine bessere Balance des Ladungstransports von Elektronen und Löchern zu nutzen, wurde das blaue Emittermaterial Poly-2,7-(9-(2-decyltetradecyl)carbazol) (**63**) durch den Einbau des Pyrimidin-Derivats **70** (Abbildung 2.79) zu dem Copolymer **71** weiterentwickelt. Dazu wurde das von der Firma Ciba dargestellte Monomer **70** in einer Yamamoto-Polykondensation mit **62** zu dem statistischen Copolymer **71** umgesetzt, welches aus 10 % an Pyrimidin- und 90 % (Mol %) Carbazoleinheiten besteht. Der Einbau von nur 10 % Prozent an Pyrimidineinheiten erfolgte, um u.a. durch die meta-Verknüpfung in **70** die Konjugationslänge der Polymerhauptkette nicht zu stark zu verkürzen und somit eine Emission im sichtbaren blauen Bereich zu ermöglichen. Nachdem der erste Polymerisationsversuch das Copolymer **71** mit einem Molekulargewicht $M_n = 9,88 \cdot 10^4$ g/mol sowie $M_w = 3,08 \cdot 10^5$ g/mol (PS-Kalibration) sowie schlechter Löslichkeit ergab, erfolgte eine zweite Darstellung des Polymers mit verringertem Molekulargewicht (Abbildung 2.80). Der Kettenabbruch während der Polymerisation gelang mittels Brombenzol, welches zu Beginn der Reaktion mit in die Reaktionsmischung gegeben wurde.

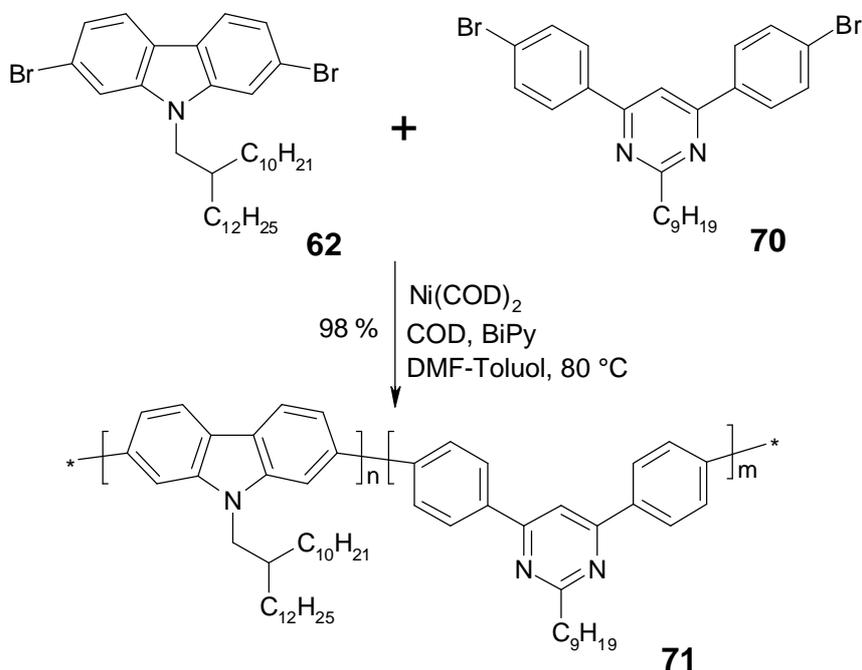


Abbildung 2.80 Yamamoto-Polykondensation zur Darstellung von Copolymer **71**.

Die Yamamoto-Polykondensation lieferte dementsprechend ein statistisches Copolymer mit einem Molekulargewicht von $M_n = 4,36 \cdot 10^4$ g/mol sowie $M_w = 1,0 \cdot 10^5$ g/mol, welches vollständig in organischen Lösungsmitteln wie THF löslich ist. Aus der

Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **71** kann geschlossen werden, dass die Pyrimidineinheit wie angestrebt zu ca. 10 % in das Polymer **71** eingebaut wurde. Auch das Verhalten während der DSC-Messung weist auf den Einbau von **70** in das Poly(2,7-carbazol) hin, so liegt der Phasenübergang im Copolymer **71** bei 183 °C deutlich niedriger als im Homopolymer **63** mit 232 °C (Kapitel 2.3.3). In welchem Maße der Einbau der Pyrimidineinheiten auf Grund der meta-Verknüpfung auch eine Veränderung der optischen Eigenschaften im Vergleich zu **63** verursacht, wird im nächsten Kapitel untersucht.

2.3.4.1 Untersuchung der optischen Eigenschaften von Copolymer 71

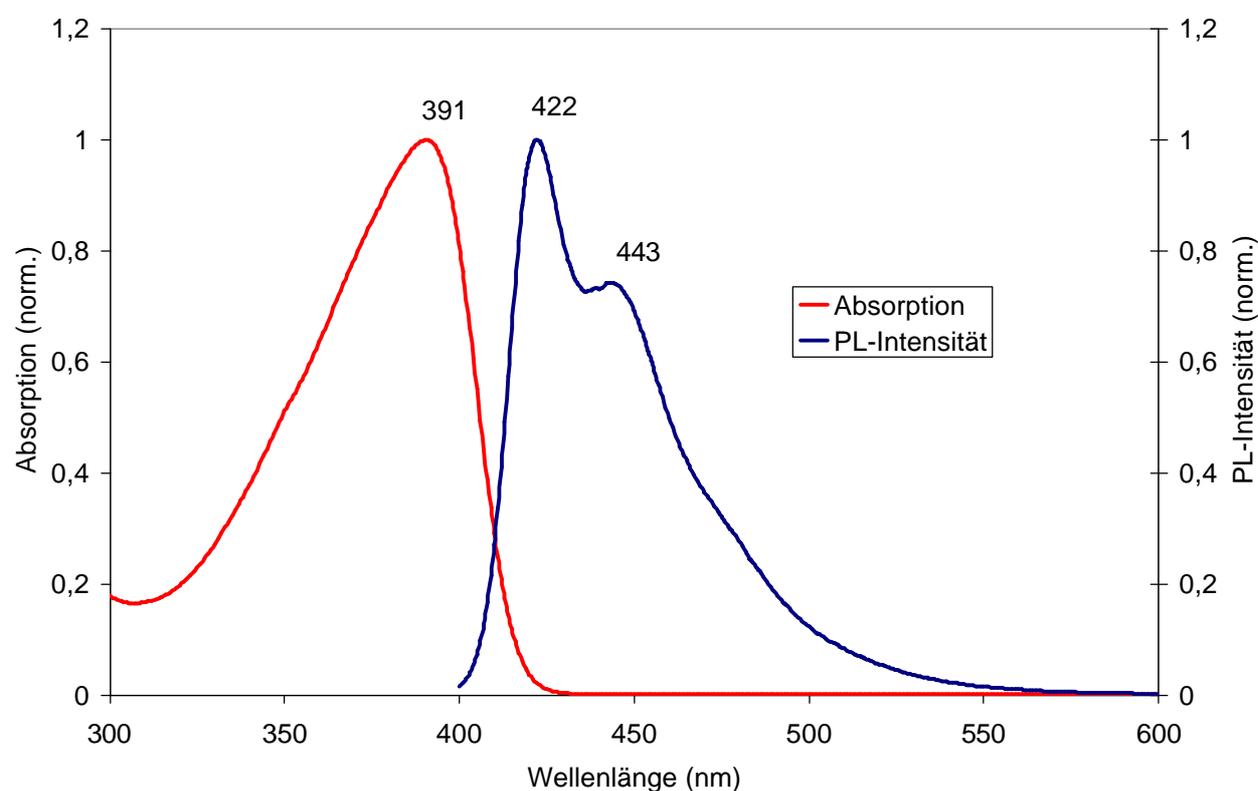


Abbildung 2.81 UV/VIS- und Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$) von **71 in THF-Lösung (1 mg / 50 mL)**

Die optischen Eigenschaften des Copolymers **71** wurden in Lösung (1 mg / 50 mL) und im Film mittels UV/VIS- und PL-Spektroskopie untersucht. Das Copolymer **71** ist in Lösung ein blauer Emitter mit dem Maximum der Fluoreszenz bei 422 nm und einer Schulter bei 443 nm (Abbildung 2.81). Die maximale UV-Absorption befindet sich bei 391 nm, welche somit geringfügig hypsochrom im Vergleich zu **63** (393 nm) verschoben ist. Dies

kann, genauso wie die leichte hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzmaxima im Vergleich zu **63**, auf eine geringfügig kürzere Konjugationslänge in **71** zurückzuführen sein. Eine Verkürzung der Konjugationslänge in **71** entsteht durch die Unterbrechung der Konjugation in Folge der meta-Verknüpfungen der Pyrimidineinheiten, welche im Durchschnitt jede 10 Einheit im Polymer bilden. Das Copolymer **71** stellt, da das optische Verhalten durch die konjugierte Carbazolkette bestimmt wird, gleichermaßen wie **63** ein blaues Emittermaterial dar.

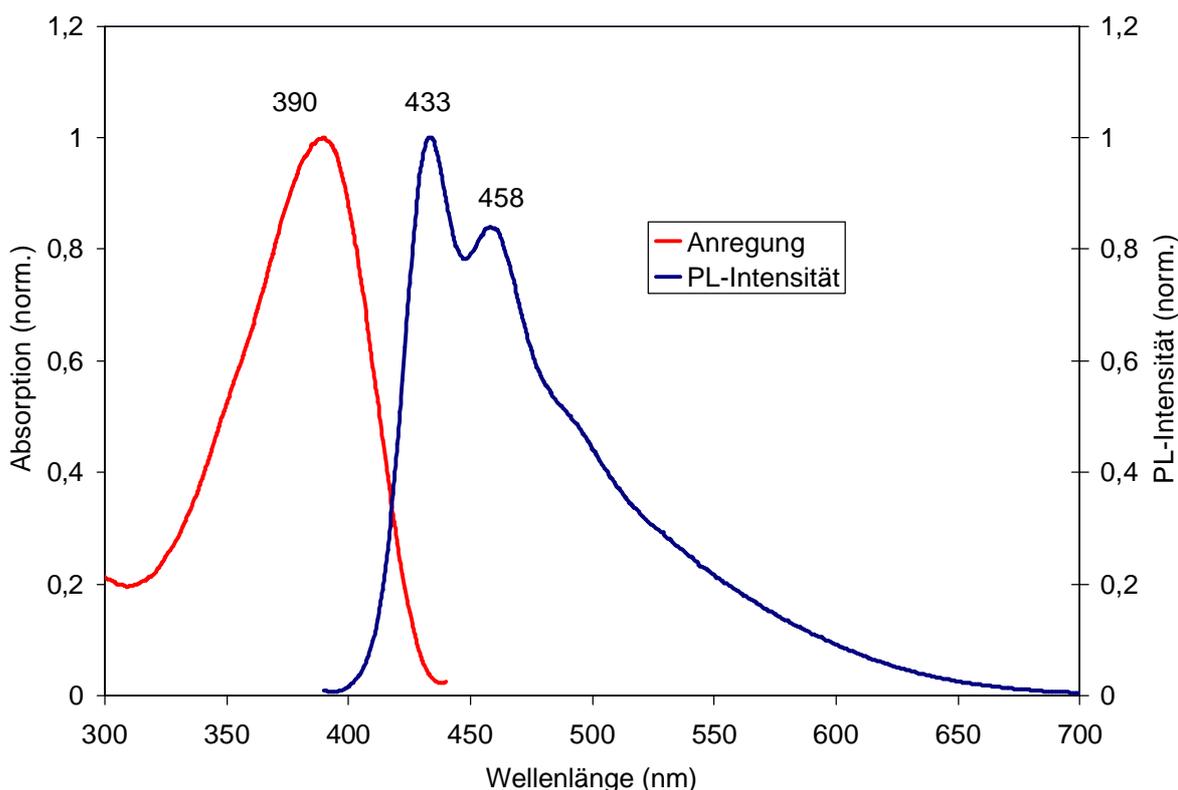


Abbildung 2.82 Anregungs -und PL-Spektrum ($\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$) eines Filmes von **71.**

In einem durch Auftropfen gewonnenen Film weist **71** ein Maximum der Fluoreszenz bei 433 nm auf (Abbildung 2.82). Diese bathochrome Verschiebung von 11 nm im Vergleich zu dem Spektrum in Lösung ist auf die größere Konjugation der Hauptkette durch die Packung im Feststoff zurückzuführen. Der größte Unterschied zwischen dem Spektrum der Filmfluoreszenz und dem Spektrum in Lösung ist jedoch die breite Form des Filmspektrums, d.h. es tritt eine deutliche Emission bis in den grün-gelben Bereich des Spektrums auf. Dies deutet auf eine im Festkörper verstärkt auftretende Aggregation hin, welche bedingt durch die Farbverschiebung der EL einen Nachteil bei Verwendung von **71** in OLEDs darstellt. Im Vergleich mit dem Homopolymer **63** zeigen die Spektren aber keine wesentliche Veränderung

bzw. Verschlechterung der optischen Eigenschaften durch den Einbau der nicht-konjugierten Pyrimidineinheiten in **71**.

2.3.4.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von **71**

Zur Feststellung, ob sich die elektronischen Eigenschaften des Copolymers **71** durch die Inkorporation der elektronenarmen Pyrimidinstruktur in Vergleich zum Homopolymer **63** verändert haben, wurde eine cyclovoltammetrische Untersuchung an **71** durchgeführt. Die CV-Messung erfolgte an einem durch Auftropfen einer THF-Lösung auf die Elektrode gewonnenen Polymerfilm in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz gegen eine Ag/Ag⁺-Referenzelektrode (100 mV/sec).

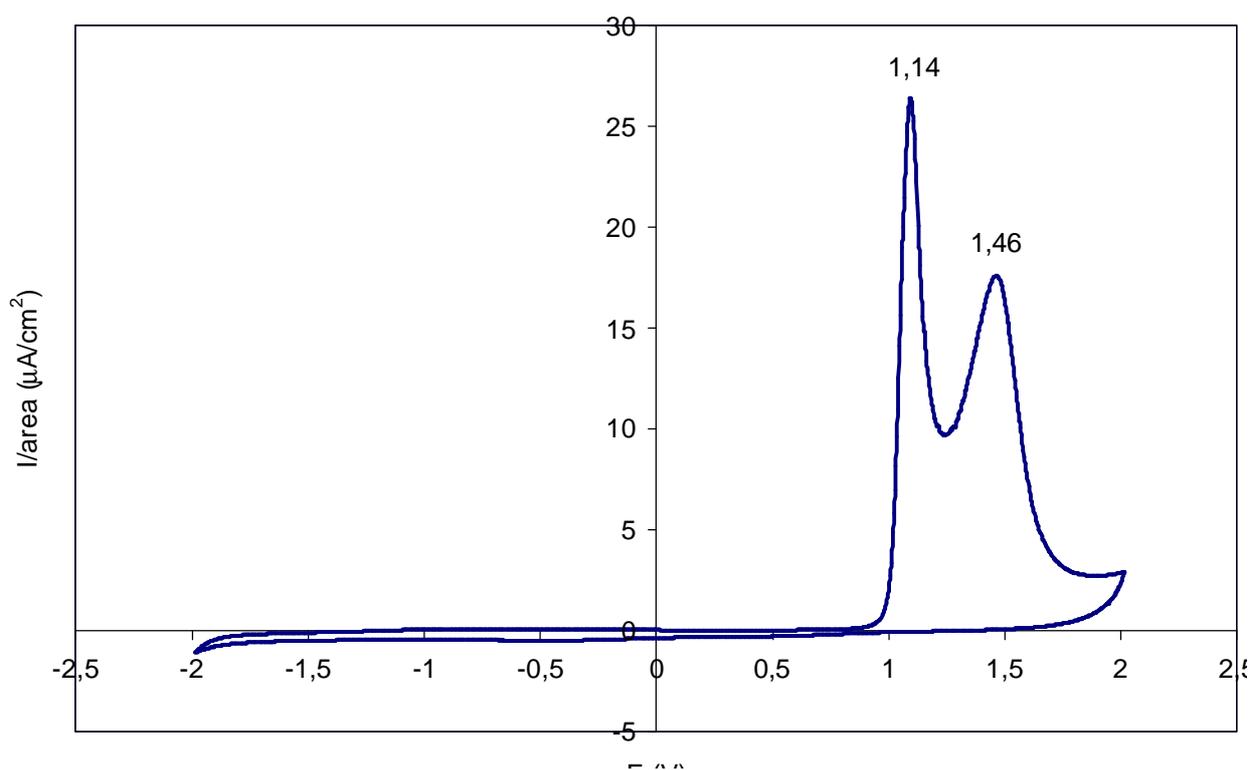


Abbildung 2.83 Cyclovoltammogramm von **71** als Film in Acetonitril und Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz.

Die CV-Messung ergibt für **71** zwei Oxidationsstufen bei 1,14 V und bei 1,46 V, die beide nicht reversibel sind (Abbildung 2.83). Entgegen den Erwartungen kann keine von der Pyrimidingruppe stammende Reduktionsstufe während der CV-Messung festgestellt werden. Die Form der CV-Kurve entspricht der des Homopolymers **63**, was auf die gleiche

Carbazolhauptkette zurückzuführen ist. Die Lage des ersten der beiden Oxidationsmaxima ist allerdings verschieden, so tritt bei **63** das Maximum mit 1,3 V bei deutlich höherem Oxidationspotential auf. Die Verschiebung der ersten Oxidationsstufe von **71** zu niedrigerem Potential hat auch zur Folge, dass das aus dem Potential des Oxidationsbeginns $E'_{ox} = 1,05$ V berechnete HOMO-Niveau⁴⁹ mit 5,45 eV niedriger als das des Homopolymers **63** (5,6 eV) liegt. Ein niedrigeres Oxidationspotential von **71** bedeutet aber, dass das Copolymer **71** einfacher zu oxidieren ist als das Homopolymer **63**. Mit dem HOMO-Niveau wurde in **71** auch im Vergleich zum Homopolymer **63** das LUMO-Niveau abgesenkt. So beträgt der aus der Differenz des HOMO-Niveaus und der optischen Bandlücke (3 eV) berechnete Wert für das LUMO-Niveau von **71** 2,45 eV. Dieser elektronenreiche Charakter ist ein unerwarteter Befund, denn das Copolymer **71** enthält mit den Pyrimidineinheiten eine elektronenarme Gruppe, die eine Oxidation des Polymers erschweren sollte. Eine Erklärung für diesen anscheinend elektronenreicheren Charakter von **71** im Vergleich zu **63** lässt sich nicht finden, da das Verhalten diametral den elektronischen Eigenschaften von Pyrimidin entgegensteht.

Das Copolymer **71** zeigt, dass durch den Einbau von Copolymerereinheiten die elektronischen Eigenschaften von Poly-2,7-carbazolen variiert werden können, ohne dabei das optische Verhalten drastisch zu verändern. Sogar bei dem gewählten Anteil von nur 10 % an elektronenarmen Pyrimidineinheiten findet eine merkliche Veränderung des HOMO-Niveaus statt, die aber in unerwarteter Weise zu einem leichter oxidierbaren Polymer führt. Auf die Bandlücke hingegen hat der Einbau von 10 % an Pyrimidineinheiten keinen erkennbaren Effekt, so bleibt die optische Bandlücke mit ca. 3 eV identisch zu der des Homopolymers **63**. Ein ähnliches Verhalten ist für Polyfluorene bekannt, die 3,6-verknüpfte Carbazoleinheiten enthalten. Bei einem geringen Anteil von nur 10 % Carbazoleinheiten erfolgt schon eine merkliche Absenkung des HOMO-Niveaus um 0,2 eV, während dieser Einbau keinen Einfluss auf die Bandlücke hat.¹⁶ Ein höherer Carbazolanteil von 50 % hingegen lässt nicht nur das HOMO-Niveau absinken, sondern verringert auch die Bandlücke.¹⁵

Genauso wie **63** zeigt aber auch **71** ein irreversibles Oxidationsverhalten in der CV-Messung, was wie unter Abschnitt 2.3.3.2 erwähnt, auf eine oxidative Dimerisierung zweier Carbazoleinheiten zurückzuführen sein könnte. Im nachfolgenden Kapitel wird deshalb noch einmal ein Versuch zur Klärung der Gründe für das irreversible Oxidationsverhalten dargestellt.

2.3.4.3 Synthese von Carbazolen mit Arylsubstituenten

Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass die Irreversibilität der Oxidation von 2,7-verknüpften Polycarbazolen durch eine wie in Abbildung 2.84 dargestellte Abspaltung der Alkylketten entstand, wurde versucht, die Synthese von Polycarbazolen mit Arylsubstituenten durchzuführen. Eine zusätzliche Motivation zur Darstellung von Polycarbazolen mit Arylsubstituenten in der 9-Position war die Feststellung, dass Polyindenofluorene⁷³ und Polypentaphenylene⁷⁴ mit Arylsubstituenten eine wesentlich stabilere EL-Emission zeigen als die entsprechenden alkylierten Derivate. Wichtig für die Carbazolpolymere wäre, dass die Arylsubstituenten mit möglichst sterisch anspruchsvollen Alkylketten versehen sind, um die Löslichkeit des daraus gewonnenen Polymere sicherzustellen und eine sterische Hinderung der Aggregation im Festkörper zu erreichen.

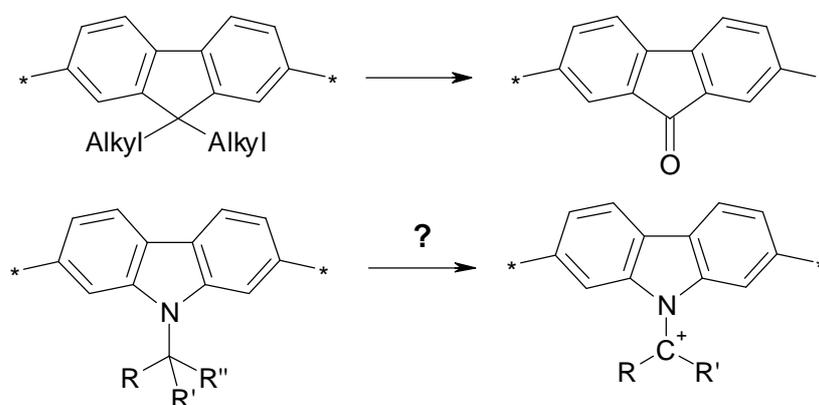


Abbildung 2.84 Mögliche Defektstellenbildung von Poly-2,7-(9,9-dialkylfluoren) und Poly-2,7-(N-(alkyl)carbazol) durch Oxidation.

Die einfachste Darstellungsweise von 2,7-Dibromcarbazol mit Arylsubstituenten ist die Pd-katalysierte Buchwald-Kupplung zwischen einem Arylhalogenid und dem Stickstoffatom des Carbazols. Zwingend für eine selektive Buchwald-Kupplung war der Einsatz von funktionalisierten Aryliodiden um eine Reaktion der Bromfunktionen des Carbazols zu verhindern.

Die Umsetzung von Trialkoxyphenyliodiden oder Alkylphenyliodiden hatte allerdings den Nachteil, dass für diese elektronenreichen und somit in einer Buchwald-Reaktion weniger reaktiven Aryliodide die Reaktionstemperaturen erhöht werden mussten. Dies hatte zur Folge, dass auch Bromsubstituenten des Carbazols reagierten und auch unter unterschiedlichster Reaktionsführung Produktgemische erhalten wurden. Auf Grund ähnlicher R_f -Werte lies sich aber die Trennung mittels Säulenchromatographie nicht gezielt durchführen.

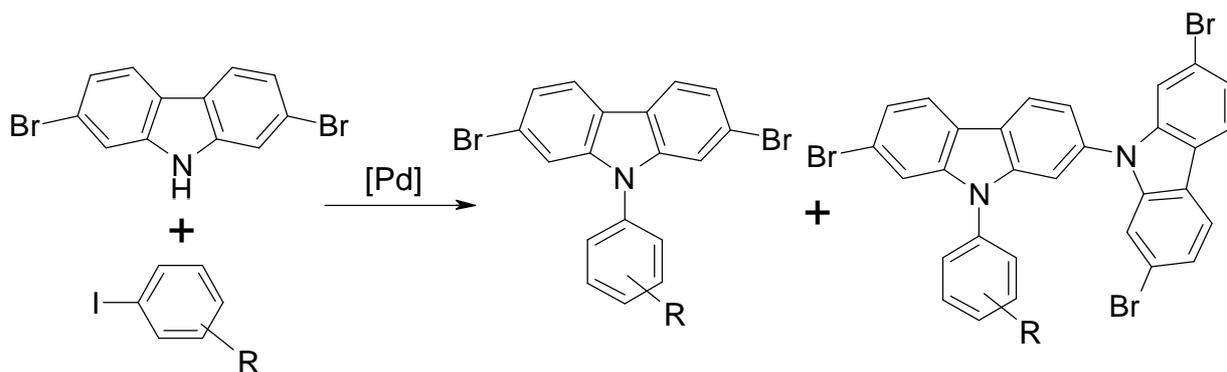


Abbildung 2.85 Buchwald-Reaktion zwischen 2,7-Dibromcarbazon und Aryliodiden (R = Alkyl oder Alkoxy).

Eine zweite Methode zur Darstellung von Carbazolen mit Arylgruppen ist die nukleophile Substitution am Aromaten, d.h. die Substitution des Fluoratoms eines Arylfluorids durch das Stickstoffatom des Carbazols. Diese Reaktion beschränkt sich allerdings auf sehr elektronenarme Arylfluoride (Abbildung 2.86), wie z.B. p-Fluornitrobenzol oder p-Fluorbenzoesäureester, welche dann aber als Substituent am Stickstoffatom den elektronenreichen Charakter des Carbazols negativ verändern würden. Die Veränderung der elektronischen Eigenschaften und die notwendige Einführung von löslichkeitsfördernden Alkylketten macht eine anschließende Funktionalisierung der so gewonnenen Carbazole notwendig.

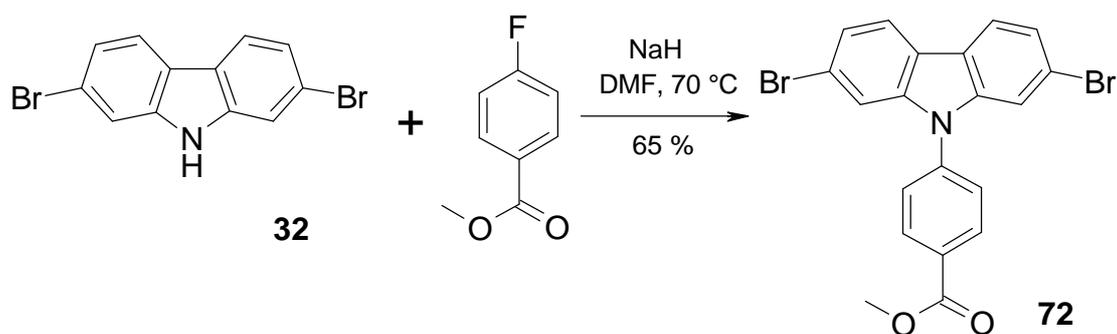


Abbildung 2.86 Darstellung eines 9-Arylcarbazols durch nukleophile Substitution des Fluorsubstituenten von p-Fluorbenzoesäuremethylester.

Die nukleophile Substitution von 2,7-Dibromcarbazon (**32**) mit p-Fluorbenzoesäuremethylester ließ sich erfolgreich mit NaH in DMF durchführen (65 % Ausbeute), zur Aufreinigung des schwer löslichen Produkt genügte eine Rekrystallisation aus DMF. Zwecks Verbesserung der Löslichkeit des Endproduktes wurden anschließend löslichkeitsfördernde Gruppen eingeführt. Die Einführung dieser Gruppen gelang durch die Umsetzung von **72** mit Lithiumorganylanen (Abbildung 2.87), die durch Lithiierung aus

Octyloxyphenylbromid gewonnen wurden (70 % Ausbeute). Das aus der Reduktion erhaltene Zwischenprodukt **73** zeigte bereits eine gute Löslichkeit, wurde aber zur Entfernung der säureempfindlichen OH-Gruppe am benzylichen Kohlenstoffatom in einer Kondensationsreaktion mit Phenol umgesetzt.

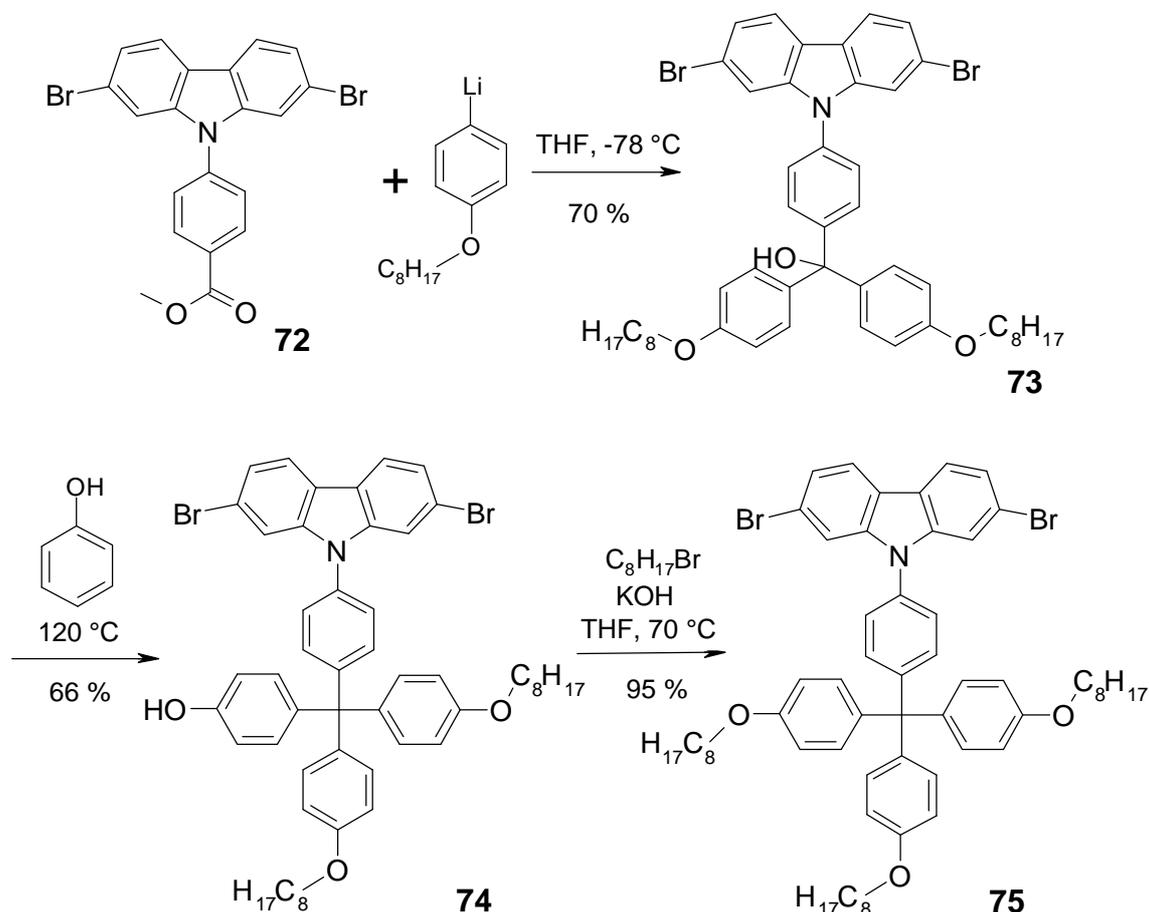


Abbildung 2.87 Darstellung des Monomers **75** durch Umsetzung von **72** mit dem Lithiumorganyl von Octyloxyphenylbromid, anschließender Kondensation mit Phenol und Schützung der Phenolfunktion durch Alkylierung mit Octylbromid.

Diese säurekatalysierte Kondensation in Phenol gelang nach Optimierung der Reaktionsbedingungen in 66 % Ausbeute und lieferte nach einer Säuberung mittels Säulenchromatographie das Zwischenprodukt **74**. Die Schützung der Phenolfunktion wurde mit Octylbromid in THF durchgeführt und ergab in sehr guter Ausbeute (95 %) das Monomer 2,7-Dibrom-9-(4-[tris-(4-octyloxy-phenyl)-methyl]-phenyl)carbazol (**75**).

2.3.4.4 Synthese von arylsubstituierten Polycarbazolen

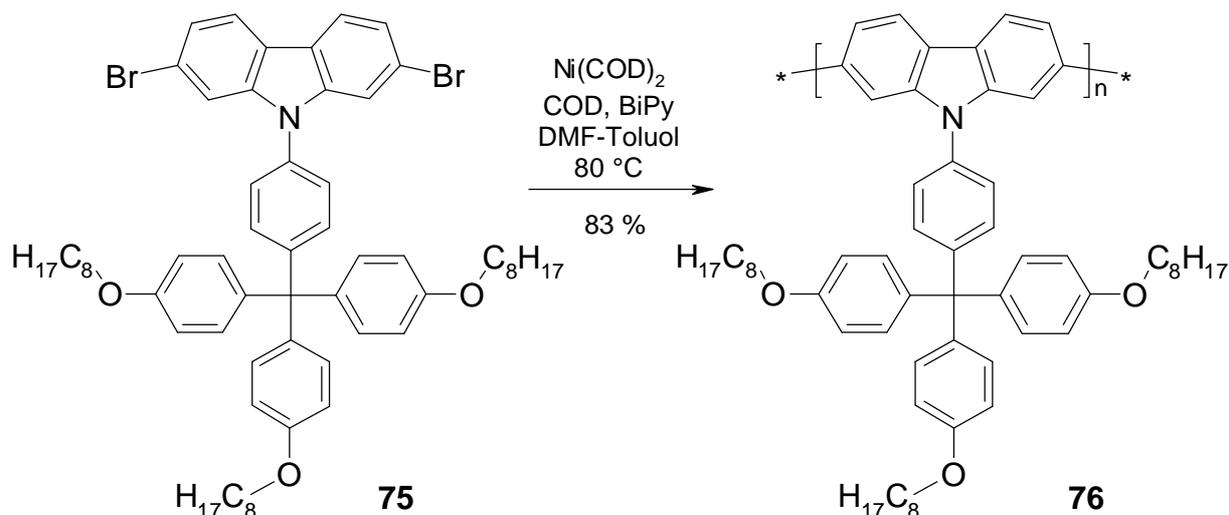


Abbildung 2.88 Yamamoto-Polykondensation zur Darstellung von Polymer 76.

Die Yamamoto-Polykondensation des Monomers **75** lieferte ein Polycarbazol (Abbildung 2.88), welches ein sehr hohes Molekulargewicht von $M_n = 9,15 \cdot 10^4$ g/mol sowie $M_w = 2,23 \cdot 10^5$ g/mol (PS-Kalibration) und eine außerordentliche thermische Stabilität bis zu 350 °C aufweist. Auf Grund der sehr sperrigen Substituenten, die in Tetraederform von der Polymerkette wegstehen und somit eine zu starke Wechselwirkung zwischen den Ketten unterbinden, zeigt das Polymer **76** eine hervorragende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie THF oder Dichlormethan. Anders als bei Poly-2,7-(9-(2-decyltetradecyl)carbazol) (**63**) fehlt bei **76** jeglicher Phasenübergang in der DSC-Kurve, was auf den wesentlich sperrigeren Substituenten zurückzuführen sein kann.

2.3.4.5 Untersuchung der optischen Eigenschaften des Polymers 76

Die UV/VIS- und PL-Spektren von **76** in Lösung (1 mg / 50 mL THF) und im Festkörper sind in den Abbildungen 2.89 sowie 2.90 gezeigt. Das Absorptionsmaximum von **76** in Lösung befindet sich bei 387 nm, zeigt aber keine Strukturierung durch Vibrationsseitenbanden auf. Im Gegensatz dazu hat die Fluoreszenzemission eine deutliche Vibrationsbandenstruktur mit dem Maximum bei 415 nm, einer Seitenbande bei 437 nm und einer Schulter bei ~ 470 nm. Genauso wie bei dem alkylierten Polycarbazol **63** ist in den

Spektren von **76** in Lösung kein Anzeichen von Aggregation oder Excimerenbildung zu erkennen.

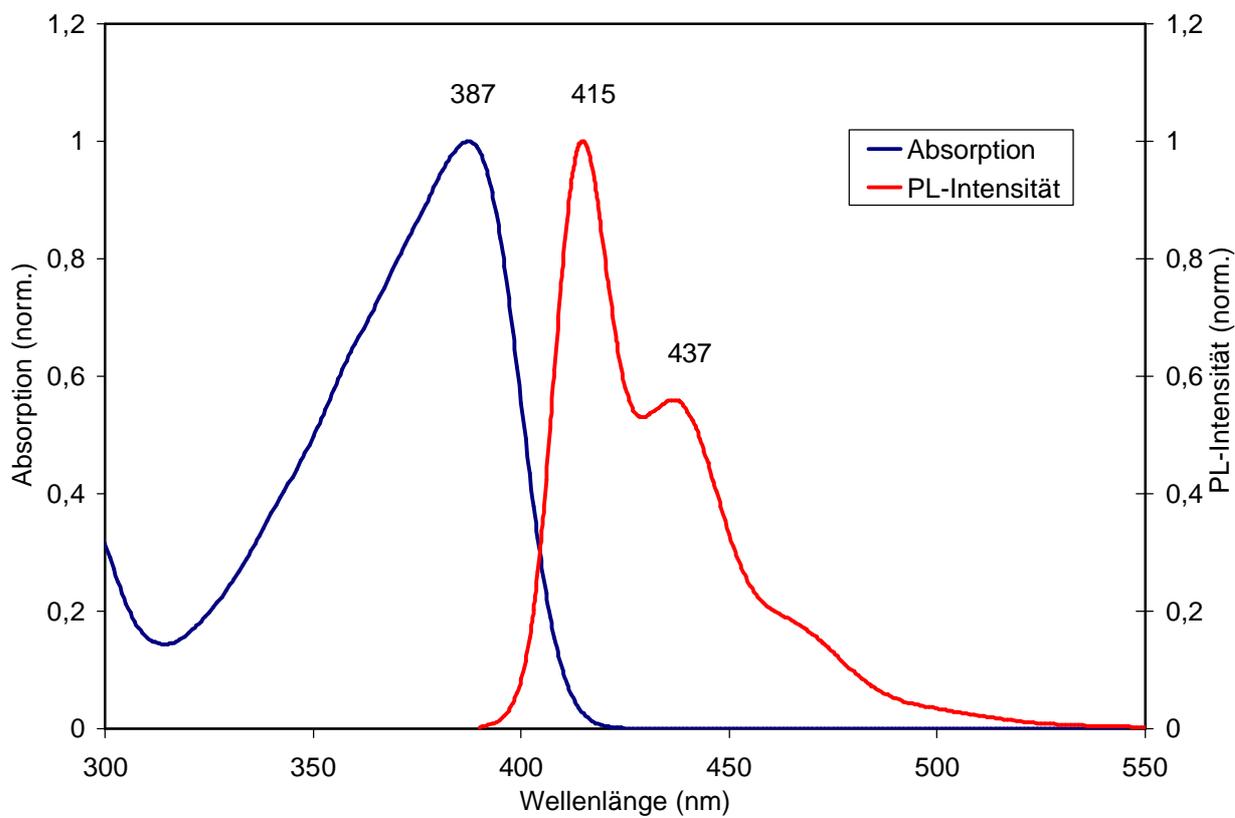


Abbildung 2.89 UV- und PL-Spektren ($I_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$) von Polymer **76**. Die Spektren wurden in Lösung (THF, 1 mg/50 mL) aufgenommen.

Im Vergleich zu dem alkylierten Polycarbazol **63** fällt aber auf, dass die Banden der optischen Spektren des Polycarbazol **76** eine leichte hypsochrome Verschiebung aufweisen. Beide, das UV- und das PL-Spektrum, zeigen eine Verschiebung von $\sim 5 \text{ nm}$ zu kürzeren Wellenlängen auf, was auf eine kürzere Konjugationslänge der Polymerkette hindeutet. Da aber, vorausgesetzt, dass die GPC-Messungen annähernd das korrekte Molekulargewicht liefern, das Polymer **76** ein größeres Molekulargewicht als **63** aufweist, kann die unerwünschte hypsochrome Verschiebung nicht auf eine kürzere Polymerkette zurückzuführen sein. Die Verschiebung der Banden muss folglich die Ursache in einer Veränderung der Konformation der Polymerhauptkette haben. Anscheinend verursacht der große Substituent in **76** eine Verdrehung der Wiederholungseinheiten gegeneinander, so dass die Konjugation der Hauptkette etwas kürzer wird als bei Polymer **63**.

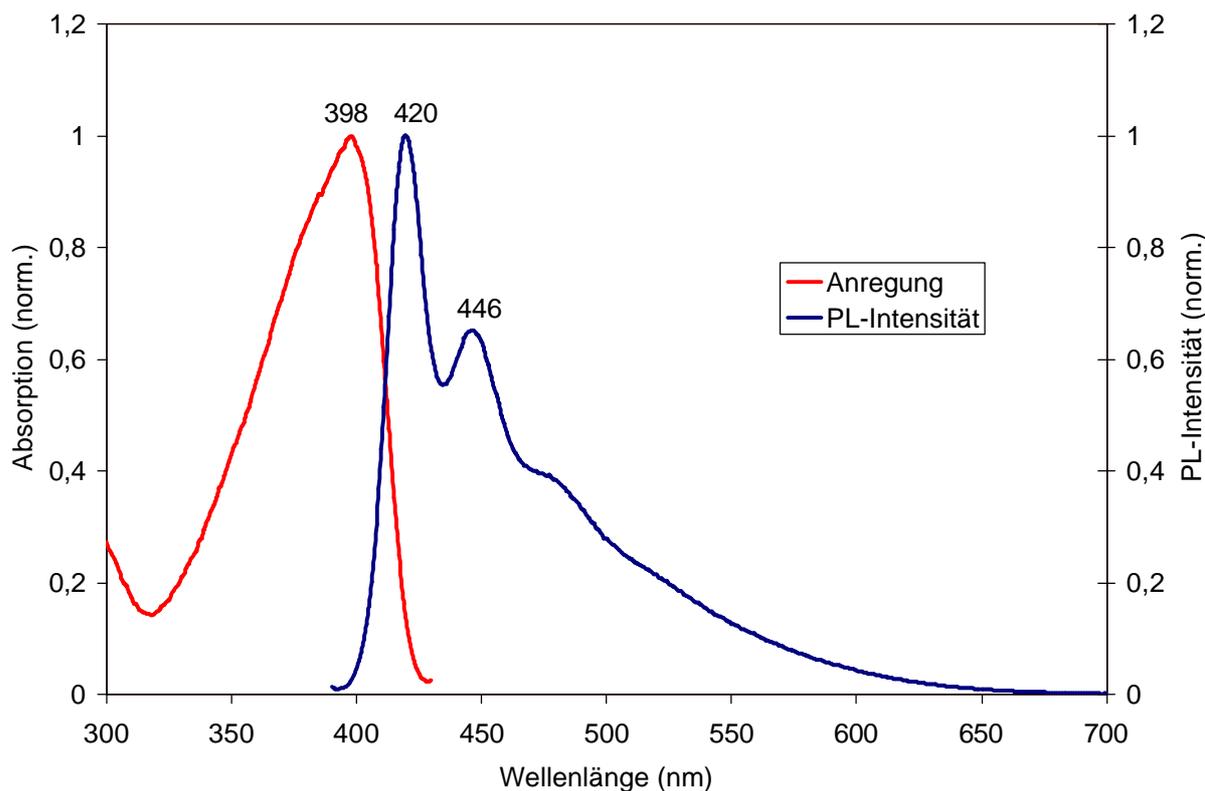


Abbildung 2.90 Anregungs- und PL-Spektrum ($I_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$) eines Filmes von **76.**

Das Film-Spektrum von **76** weist mit dem Maxima bei 420 nm und 446 nm nur eine kleine bathochrome Verschiebung gegenüber dem Spektrum in Lösung auf (Abbildung 2.90). Dies deutet auf eine wenig veränderte Geometrie der Ketten bzw. nur eine geringfügig vergrößerte Konjugation auf Grund von Packungsphänomenen hin, was eindeutig die Folge der großen sperrigen Substituenten ist. Die sperrigen Substituenten unterdrücken auch effizient die Aggregation, so dass das Spektrum des Films im Vergleich zum Spektrum in Lösung nur eine geringfügige Verbreiterung in den niederenergetischen Emissionsbereich erfährt.

Die PL-Spektren in Lösung und im Festkörper weisen das Polycarbazol **76**, welches im Unterschied zu den anderen dargestellten Polycarbazolen einen Arylsubstituenten besitzt, als ein blaues Emittermaterial aus. Vorteilhaft erscheint, als Folge der sperrigen Substituenten, vor allem die geringfügige Verbreiterung des Spektrums im Festkörper, was eine stabile blaue EL-Emission erwarten lässt. Das verglichen mit **63** deutlich hypsochrom verschobene PL-Maximum muss eine Folge der Verdrillung der Carbazoleinheiten sein, da **76** ein wesentlich höheres Molekulargewicht als **63** besitzt.

2.3.4.6 Analyse der elektronischen Eigenschaften von Polymer 76

Um die Stabilitätsunterschiede zwischen dem Polycarbazol **76** mit Arylsubstituenten und dem Polycarbazol **63** mit Alkylsubstituenten während der Oxidation zu untersuchen, wurden an **76** CV-Messungen durchgeführt. Dazu erfolgte, ähnlich wie bei den vorhergehenden Untersuchungen, die cyclovoltammetrische Messung eines durch Auftropfen einer Lösung von **76** auf eine Platinelektrode erhaltenen Polymerfilms. Die Wahl der gleichen Messparameter wie Acetonitril als Lösungsmittel, Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt und die Messgeschwindigkeit von 100 mV/sec sollen die Vergleichbarkeit der Messungen an der beiden Polymere **63** und **76** ermöglichen.

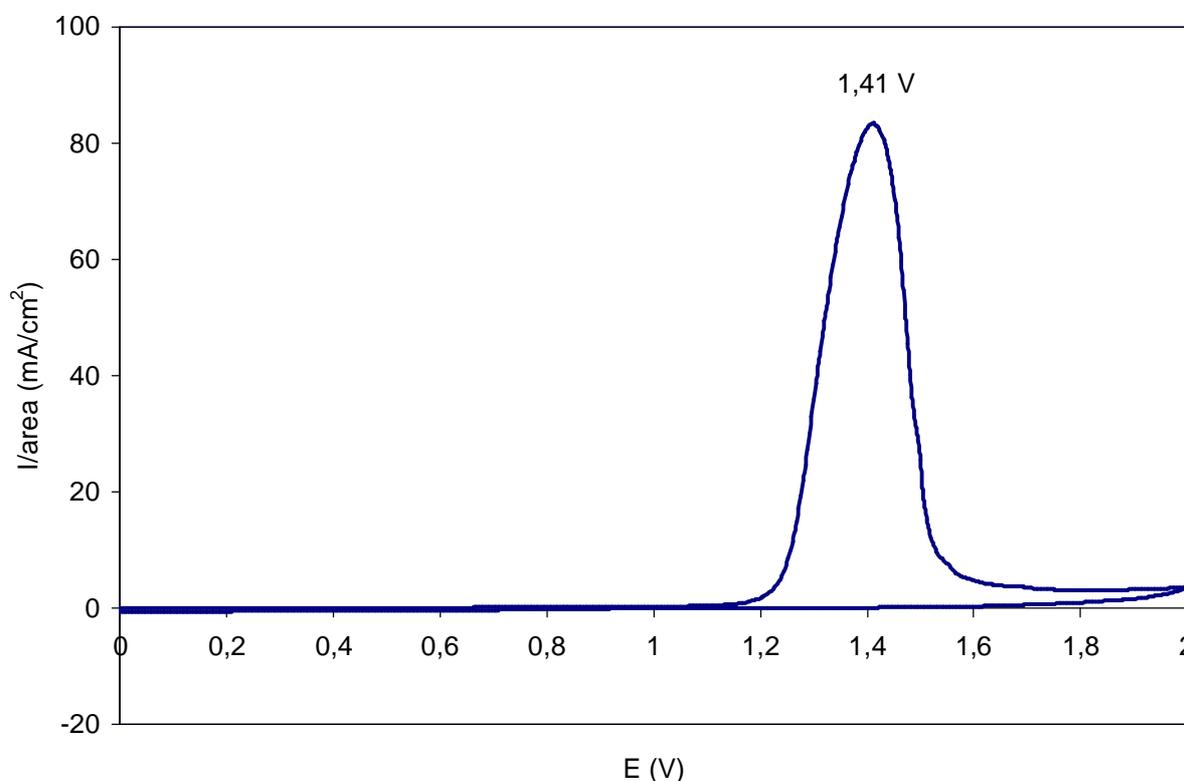


Abbildung 2.91 Cyclovoltammogramm von **76** als Film auf einer Platinelektrode mit Acetonitril als Lösungsmittel und Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt.

Wie aus Abbildung 2.91 deutlich wird, zeigt dass Polymer **76** eine irreversible Oxidation mit einem Peakpotential von 1,41 V (Ein Reduktion ist auf Grund des elektronenreichen Charakters des Polymers bis -2 V nicht feststellbar.). Anders als bei Polymer **63** mit Alkylketten treten nach der ersten Oxidation aber keine weiteren Oxidationsstufen auf. Die Lage des HOMO-Niveaus lässt sich aus dem Potential des Beginns der Oxidation berechnen, welche bei $\sim 1,25$ V einsetzt. Mit der empirischen Formel⁴⁹ $I_p =$

($E'_{ox} + 4,4$) eV ergibt sich ein Ionisationspotential von $I_p = 5,65$ eV, was im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmungsmethode identisch zu dem des alkylierten Polycarbazols **63** ist ($I_p = 5,6$ eV). Aus der Differenz des Ionisationspotentials und der optischen Bandlücke ($E_g \sim 3$ eV) erhält man eine Elektronenaffinität von $E_a = 2,6$ eV. Diese ist ebenfalls identisch mit der Elektronenaffinität von Polymer **63** und damit niedriger als die von Poly-2,7-(9,9-dioctylfluoren).

Genauso wie das Polymer **63** zeigt das Polymer **76** eine irreversible Oxidation, d.h. die Einführung von Arylsubstituenten im Polymer **76** erbringen im Vergleich zu den Alkylketten des Polymers **63** keine verbesserte Stabilität. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der Grund für die Irreversibilität der Oxidation die in Abbildung 2.67 gezeigte Dimerisierung von zwei Wiederholungseinheiten ist. Inwieweit das irreversible Oxidationsverhalten abträglich für Anwendbarkeit dieser Poly-2,7-carbazole in elektronischen Bauteilen ist, muss noch durch weitergehenden physikalischen Untersuchungen geklärt werden.

Weitergehend werden nun in den nächsten Kapiteln die Möglichkeiten der Darstellung von Polycarbazolen mit speziellen funktionalen Gruppen, wie z.B. Ankergruppen, untersucht.

2.3.4.7 Polycarbazole mit Ankergruppen für den Einsatz in Solarzellen

Die Hauptaufgabe dieser Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Nann zum Bau einer Solarzelle aus CdTe-Nanopartikeln war die Darstellung von konjugierten Polymeren mit komplexbildenden Ankergruppen, die eine Ankopplung des Polymers an die CdTe-Tetrapods ermöglichen. Das Polycarbazol sollte mit den Ankergruppen die Nanopartikel stabilisieren und gleichzeitig als Donormaterial eine elektrisch aktive Komponente sein.

Für die Koordination an der Oberfläche eines CdTe-Nanopartikel eignen sich vor allem primäre Amine, weshalb versucht wurde, ein Polymer mit freien Aminfunktionen in der Seitenkette zu synthetisieren. Die Einführung dieser Aminfunktionen in ein konjugiertes Polymer kann entweder durch den Einsatz eines Monomers mit freien oder mit einer geschützten Aminogruppe erfolgen. Die Verwendung eines Monomers mit geschützter Aminfunktion in der Polymerisation hat zwar den Nachteil einer polymeranalogen Reaktion zur Entfernung der Schutzgruppe, vorteilhaft erscheint aber vor allem die chromatographisch saubere Gewinnung dieses Monomer. Zudem werden durch die Schutzgruppe die Tendenz der Aminfunktion verringert, Wasser aufzunehmen oder Nebenreaktionen durch Komplexbildung auszuführen.

Die Darstellung eines Carbazolpolymers mit Aminogruppen sollte über die Einführung einer Nitrilfunktion in das Monomer und Reduktion der Nitrilgruppen im Polymer durchgeführt werden. Dazu erfolgte die Alkylierung von 2,7-Dibromcarbazol (**32**) mit 6-Bromhexannitril, welche 6-(2,7-Dibromcarbazol)hexannitril (**77**) in 68 % Ausbeute lieferte (Abbildung 2.92). Entgegen den Erwartung gelang es jedoch nicht, die Nitrilfunktion zu reduzieren, so ergaben Testreaktionen am Monomer mit LiAlH_4 und B_2H_6 jeweils nur das Edukt.

Eine zweite Möglichkeit, primäre Amine zu gewinnen, ist die Hydrolyse von Phthalimiden (Gabriel-Synthese). Die Gewinnung eines geeigneten Carbazolmonomers gelang mit Hilfe der nukleophilen Substitution des Bromsubstituenten an N-(6-Bromhexyl)phthalimid (**78**) durch 2,7-Dibromcarbazol (**32**). Die Synthese unter Einsatz von NaH in DMF verlief in sehr guter Ausbeute (90 %) und lieferte nach Säulenchromatographie das reine Monomer N-[6-(2,7-Dibromcarbazol-9-yl)-hexyl]phthalimid (**79**).

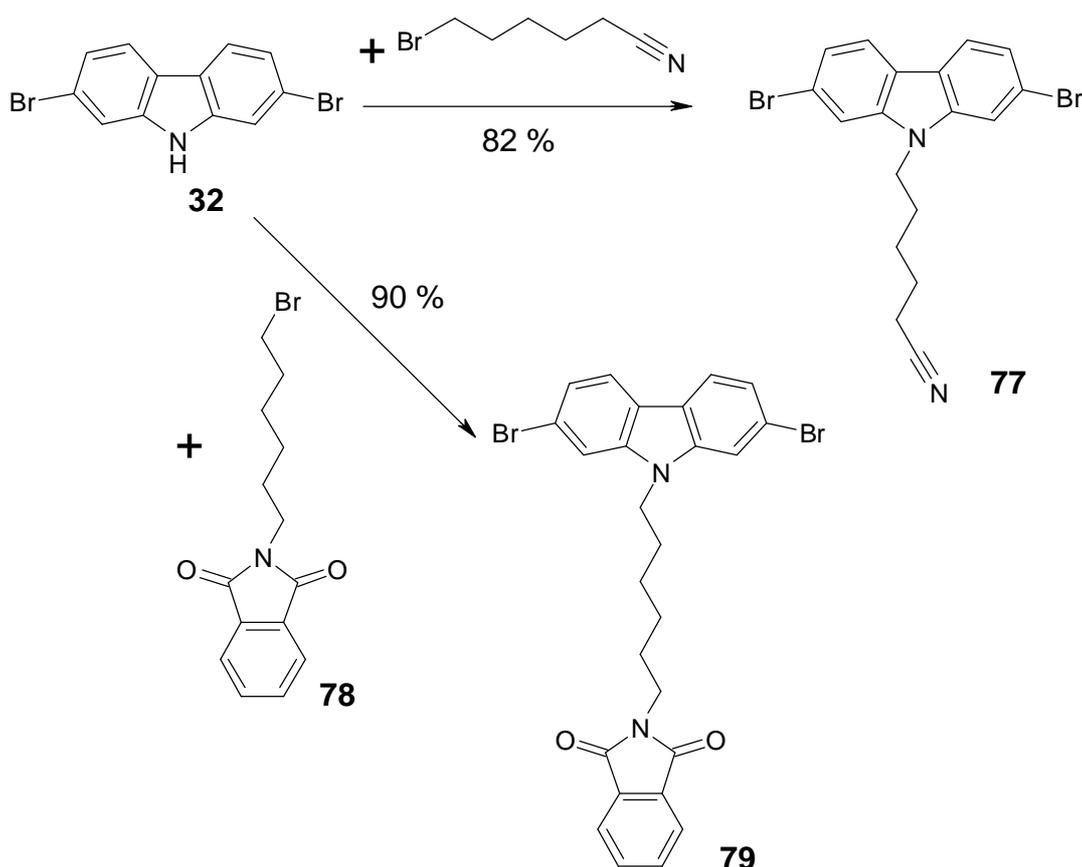


Abbildung 2.92 Darstellung von 6-(2,7-Dibromcarbazol)hexannitril (**77**) und N-[6-(2,7-Dibromcarbazol-9-yl)-hexyl]phthalimid (**79**) (jeweils DMF, K_2CO_3 , 80 °C)

Durch eine Yamamoto-Polykondensation mit 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren als löslichkeitsvermittelndem Comonomer (66 % Mol-Prozent) gelang es anschließend, **79** zu polymerisieren (Abbildung 2.93). Die Polykondensation ergab das statistische Copolymer **80**

Kapitel 2

mit einem Molekulargewicht M_n von $8,90 \cdot 10^4$ g/mol sowie M_w von $2,60 \cdot 10^5$ g/mol (PS-Kalibrierung), dieses Molekulargewicht entspricht mehr als 88 Fluoren- und 44 Carbazoleinheiten. Im Anschluss an die Synthese des Polymers erfolgte die Abspaltung der Phthalimidschutzgruppe durch Umsetzung des Polymers mit einem Überschuss Ethylendiamin in Ethanol. Wie schon am Monomer getestet, verlief auch beim Polymer **80** die Reaktion erfolgreich, was durch das Fehlen der Carbonylbande im IR-Spektrum verdeutlicht wurde. Allerdings wies das vor der Abspaltung der Schutzgruppe gut lösliche Polymer **80** nach dieser Reaktion fast keine Löslichkeit mehr auf. Anscheinend bilden die primären Amine zu viele Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten in **81** aus, die auch von polaren Lösungsmitteln wie THF oder DMF nicht unterbunden werden können.

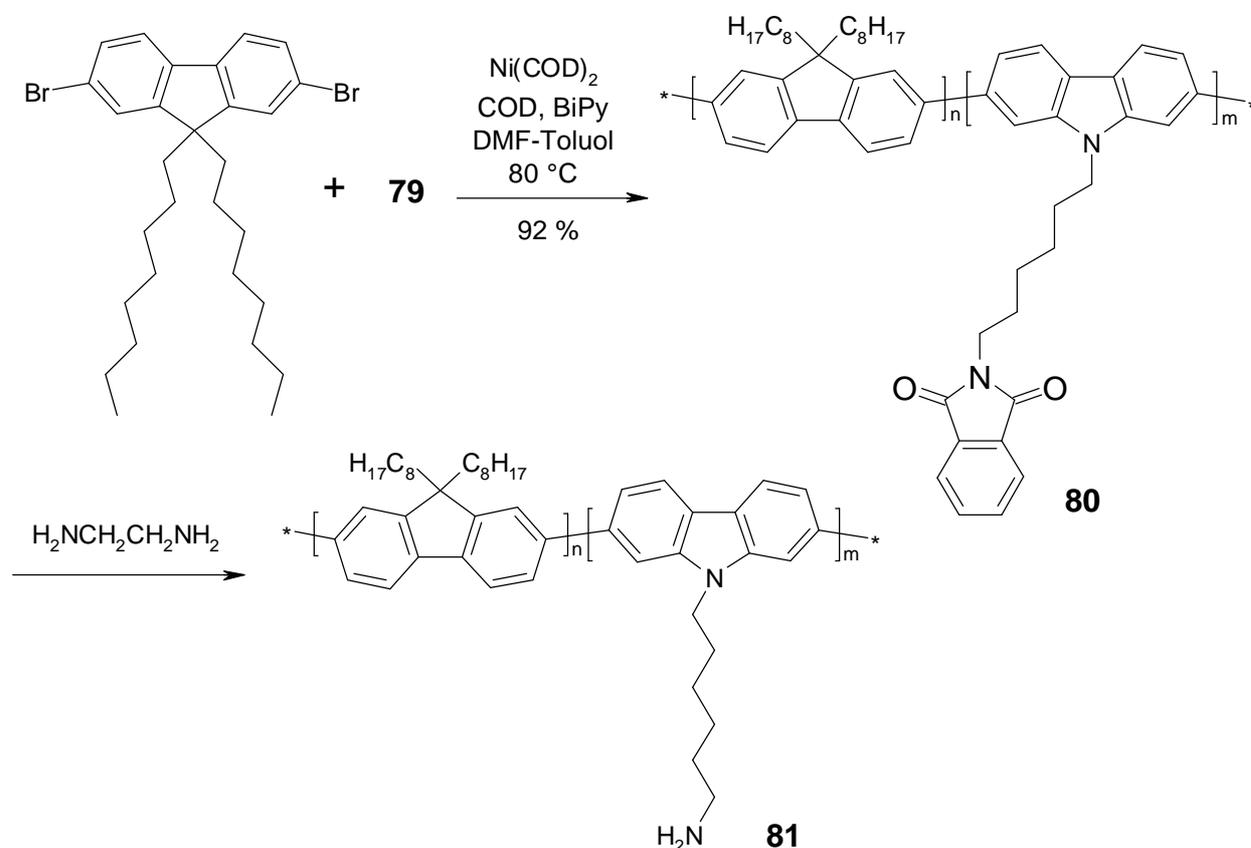


Abbildung 2.93 Darstellung des Copolymers **81** durch Yamamoto-Polykondensation und Entfernung der Phthalimidschutzgruppe.

Die schlechte Löslichkeit des Polymers **81** verhinderte dann auch jegliche Verarbeitung und somit eine Verwendung des Polymers als Lochleiter in Solarzellen mit Nanopartikeln.

Zur Verbesserung der Löslichkeit war es folglich notwendig, ein Polymer mit Ankergruppen darzustellen, die keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen

ausbilden können. Estergruppen sind zwar weniger gut zur Koordination auf der Oberfläche der Nanopartikel geeignet als Amingruppen, von Vorteil stellt sich allerdings die fehlende Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Estergruppen dar.

Die Synthese eines entsprechenden Carbazolmonomers erfolgte ähnlich wie vorherig anhand einer nukleophilen Substitution (Abbildung 2.94). Dementsprechend wurde 2,7-Dibromcarbazol (**32**) mit dem kommerziell erhältlichen 6-Bromhexansäureethylester (**82**) zum 6-(2,7-Dibromcarbazol-9-yl)hexansäureethylester (**83**) in 84 % Ausbeute umgesetzt.

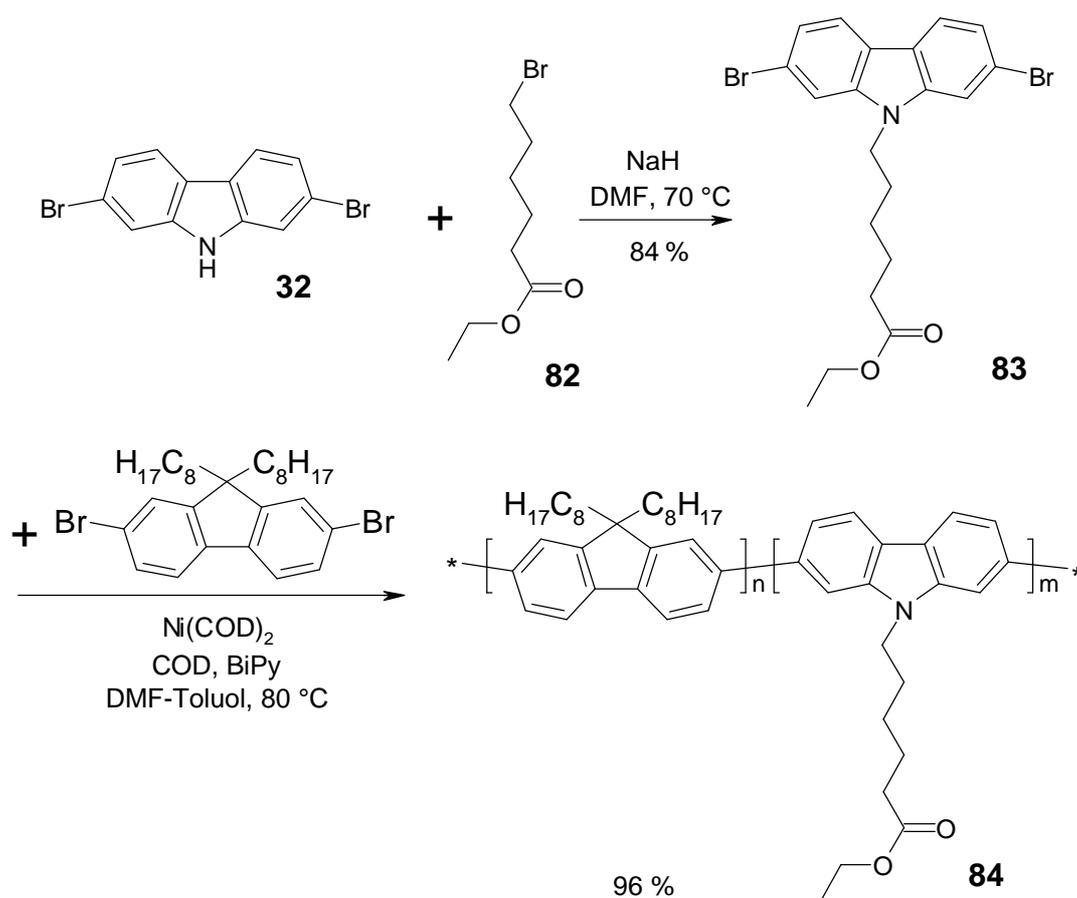


Abbildung 2.94 Darstellung des statistischen Copolymers **84**.

Anschließend erfolgte die Polymerisation des Monomers **83** in einer Yamamoto-Polykondensation, die zur Erhöhung der Löslichkeit des Produktes mit 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren als Comonomer vorgenommen wurde (Abbildung 2.94). Das dabei eingesetzte Mengenverhältnis der beiden Monomere betrug 80 % 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren und 20 % **83** (Molprozent), wodurch jede fünfte Einheit des dargestellten statistischen Copolymers über eine Ankergruppe verfügen sollte. Aus der Nickel-vermittelten Polykondensation konnte das statistische Copolymer **84** mit einem sehr hohen Molekulargewicht von $M_n = 1,50 \cdot 10^5$ g/mol sowie $M_w = 4,50 \cdot 10^5$ g/mol (PS-Kalibration) erhalten werden, was ca. 180 Fluoren und

44 Carbazoleinheiten entspricht. Das Vorhandensein der Ankergruppen in **84** belegte die deutliche Carbonylbande der Esterfunktionen bei 1734 cm^{-1} . Die Eignung von **84** als Donatormaterial konnte anhand einer CV-Messung eines Filmes gezeigt werden. Trotz des geringen Anteils von nur 20 % Carbazoleinheiten weist **84** ein gleich hohes HOMO-Niveau ($-5,6\text{ eV}$) wie das Homopolycarbazol **63** auf, welches im Vergleich zu Polyfluorenen ($-5,8\text{ eV}$) leicht erhöht ist.

Die Resultate der Verwendung von **84** zum Bau einer Solarzelle mit CdTe-Nanopartikeln werden weiter unten im Kapitel „Anwendungen von Polycarbazolen in elektronischen Bauteilen“ beschrieben und erörtert. Im nachfolgenden Kapitel wird hingegen die Synthese eines vernetzbares Polycarbazols dargestellt.

2.3.4.8 Polycarbazol als Lochtransportschicht

In OLED und Solarzellen werden zur Verbesserung der Ladungsinjektion von den Elektroden und zum Blockieren von Ladungsträgern häufig spezielle Ladungstransport- bzw. Sperrschichten eingebaut. Zum besseren Elektrontransport von der Kathode bzw. zur Blockierung von Löchern in OLEDs werden elektronenarme Materialien z.B. auf der Basis von Oxadiazolen oder anderen stickstoffhaltigen Heteroaromaten eingesetzt.⁶² Zur Erleichterung der Lochinjektion hingegen finden vor allem verschiedene Triphenylamin- bzw. Carbazolderivate Verwendung, dabei handelt es sich vor allem aber um kleine Moleküle und nicht um Polymere.⁵⁹ Die Aufbringung von Schichten aus molekularen Materialien erfordert aber immer technisch aufwendige Hochvakuumsublimationen, die sich schlecht in industrielle Produktionsprozesse einbringen lassen. Für die Produktion von OLED oder Solarzellen im industriellen Maßstab sind einfachere und billigere Beschichtungsmethoden wie Spincoating oder Drucktechniken erforderlich, die sich vor allem mit löslichen, halbleitenden Polymeren verwirklichen lassen. Ein Problem beim Auftragen von mehreren aufeinanderfolgenden Polymerschichten aus der Lösung ist aber, dass das Lösungsmittel beim Aufschleudern einer zweiten Schicht die darunterliegende erste Schicht anlost und dadurch zerstört. Es ist somit erforderlich, dass die Polymere der einzelnen Schichten eine sogenannte Orthogonalität ihrer Löslichkeitseigenschaften aufweisen. Die Polymere müssen also in unterschiedlichen Lösungsmitteln löslich sein, in denen das jeweils andere Polymer nicht löslich ist. Für die meisten halbleitenden Polymere stellt diese Anforderung ein Problem dar, da fast alle dieser Polymere ein aromatisches Rückgrad und löslichkeitsfördernde Alkylketten besitzen und

folglich ähnlich polare Lösungsmittel erfordern. Eine der wenigen Ausnahmen stellt bisher das Lochtransportmaterial PEDOT (Poly-(2,3-dihydrothieno(3,4b)-1,4-dioxin)) dar, das mit PSS (Poly-(styrolsulfonsäure)) dotiert aus Wasser aufgetragen werden kann (Abbildung 2.95). Neben der einfachen Lochinjektion von der ITO-Anode (Austrittsarbeit ca. 4,8 eV) in PEDOT auf Grund eines ähnlichen HOMO-Niveaus von 5,0 – 5,2 eV, hat die Verwendung von PEDOT auch den Vorteil, dass die Unebenheiten der ITO-Oberfläche ausgeglichen werden können. Auf diese Weise wird ein besserer Kontakt zu den nachfolgenden Schichten erreicht und mögliche Kurzschlüsse durch Durchkontaktierung unterbunden.

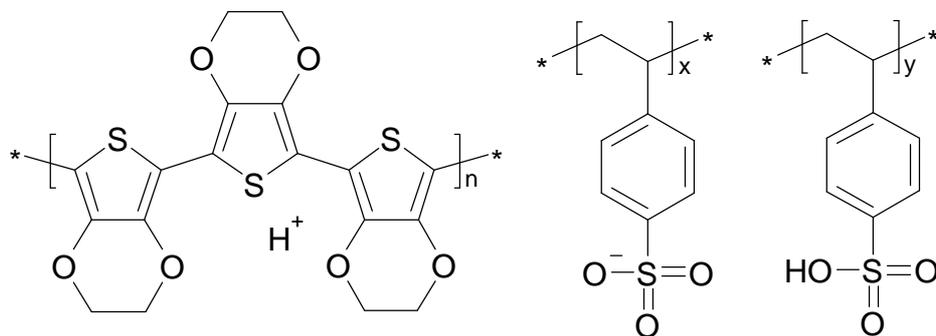


Abbildung 2.95 Poly-(styrolsulfonsäure)-poly-(2,3-dihydrothieno(3,4b)-1,4-dioxin)-salz (PEDOT/PSS)

Die Anforderungen an ein Lochinjektionsmaterial in einer OLED gestellt werden, sind folglich ein ähnlich hohes HOMO-Niveau wie die Austrittsarbeit an der ITO-Elektrode (ca. 4,8 eV) und eine Unlöslichkeit in dem Lösungsmittel, das für die nachfolgende Polymerschicht in der OLED verwendet wird. Das Fehlen von Löslichkeit in einem bestimmten Lösungsmittel kann aber auch durch Verringerung der Löslichkeit des Polymerfilms z.B. durch Vernetzung (cross-linking) erreicht werden.⁷⁵ Die Vernetzung von konjugierten Polymeren wie den elektronenreichen Polycarbazolen nach der Verfilmung erfordert die Einführung von polymerisierbaren Gruppen in das Polymer bzw. in das Monomer. Eine synthetisch einfache Variante zur Einführung von polymerisierbaren Vinylfunktionen ist der Einsatz von p-Bromstyrol während der Polymerisation, wodurch zusätzlich auch eine Kontrolle über das Polymergewicht ermöglicht wird (Abbildung 2.96).

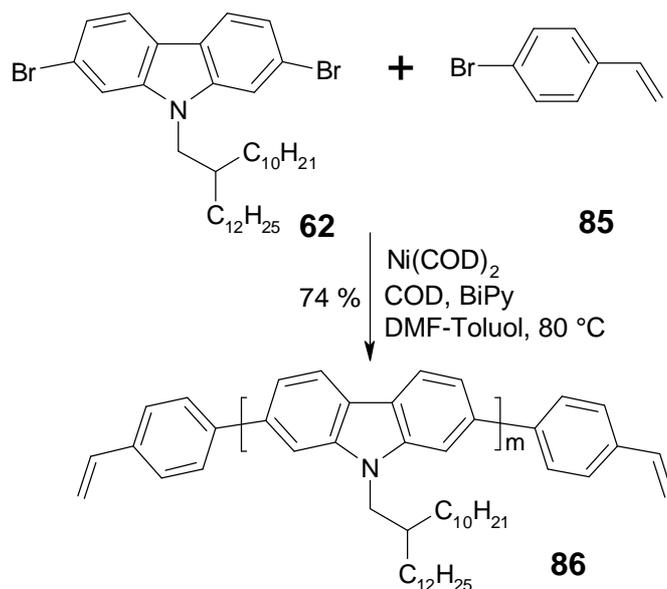


Abbildung 2.96 Darstellung des vernetzbaren Polycarbazols 86 durch Yamamoto-Polykondensation.

Poly(2,7-carbazol) mit seinem relativ hochliegenden HOMO-Niveau von 5,6 eV sollte sich nicht nur als blaues Emittiermaterial, sondern auch als Lochtransportschicht zwischen der Anode und einem anderen konjugierten Polymer eignen. Die Polymerisation des Monomers **62**, das zur Löslichkeitssteigerung die verzweigte 2-Decyltetradecylseitenkette trägt, liefert durch die Polymerisation mit p-Bromstyrol die Möglichkeit, ein lösliches Polymer (oder Oligomer) zu erhalten, welches nach Verfilmung thermisch vernetzt werden kann.

Die Polymerisation von Monomer **62** und p-Bromstyrol (**85**) wurde in einem Verhältnis von 85 % **62** und 15 % **85** durchgeführt, d.h. es war geplant durch die Endfunktionalisierung mit **85** ein Oligomer mit 12 Carbazoleinheiten darzustellen. Aus der Yamamoto-Polykondensation von **62** mit **85** wurde das Oligomer **86** erhalten, welches ein Molekulargewicht von $M_n = 7,1 \cdot 10^3$ g/mol sowie $M_w = 1,70 \cdot 10^4$ g/mol (PS-Kalibration) besitzt. Da die Kalibration mittels Polystyrol das Molekulargewicht für steife Poly(*para*-phenylene) (PPP) um ungefähr 20 % zu hoch angibt, liegt das aus dem Verhältnis p-Bromstyrol zu **62** erwartete Molekulargewicht M_n mit ca. $6,0 \cdot 10^3$ g/mol deutlich niedriger. Einen wesentlich genaueren Wert für das Molekulargewicht von PPPs ergibt sich mit einer Kalibration durch PPP-Standarts mit niedriger Polydispersität. Für das Oligomer **86** erhält man mit der PPP-Kalibration ein Molekulargewicht von $M_n = 5,7 \cdot 10^3$ g/mol sowie $M_w = 1,16 \cdot 10^4$ g/mol, was in mit 11 Wiederholungseinheiten fast genau dem erwarteten Molekulargewicht entspricht. Der Einbau der Styrolfunktionen an das Kettenende der Polymerkette wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **86** sichtbar, welches bei 6.79 ppm, 5.83 ppm sowie 5.23 ppm die Signale der Doppelbindung zeigt. Das Verhältnis der Integrationen der

Protonensignale der Doppelbindung zu denen der Alkylkette ergibt einen Wert von 10 – 11 Carbazoleinheiten zu 2 Styrolfunktionen. Dies entspricht in etwa dem in der Polymerisation eingesetzten Verhältnis von Endgruppen zu Wiederholungseinheit, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass der größte Teil der Polymerketten von **86** an beiden Kettenenden mit Styrolgruppen versehen ist.

2.3.4.9 Untersuchung der optischen Eigenschaften von Polymer **86**

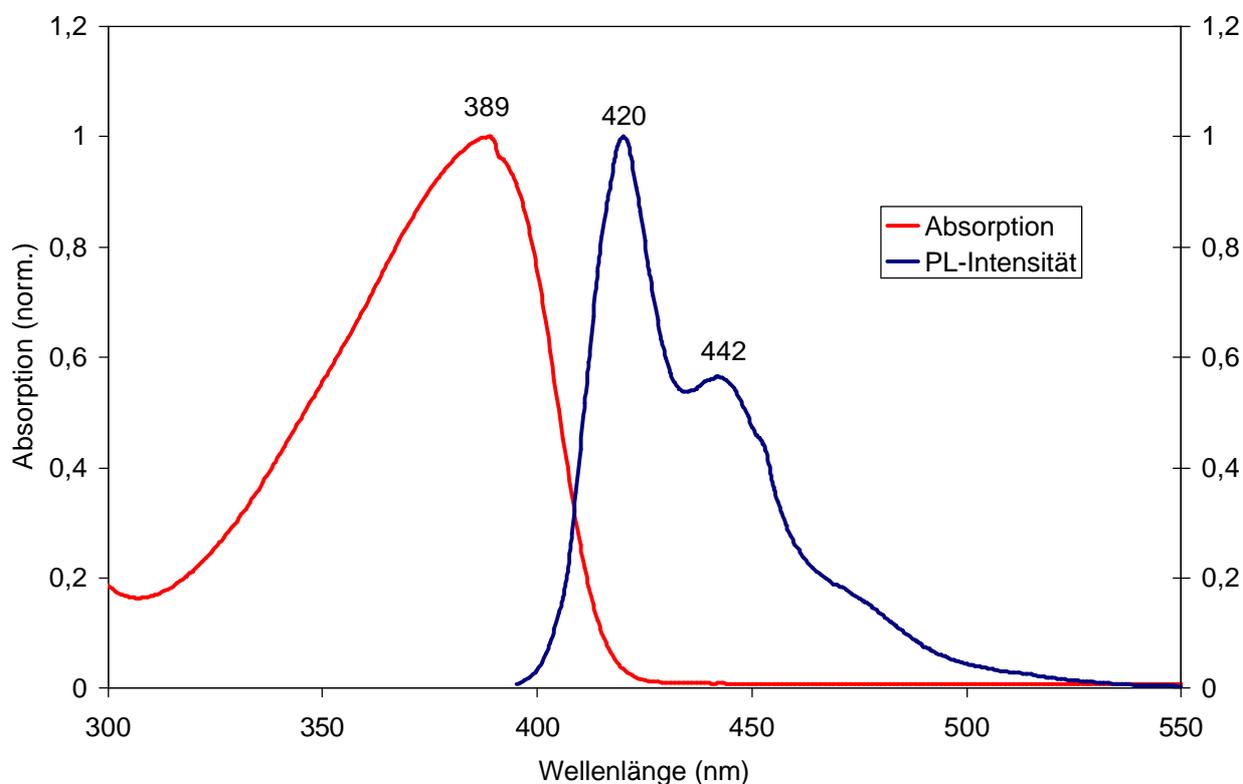


Abbildung 2.97 UV- und PL-Spektren von Polymer **86 in Lösung (THF).**

In Abbildung 2.97 sind die UV/VIS- und PL-Spektren des Oligomers **86** in THF-Lösung (1 mg / 50 mL) abgebildet. Das Maximum der UV-Absorption befindet sich bei 389 nm und die Maxima der Fluoreszenz bei 420 nm bzw. 442 nm. Diese Werte entsprechen denen des hochmolekularen Polycarbazols **63**, welches das UV-Maximum bei 393 nm sowie die Fluoreszenzmaxima bei 421 nm und 445 nm besitzt. Das ähnliche optische Verhalten beider Materialien (**86** und **63**) deutet darauf hin, dass mit der Kettenlänge in **86** die effektive Konjugationslänge, d.h. die Konvergenz der optischen bzw. elektronischen Eigenschaften, erreicht wurde.

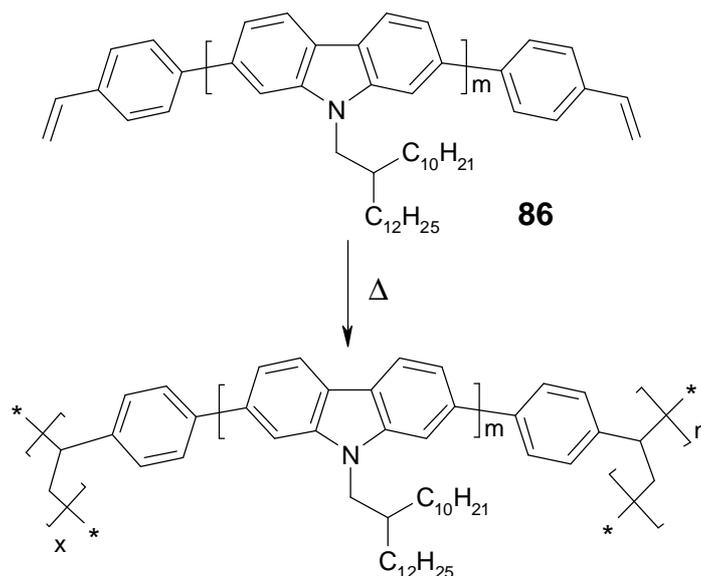


Abbildung 2.98 Thermische Vernetzung des Polymers 86

Zum Testen der Stabilität eines Filmes von **86** gegen Lösungsmittel erfolgte die Verfilmung und Vernetzung des Polymers. Eine an **86** durchgeführte DSC-Messung zur Bestimmung der notwendigen Vernetzungstemperatur lieferte kein deutliches Signal, sondern nur eine wellige, unbrauchbare Basislinie im Bereich zwischen 0 °C und 200 °C. Aus diesem Grund wurde die gleiche Vernetzungstemperatur von Klärner⁷⁵ et al. gewählt, die in ihrem styrolfunktionalisierten Polymer bei 175 °C eine exotherme Reaktion festgestellt hatten. Vom Polymer **86** wurde dann durch Aufschleudern auf Quarzglas ein Film gewonnen, welcher anschließend zur thermischen Vernetzung der Styrolfunktionen für mehrere Minuten auf 175 °C erhitzt wurde (Abbildung 2.98). In Abbildung 2.99 ist die UV-Absorption des vernetzten Films zu sehen, welche ähnlich wie in Lösung breit und strukturlos ist und ein Maximum bei 381 nm aufweist. Im Anschluss an die anfängliche UV-Messung wurde der Film auf der Quarzglasplatte intensiv mit Chloroform gespült und nach Trocknung wieder im UV-Spektrometer vermessen. Wie aus Abbildung 2.99 ersichtlich ist, bleibt der vernetzte Polymerfilm zum größten Teil auf der Glasplatte erhalten. Die Absorption ist geringfügig geringer geworden, was auf das Auswaschen einiger nicht vernetzter Oligomerketten hindeutet, allerdings bleibt der Film als ganzes erhalten. Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 388 nm und somit auf den Wert in Lösung ist wahrscheinlich nicht auf das Auswaschen von sehr kurzen Oligomeren zurückzuführen. Eine bevorzugte Vernetzung langer Ketten erscheint nicht plausibel, wahrscheinlicher ist eine Veränderung der Morphologie der Polymerketten, die zu einer größeren Konjugationslänge führt.

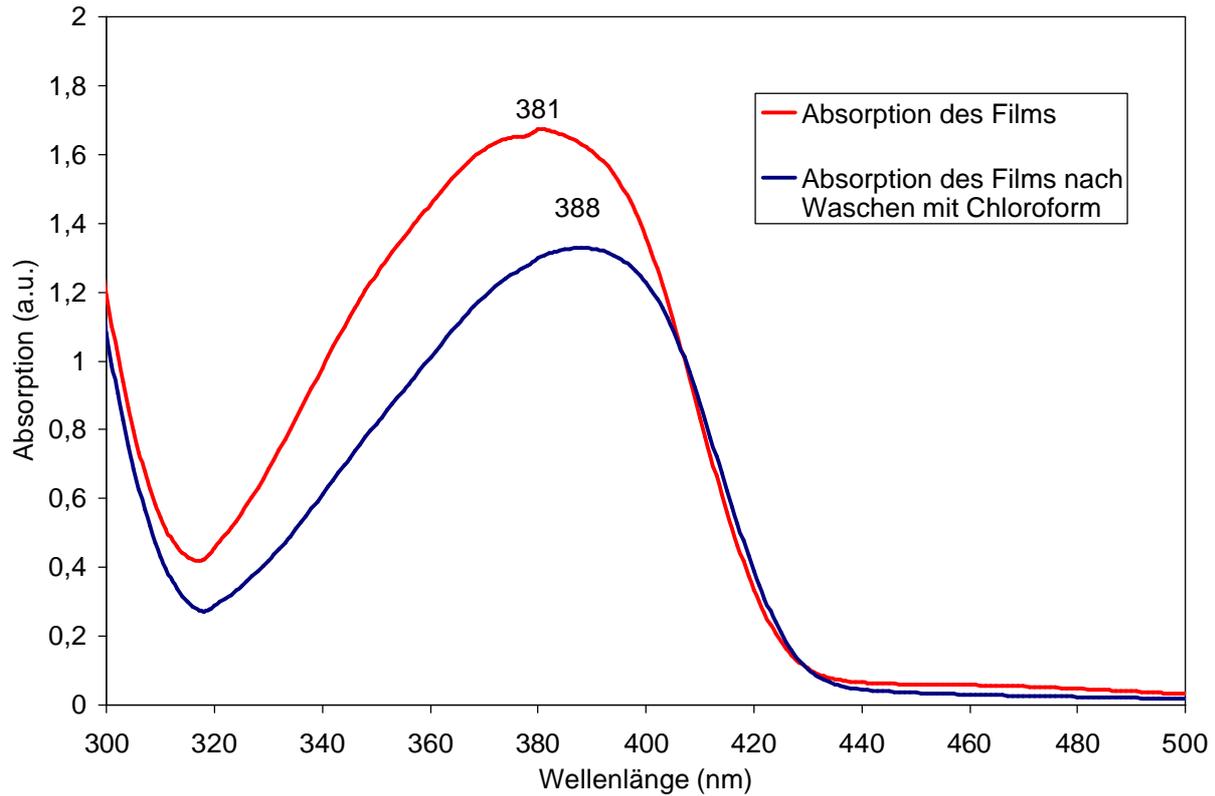


Abbildung 2.99 UV-Spektren eines vernetzten Filmes von 85 vor und nach dem Waschen mit Chloroform.

Die Darstellung des Polymers **85** zeigt, dass es möglich ist, mittels Ni-katalysierter Yamamoto-Polykondensation durch Styrol endfunktionalisierte Polycarbazole mit kontrolliertem Molekulargewicht zu synthetisieren. Die thermische Vernetzung der Endgruppen immobilisierte erfolgreich die Polymerketten, wodurch gegen Lösemittel stabile Polymerfilme erreicht werden konnten. Diese Stabilität gegenüber Lösungsmitteln ermöglicht das Auftragen von mehreren Polymerschichten mittels Aufschleudertechniken und die Gewinnung von stabilen Lochtransportschichten (bzw. Emitterschichten) aus Polycarbazol für OLED-Anwendungen.

Weitergehend werden nun die Eignung der hergestellten Polycarbazole als aktive Materialien in Leuchtdioden und Solarzellen untersucht.

2.4 Anwendungen von Polycarbazolen in elektronischen Bauteilen



Abbildung 2.100 Herstellung von RFID-Etiketten (Radio Frequency Identification) durch Drucken organischer Halbleiter.

Wie einleitend bemerkt, ermöglicht der Einsatz von halbleitenden Polymeren in elektronischen Bauteilen neben der Anpassung der elektronischen Eigenschaften durch gezielte chemische Modifikation noch eine Vielzahl weiterer Vorteile gegenüber anorganischen Halbleitern. Zum Beispiel gestatten die hervorragenden Eigenschaften von halbleitenden Kunststoffen eine billigere Produktion und Verarbeitung (im Vergleich zu anorganischen Materialien) oder auch die Entwicklung neuartiger technologischer Anwendungen. So erhält man durch die Löslichkeit der Polymere die Möglichkeit, integrierte Schaltkreise für z.B. RFID-Etiketten (Radio Frequency Identification) durch simple Verfahrenstechniken wie Drucken oder durch Rolle-zu-Rolle-Verfahren zu gewinnen (Abbildung 2.100). Ferner erlaubt die Verarbeitung durch Drucktechniken in Kombination mit der mechanischen Flexibilität der Kunststoffe auch die Produktion von sehr dünnen und flexiblen elektronischen Bauteilen, die z.B. in aufrollbaren Displays oder in Kleidung eingebaut werden können.

2.4.1 Polycarbazole als emittierende Materialien in Leuchtdioden

Die Verwendung von Polymeren als lichtemittierende Materialien in Leuchtdioden oder in Bildschirmen ist mit einer Reihe an Vorteilen gegenüber herkömmlichen Techniken wie LCD-Bildschirmen (liquid crystal display) verbunden. So haben Bildschirme auf der

Basis von halbleitenden Polymeren, bedingt durch den Wegfall der für LCD-Systeme notwendigen Beleuchtung, einen deutlich reduzierten Stromverbrauch. Zudem weisen die polymeren Displays einen wesentlich größeren Betrachtungswinkel, einen höheren Kontrast und eine gesteigerte Reaktionszeit im Vergleich zu den klassischen Displaytechnologien auf. Vorteilhaft für den Gebrauch von organischen Leuchtdioden in kleinen mobilen Geräten ist außerdem die geringe Betriebsspannung von wenigen Volt Gleichstrom sowie das sehr geringe Gewicht.

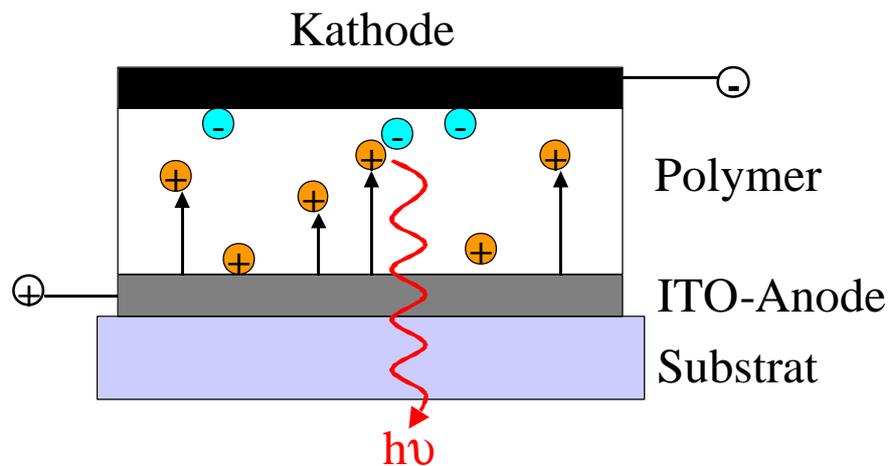


Abbildung 2.101 Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer OLED. An den Elektroden erfolgt die Injektion von Löchern und Elektronen, welche sich in Folge des angelegten Potentials durch das Polymer bewegen. Treffen sich die beiden Ladungsträger, werden Excitonen gebildet, die ihre Energie in Form von Lichtemission abgeben können.

In einer OLED ist das lichtemittierende Polymer als dünne Schicht mit einer Dicke von ca. 100 nm zwischen den beiden Elektroden eingebettet. Unter einer angelegten Spannung werden an den beiden Elektroden Ladungsträger, d.h. Löcher an der Anode und Elektronen an der Kathode, in das Polymer injiziert, welche sich durch das angelegte Feld zur der Gegenelektrode bewegen. Erreichen die Ladungsträger die gegensätzlich geladene Elektrode werden diese strahlungslos entladen, treffen sich jedoch die Ladungsträger in der Polymerschicht, kommt es zur Bildung von Excitonen. Bei den gebildeten Excitonen handelt es sich entweder um Triplettzustände oder um Singulettzustände, wobei die Singulettzustände über Emission von Strahlung (Fluoreszenz) ihre Energie abgeben können.

Eine häufig verwendete Kenngröße des Wirkungsgrades von OLED ist die Anzahl emittierter Photonen pro injiziertem Elektron, der sogenannte interne Quantenwirkungsgrad. Da aber in Folge von z.B. Beugung innerhalb des Polymers nur ein Teil der generierten Photonen außerhalb der OLED detektiert werden kann, wird häufig der externe

Kapitel 2

Quantenwirkungsgrad der EL verwendet. Der externe Quantenwirkungsgrad η_{ext} ist um den Faktor $2n^2$ kleiner als der interne Quantenwirkungsgrad η_{int} , wobei n der Brechungsindex des Polymers ist.

$$\mathbf{h}_{\text{int}} = 2n^2\mathbf{h}_{\text{ext}} \quad (1)$$

Aus dem externen Quantenwirkungsgrad lässt sich die Energieeffizienz der EL η_{pow} , d.h. das Verhältnis von ausgestrahlter Lichtenergie zu zugeführter elektrischer Energie, berechnen. Unter Verwendung der angelegten Spannung U sowie der durchschnittlichen Energie der emittierten Photonen E_p ergibt sich für η_{pow} (in % oder auch WW^{-1}) die Gleichung (2).

$$\mathbf{h}_{\text{pow}} = \mathbf{h}_{\text{ext}} E_p U^{-1} \quad (2)$$

Eine Aussage darüber, wie hell eine OLED leuchtet, kann mit der Angabe der Lichtausbeute oder der Beleuchtungsstärke erreicht werden. Die Lichtausbeute in Lumen pro Watt ergibt sich aus der Multiplikation der Energieeffizienz mit der Empfindlichkeitskurve des Auges S (auch spektraler Hellempfindlichkeitsgrad), wodurch die unterschiedliche Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Farben korrigiert wird.

$$\mathbf{h}_{\text{lum}} = \mathbf{h}_{\text{pow}} S \quad (3)$$

Die Leuchtdichte in Cdm^{-2} ist ebenfalls eine häufig angegebene Kenngröße einer OLED, wobei gute OLED-Materialien die Helligkeiten moderner Laptopbildschirme von 100 Cdm^{-2} überschreiten sollten.

Typische Werte für Lichtausbeute heutiger OLED-Materialien befinden sich im Bereich $< 10 \text{ lmW}^{-1}$, während für die externe Quantenausbeute η_{ext} Werte kleiner 5 % angegeben werden.

2.4.1.1 Polymer 74 in einer OLED

Wie aus dem Abschnitt 2.3.4.5 hervorgeht, weist Polycarbazol **76** (Abbildung 2.102) in Lösung und im Festkörper eine blaue Fluoreszenz auf. Somit sollte **76** als ein blaues Emittermaterial für OLEDs geeignet sein und bedingt durch die elektronenreichen Eigenschaften auch eine bessere Leistungscharakteristik als z.B. das strukturverwandte Polyfluoren zeigen.

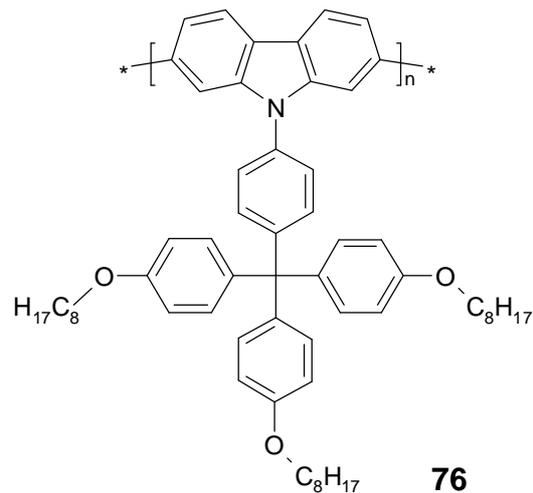


Abbildung 2.102 Polymer 76

Zum Testen der EL-Eigenschaften wurde mit Polymer **76** in Zusammenarbeit mit Dr. J. Li vom MPI für Polymerforschung eine Leuchtdiode gebaut und deren optoelektronisches Verhalten bestimmt. Der Aufbau der OLED ist in Abbildung 2.103 dargestellt und besteht aus einem kommerziellen ITO-beschichteten Glasträger, auf den eine Schicht PEDOT/PSS sowie eine Schicht Polymer **76** (55 nm) aufgetragen wurden. Die ITO-Anode wurde vor dem Auftragen der lumineszierenden Schicht mit PEDOT/PSS durch Aufschleudern beschichtet, um eine einfachere Lochinjektion in das Polymer und eine ebenere Oberfläche zu erreichen. Direkt auf die aufgeschleuderte Polymerschicht wurde zum Abschluss die Kathode (Ca/Al) im Vakuum aufgedampft. Die Messung der EL-Eigenschaften erfolgte unter Vakuum (10^{-5} mbar), um eine zu schnelle Degradation der OLED zu verhindern.

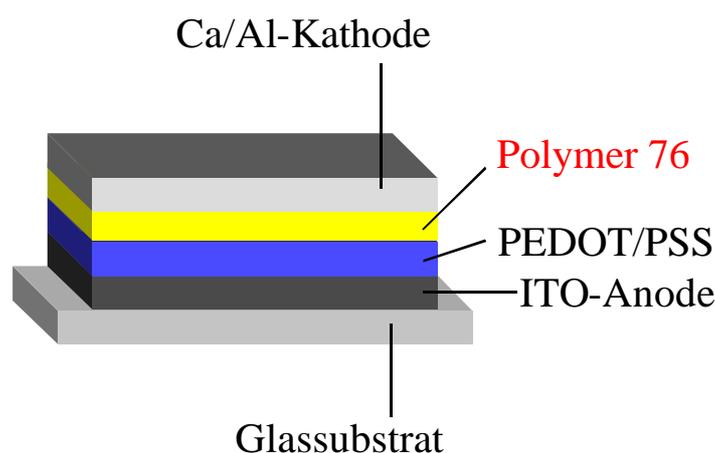


Abbildung 2.103 Aufbau der 2-Schicht OLED mit Polymer 76 als lichtemittierendes Material.

In Abbildung 2.104 ist die EL-Emission der 2-Schicht OLED in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Die OLED mit dem Polycarbazol **76** als lichtemittierendem

Material zeigt schon bei sehr niedrigen Spannungen von ca. 3 - 4 V eine deutliche Elektrolumineszenz, deren Intensität mit ansteigender Spannung zunimmt (Abbildung 2.105). Die höchste EL-Helligkeit wird bei 10,6 V erreicht und beträgt 1750 cd/m^2 , diese wird allerdings, wie weiter unten dargestellt, nicht im Bereich der blauen Emission, sondern mit einer grünen Emission erreicht.

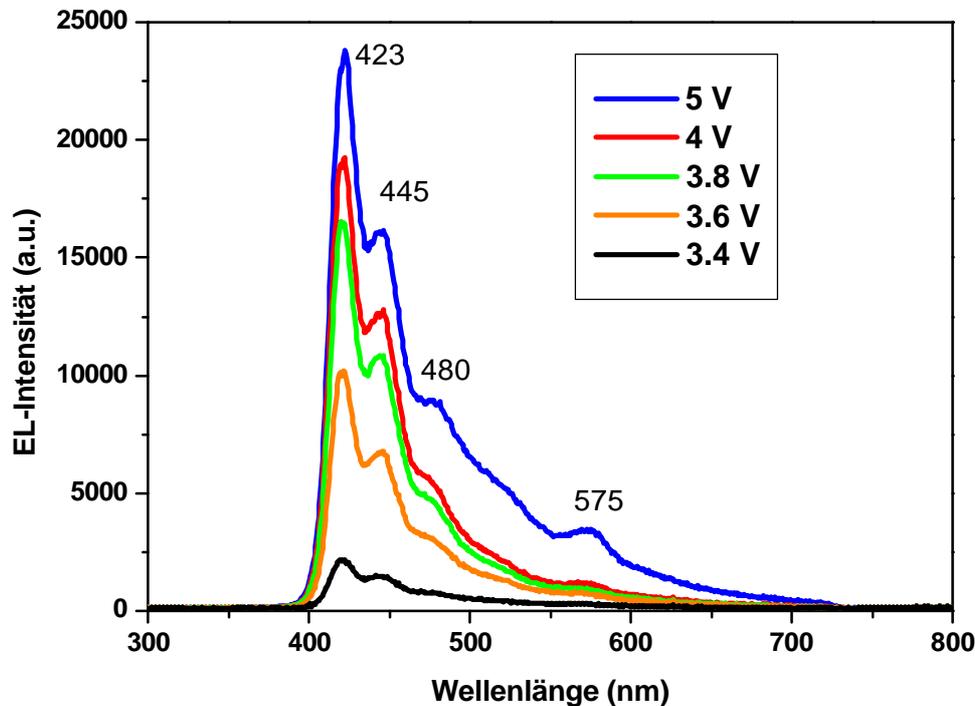


Abbildung 2.104 EL-Emission der Zwei-Schicht OLED (ITO/PEDOT/76/Ca/Al) bei Spannungen zwischen 3,4 V und 5 V.

Wie in Abbildung 2.104 zu erkennen, besitzt die EL-Emission der Zwei-Schicht OLED unterhalb von 5 V ein Maximum bei 423 nm sowie mehrere Seitenbanden bei 445 nm, 480 nm und 575 nm. Die Form der EL-Emissionskurve von **76** ähnelt der PL-Emission in Lösung, ist aber für EL-Emissionen typisch leicht bathochrom verschoben. Im Spannungsbereich unterhalb von 5 V beträgt die EL-Helligkeit bis zu 415 cd/m^2 und die Stromdichte bis 106 mA/cm^2 , was für blaue Emittermaterialien gute Werte sind. Durch das Auftreten der Seitenbanden ist die EL-Emission allerdings ungewöhnlich breit, so emittiert die OLED Licht über einen Bereich von mehr als 200 nm. Dessen ungeachtet erscheint die Leuchtdiode für das Auge intensiv blau.

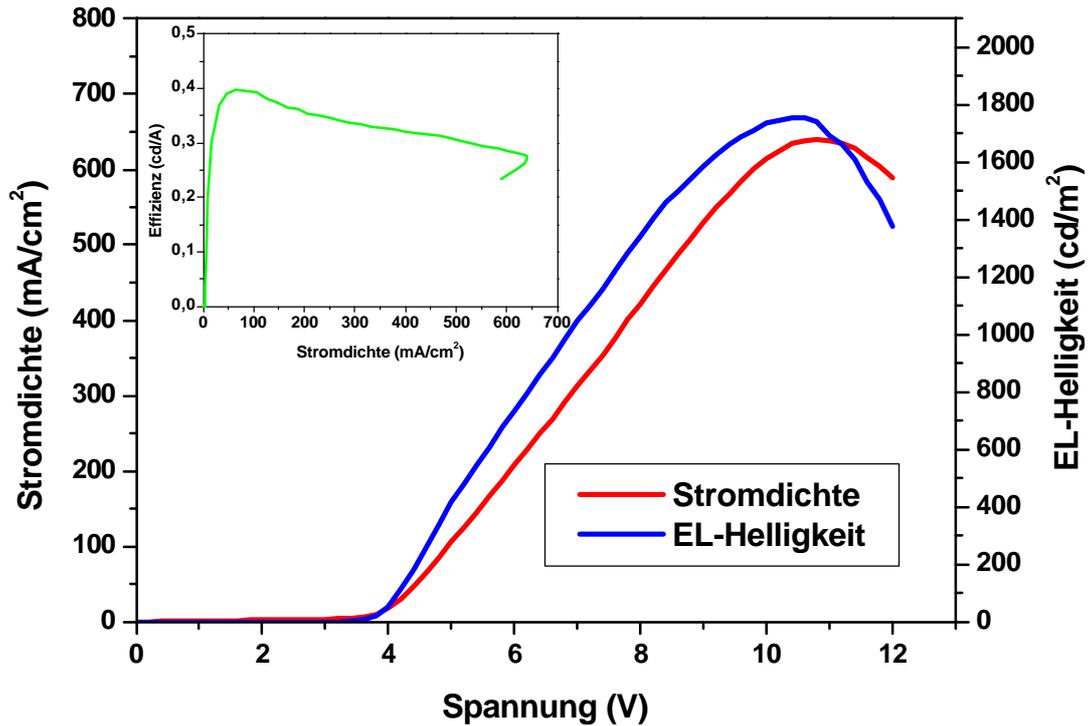


Abbildung 2.105 Stromdichte und Helligkeit der Zwei-Schicht OLED (ITO/PEDOT/76/Ca/Al) in Abhängigkeit von der Versorgungsspannung. In der oberen linken Ecke ist die Effizienz (cd/A) in Abhängigkeit von der Stromdichte angegeben.

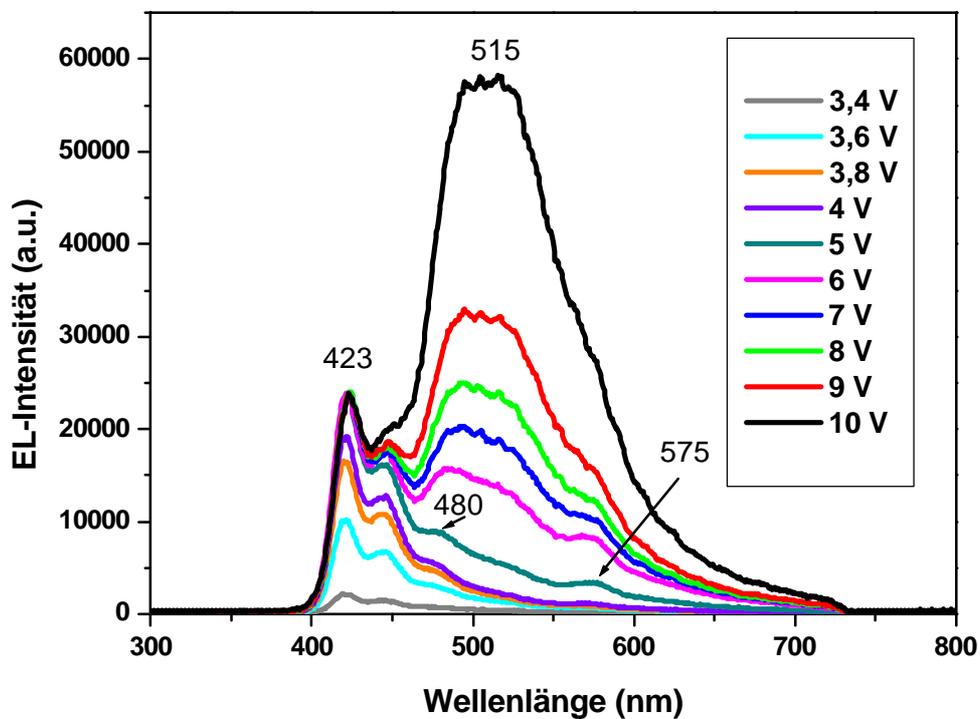


Abbildung 2.106 EL-Emission der Zwei-Schicht OLED (ITO/PEDOT/76/Ca/Al) bei Spannungen zwischen 3,4 V und 10 V. Ab 6 V tritt eine breite EL-Emission zwischen 500 nm und 550 nm auf.

Wird die Spannung über 5 V erhöht, nimmt die Intensität der EL-Emission weiter zu, zusätzlich tritt dann aber ein weiteres Maximum der EL-Emission auf (Abbildung 2.106). Dieses neue Maximum ist deutlich bathochrom zu dem Maximum der Emission des Polymers verschoben (ca. 515 nm) und zudem sehr breit sowie strukturlos. Das zusätzliche Maximum lässt die unterhalb von 5 V blau wirkende OLED nun als grüne Leuchtdiode erscheinen. Das Emittermaterial in der OLED wird aber bei einer bis 10 V ansteigenden Spannung nicht zerstört, wie aus der weiter anwachsenden EL-Intensität (bis 1750 cd/m^2) deutlich wird.

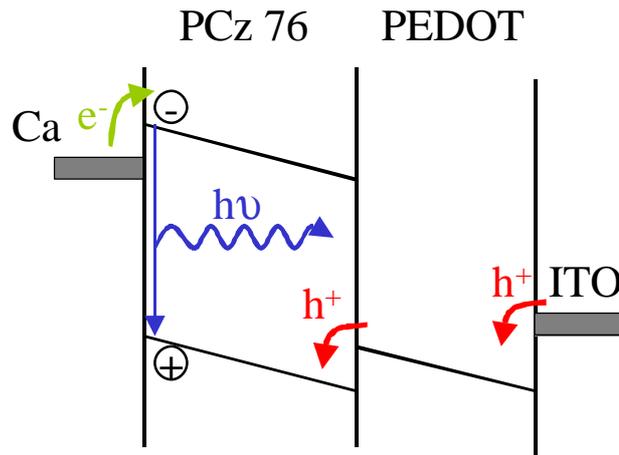


Abbildung 2.107 Energieniveaudiagramm der Zwei-Schicht OLED unter Spannung in Durchlassrichtung.

Die zusätzliche Emissionsbande bei 515 nm stammt wahrscheinlich nicht von dem Polymer, d.h. es ist keine Defektstruktur, sondern es handelt sich um ein Problem an der Grenzfläche zwischen Polymer und Elektrode. Darauf weist zum einen das Auftreten des Maximums zwischen zwei Schwingungsbanden (480 nm und 575 nm) des Polymers und zum anderen das deutlich andere Verhalten der weiter unten erwähnten Drei-Schicht OLED mit **76** als Emitter und einer zusätzlichen Elektronentransportschicht hin. Von Cyano-PPV ist bekannt, dass sich das Emissionsspektrum erheblich mit dem Abstand der Emissionszone von Kathode verändert.⁶³ Bei niedriger Spannung ($< 5 \text{ V}$) findet in der OLED mit **76** die Rekombination der Elektronen und Löcher zu Excitonen vor allem in der Polymerschicht und somit räumlich entfernt von der Grenzfläche mit der Kathode statt. Wird die Spannung deutlich über 5 V erhöht, erfolgt hingegen eine Verschiebung der Rekombinationszone zur Kathode. Da das Polymer **76** als elektronenreiches Polycarbazol bevorzugt Löcher transportiert, werden nun die Löcher sehr schnell durch die Polymerschicht zur Kathode befördert, wo sie dann mit den Elektronen in der Grenzschicht rekombinieren (Abbildung 2.107). Die Rekombination in der Grenzschicht führt dann zu dem Auftreten einer

zusätzlichen Emissionsbande und einer Verschiebung des Emissionsmaximums in den grünen Bereich.

Zur Lösung möglicher Probleme mit der Kathode/Polymer-Grenzschicht und zur Verbesserung der Elektroneninjektion wurde eine weitere OLED mit einer zusätzlichen Elektronentransportschicht^{76,77} aus 2,2',2''-(1,3,5-Phenylen)-tris(1-phenylbenzimidazol) (TPBI) gebaut. Das in der Literatur des öfteren als Elektronentransportmaterial verwendete TPBI hat die Aufgabe, neben einer verbesserten Elektroneninjektion von der Metallkathode in die organischen Schichten auch den Transport von Löchern zu der Kathode unterbinden. Der Aufbau dieser Drei-Schicht OLED erfolgte ähnlich wie bei der oben erwähnten Zwei-Schicht OLED und ist Abbildung 2.108 in schematisch wiedergegeben. Die Auftragung der PEDOT/PSS-Schicht und der Polycarbazolschicht (55 nm) wurde mittels Aufschleudern aus der Lösung durchgeführt, während die 40 nm starke TPBI-Schicht aufgedampft wurde. Da es experimentell nicht möglich war, die TPBI-Schicht und die Calcium-Schicht sowie die schützende Aluminiumelektrode in einer Vakuumapparatur aufzutragen, wurde das Kathodenmaterial wie folgt geändert: Anstelle von Calcium wurde Aluminium als Elektrodenmaterial gewählt, welches die Auftragung einer dünnen Schicht (ca. 1 nm) an LiF zur Verbesserung der Ladungsinjektion erforderte.^{78,79}

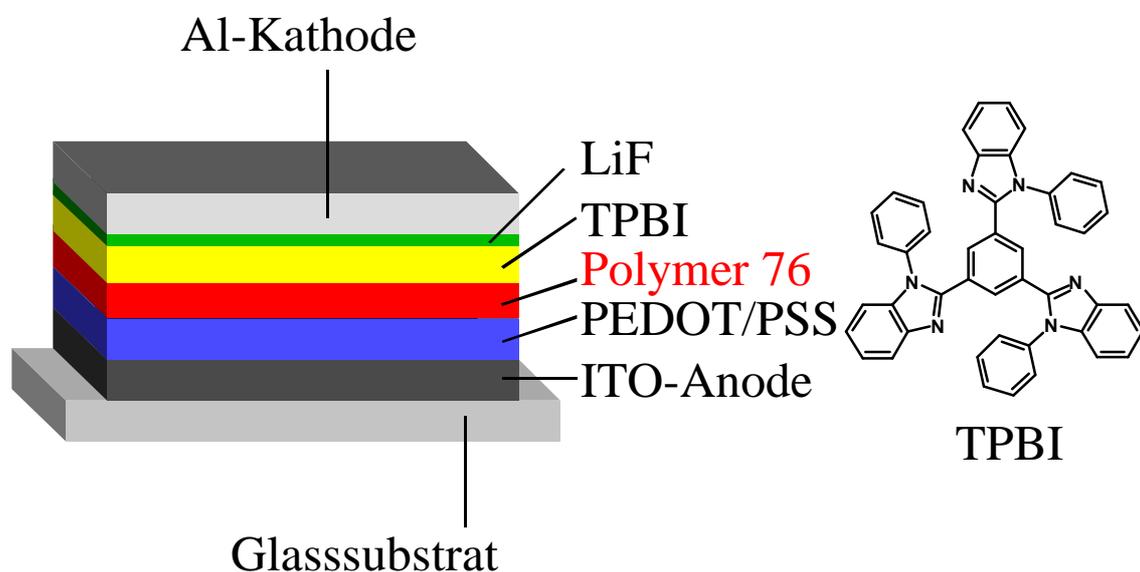


Abbildung 2.108 Aufbau der Drei-Schicht OLED mit Polymer 76 als lichtemittierendes Material (55 nm) und TPBI (2,2',2''-(1,3,5-Phenylen)-tris(1-phenylbenzimidazol), 40 nm) als Elektronentransport/Lochsperrschicht. Zur Verbesserung der Ladungsinjektion von der Aluminiumelektrode wurde zwischen die TPBI-Schicht eine ca. 1nm dicke Schicht LiF aufgetragen.

Wie auf Grund der größeren Schichtdicke und der Verwendung von Aluminium mit einer höheren Arbeitsfunktion (4,2 eV) als Calcium (2,8 eV) zu erwarten war, ist die Durchlassspannung höher und die Stromdichte wesentlich geringer als bei der Zwei-Schicht OLED. Aus Abbildung 2.109 ist ersichtlich, dass die Drei-Schicht OLED erst oberhalb von 10 – 12 V eine Elektrolumineszenz zeigt (turn on voltage 11,5 V) und bei 22 V eine maximale Helligkeit von 860 cd/m² erreicht. Die Effizienz der Drei-Schicht OLED ist mit 0,67 cd/A etwas höher als die der Zwei-Schicht OLED, d.h. in der Drei-Schicht OLED gehen weniger der gebildeten Excitonen durch strahlungslose Deaktivierung verloren.

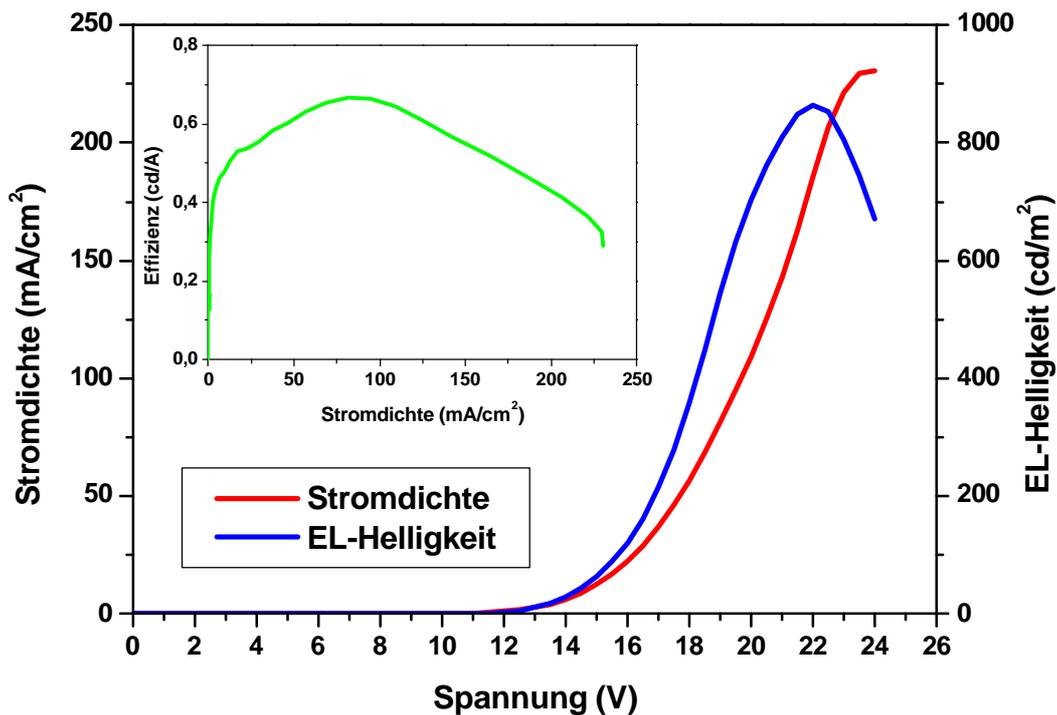


Abbildung 2.109 Stromdichte und Helligkeit der Drei-Schicht OLED (ITO/PEDOT/76/TPBI/LiF/Al) in Abhängigkeit von der Versorgungsspannung. In der oberen linken Ecke ist die Effizienz (cd/A) in Abhängigkeit von der Stromdichte angegeben.

Das EL-Spektrum der Drei-Schicht OLED mit dem Polycarbazol **76** ist in Abbildung 2.110 wiedergegeben. Die Intensität der EL steigt von 9 V bis 11 V an und erreicht bei 11 V das Maximum mit einer blauen EL-Emission von 421 nm. Anders als bei der Zwei-Schicht OLED ist die EL-Emission wesentlich schmäler und besitzt nur zwei Schultern bei ca. 443 nm sowie 483 nm, wodurch die OLED für das Auge insgesamt intensiv blau leuchtet. Im Gegensatz zu der Zwei-Schicht OLED tritt bei 10 - 11 V auch keine breite Emissionsbande bei 515 nm auf, was auf einen ausgeglichenen Ladungstransport und folglich eine Stabilisierung der Rekombinationszone innerhalb der Polymerschicht hindeutet.

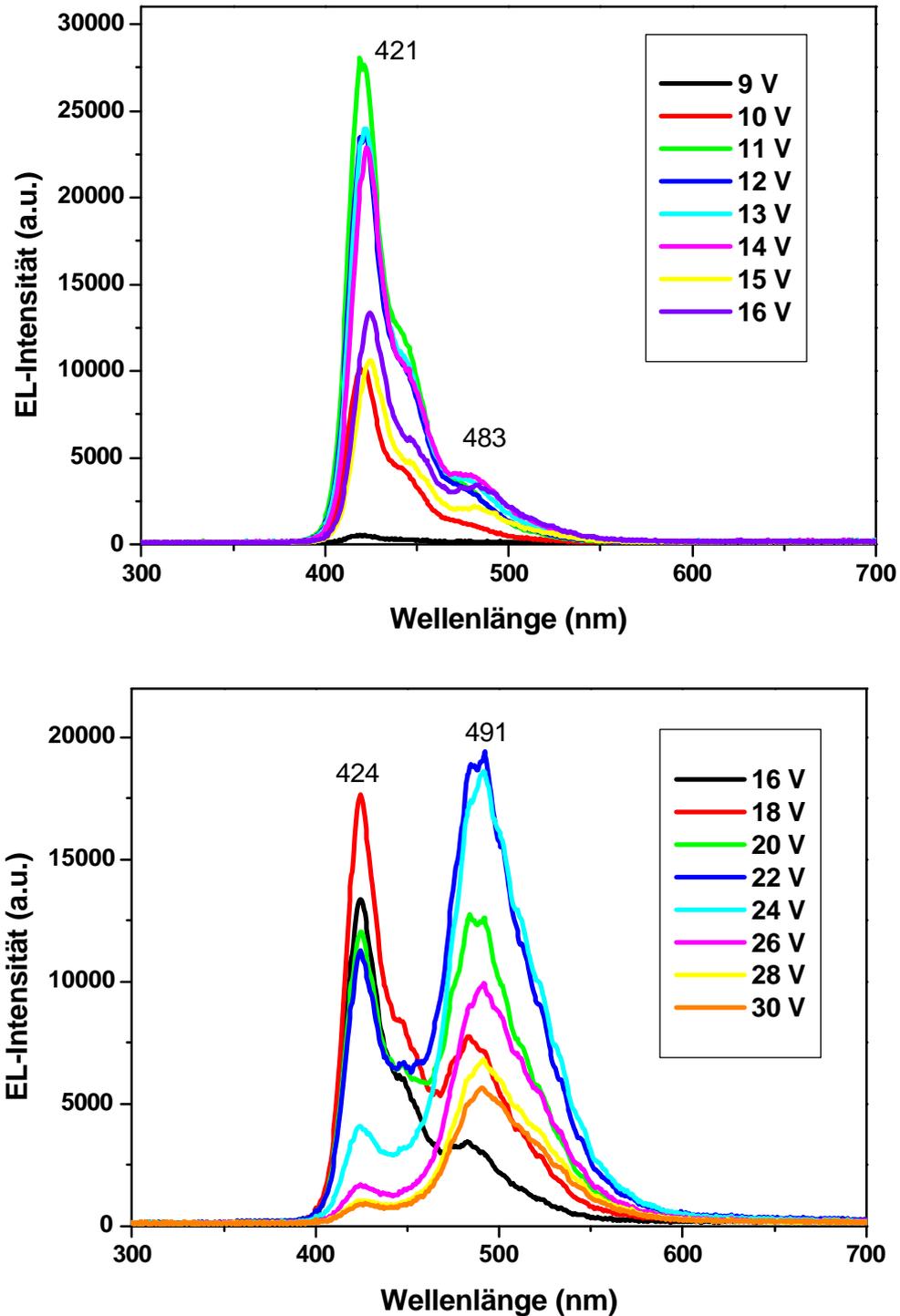


Abbildung 2.110 EL-Spektren der Drei-Schicht OLED (ITO/PEDOT/76/TPBI/LiF/Al) bei Spannungen zwischen 9 V und 16 V (oben) sowie 16 V und 30 V (unten). Die Messungen wurden an unterschiedlichen Pixel eines ITO-Glassubstrats durchgeführt.

Allerdings beginnt die EL-Intensität der Hauptbande bei höheren Spannungen (> 18 V) abzunehmen, um schließlich durch eine neue Bande bei 491 nm ersetzt zu werden. Diese neu auftretende Bande ist wesentlich schmaler als die breite bathochrome Bande der Zwei-Schicht OLED, was auf einen unterschiedlichen Ursprung der beiden Banden schließen lässt.

Eine Emission der TPBI-Schicht als mögliche Ursache für diese neue Bande kann ausgeschlossen werden, so zeigt eine von Tang⁸⁰ et al. mit TPBI gebaute OLED eine blaue Emissionsfarbe, welche das Emissionsmaximum bei 460 nm aufweist. Zudem sollte auf Grund des tief liegenden HOMO-Niveaus von TPBI keine Lochinjektion in die TPBI-Schicht stattfinden. Das HOMO-Niveau⁷⁶ des TPBI-Moleküls ist mit - 6,2 eV ca. 0,6 eV tiefer als das von Polycarbazol **76** (- 5,6 eV), während im Gegenzug das LUMO-Niveau von TPBI mit - 2,8 eV nur 0,2 eV niedriger als das LUMO-Niveau von **76** (- 2,6 eV) liegt. Dadurch findet die Elektroneninjektion von der TPBI-Schicht in das Polycarbazol bevorzugt zu der Lochinjektion von **76** in die TPBI-Schicht statt (vgl. Abbildung 2.111).

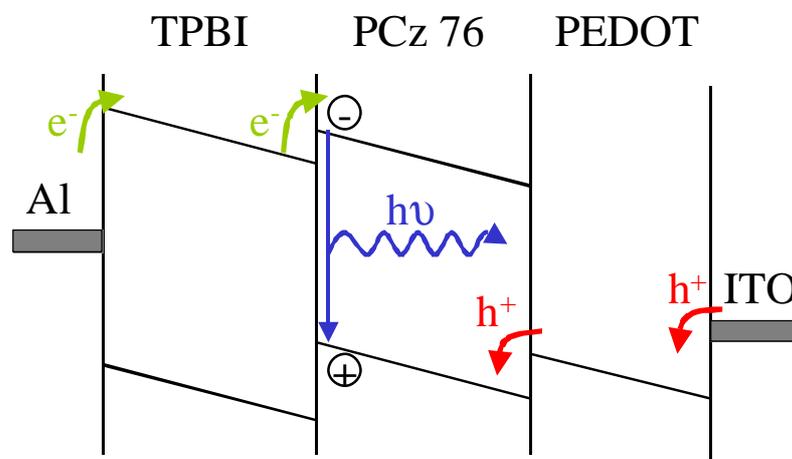


Abbildung 2.111 Energieniveaudiagramm der Zwei-Schicht OLED unter Spannung in Durchlassrichtung.

Zusammenfassend stellte sich das Polycarbazol **76** als potentiell guter blauer Emitter für OLED Anwendungen heraus. Bei niedrigen Betriebsspannungen (< 5 V) wies selbst eine simple Zwei-Schicht OLED, bei der die Kathode direkt auf das emittierende Polycarbazol aufgetragen wurde, eine akzeptable blaue Emission ($\lambda_{\max} = 423$ nm) mit guten EL-Helligkeiten und Stromdichten auf. Bei höheren Spannungen (> 5 V) zeigte sich jedoch eine Verschiebung der Emission in den grün-gelben Bereich, da eine zusätzliche Bande bei 515 nm auftrat. Diese Bande kann von der Verschiebung der Rekombinationszone in die Nähe der Kathode auf Grund der guten Lochtransporteigenschaften des Polycarbazols stammen. In einer daraufhin gebauten zweiten OLED mit einer zusätzlichen Elektronentransport-Lochsperrschicht aus TPBI konnte das Auftreten dieser zusätzlichen Bande deutlich unterdrückt werden. Zusätzlich wies die Drei-Schicht OLED auch eine wesentlich schmalere EL-Spektrum und eine höhere Effizienz als die Zwei-Schicht OLED auf. Bedingt durch die Verwendung von Aluminium als Kathode waren für den Betrieb der Drei-Schicht OLED

allerdings höhere Spannungen notwendig (turn on voltage 11,5 V), und auch die Stromdichte war wesentlich geringer. Bei höheren Spannungen (> 16 V) trat indes auch bei der Dreischicht OLED eine zusätzliche Bande bei 491 nm auf, deren Ursprung nicht feststellbar war. Da eine Ketobande wie bei Fluorenen (530 nm) auf Grund der unterschiedlichen chemischen Struktur von Carbazol und Fluoren ausgeschlossen werden kann, muss es sich hierbei um einen anderen Defektmechanismus wie z.B. Degradation der Polymerschicht handeln.

Im Vergleich mit anderen blau emittierenden Polymeren wie Polyfluorenen, Polyindenofluorenen oder Pentaphenylene ist neben der fehlenden Ketonfehlstellenbildung der elektronenreiche Charakter und somit die besseren lochleitenden Eigenschaften des Polycarbazols **76** vorteilhaft. Die bis jetzt vorliegenden Daten lassen den Schluss zu, dass mit dem Polycarbazol **76** blau emittierende OLEDs gebaut werden können, die ähnlich gute Eigenschaften hinsichtlich Helligkeit und Effizienz erreichen wie die bekannten phenylenbasierenden Polymere. Nachteilig könnte sich vor allem die relativ kurze EL-Wellenlänge von 424 nm auswirken, die in einem Bereich niedriger Empfindlichkeit des menschlichen Auges liegt. Hier liegt vor allem der Vorteil von größeren planarisierten Phenylene wie Poly-Pentaphenylene, dessen EL-Emissionsmaximum mit 446 nm der Sensitivität des menschlichen Auges wesentlich besser angepasst ist.⁷⁴ Zudem weisen OLEDs mit Poly-Pentaphenylene eine sehr hohe (Farb)stabilität der Elektrolumineszenz auf, welche für die Polycarbazole noch nicht nachgewiesen werden konnte. Dessen ungeachtet lassen die ersten vorliegenden Resultate an OLEDs basierend auf einem sehr gut löslichen Poly-2,7-carbazol mit stabilen Arylsubstituenten diese Polycarbazole als potentielle blaue Emittiermaterial erscheinen.

2.4.2 Polycarbazole als Lochleiter in Solarzellen

Solarzellen sind sicherlich auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit an fossilen Energieträgern eine der am meisten zukunftssträchtigen und vielversprechenden Technologien zur Energiegewinnung. Die außerordentlichen Eigenschaften und die Möglichkeiten der bekannten kunststoffverarbeitenden Technologien lassen dabei die Verwendung von halbleitenden Kunststoffen in Solarzellen als besonders erfolgversprechend erscheinen. Eine einfache chemische Anpassung der Eigenschaften von Polymeren an die geforderten Bedingungen und die hohe mechanische Flexibilität, die u.a. eine Integration in Architektur oder Bekleidung ermöglichen, stellen nur einige der vielfältigen Vorteile dar.

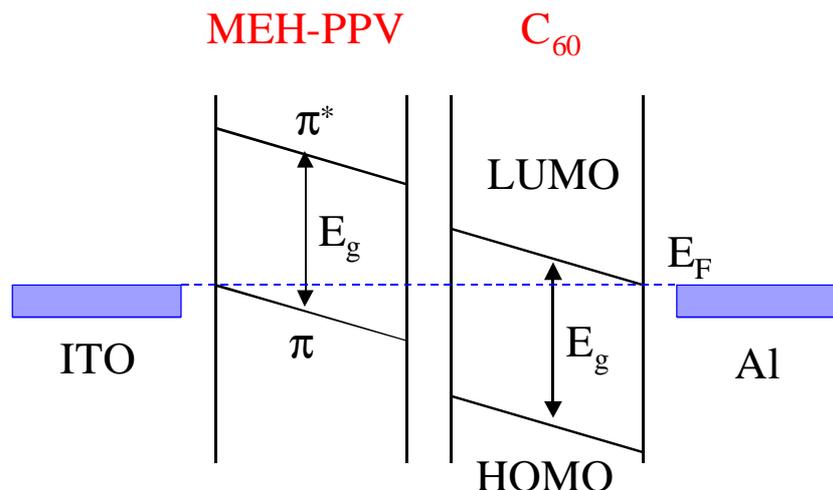


Abbildung 2.112 Energieniveau-Diagramm einer MEH-PPV/C₆₀-Solarzelle unter Kurzschlussbedingungen.

Die meisten konjugierten Polymere sind Elektronendonatormaterialien bei denen u.a. durch Licht Elektronen in das π^* -Orbital angeregt werden (Abbildung 2.112). In Verbindung mit einem Elektronenakzeptor kann das so gebildete Exciton aufgespalten werden und ein Elektronentransfer vom Polymer zum Akzeptor findet statt.⁸¹ Im Falle von MEH-PPV und Buckminsterfulleren ist dieser photoinduzierte Elektronentransfer sehr schnell (subpicosekunden Bereich), was an der kurzen Abklingzeit und einer effektiven Löschung der Photolumineszenz deutlich wird.⁸² In Experimenten, bei denen PCBM mit konjugierten Polymeren gemischt wurde, konnte gezeigt werden, dass die Rate des lichtinduzierte Elektronentransfer größer als 10^{13} s^{-1} ist und daraus resultierend die Quantenausbeute des photoinduzierten Ladungserzeugung⁸³ annähernd 100 % beträgt. Durch den sehr schnellen Elektronentransfer kommt es auf dem Polymer zur Bildung eines Radikalkations, welches auf dem Polymerrückgrad delokalisiert, beweglich und stabil existiert.⁸⁴ Beim Akzeptor hingegen führt der Elektronentransfer zur Ausbildung eines Radikalanions, welches unabhängig und vollständig dissoziiert vom Radikalkation vorliegt.^{83,85,86} An MEH-PPV/C₆₀-Mischungen wurde festgestellt, dass nicht nur die Effizienz der Ladungsträgerbildung, sondern auch die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger durch eine Vergrößerung des Anteils an C₆₀ erhöht werden kann.⁸⁴ Dies zeigt, dass die Ladungsrekombination durch räumliche Trennung von Loch und Elektron in separaten Phasen (Polymer sowie C₆₀) gehemmt und somit Ladungen stabilisiert werden können.

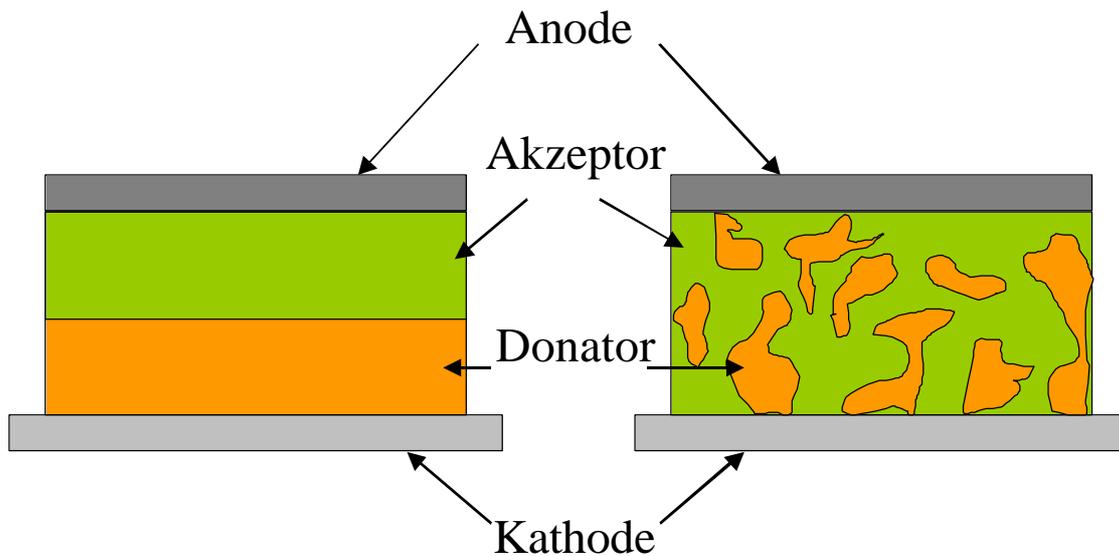


Abbildung 2.113 Schematischer Aufbau einer Zwei-Schicht-Solarzelle (links) und einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle (rechts). In der Bulk-Heterojunction-Zelle existiert ein dreidimensionales sich gegenseitig durchdringendes Netzwerk aus Donator- und Akzeptormaterial.

Die Morphologie des photoaktiven Films spielt aber nicht nur für die Stabilisierung der Ladung eine wichtige Rolle, sondern auch für den Umfang der Ladungsträgerbildung. Da die Ladungsseparation nur an der Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor stattfindet, trägt nur die begrenzte Anzahl der in der Grenzregion absorbierten Photonen zum Photostrom bei. In den Zwei-Schicht-Zellen (bilayer) ist die aktive Region folglich auf die Grenzfläche zwischen den beiden Schichten beschränkt, weshalb das Konzept der Bulk-Heterojunction-Zelle entwickelt wurde (Abbildung 2.113). In der Bulk-Heterojunction-Zelle existiert ein sich gegenseitig durchdringendes Netzwerk von Donator- und Akzeptorphasen, wodurch eine sehr große, den ganzen Film umfassende, aktive Grenzfläche gebildet wird.^{87,88} Darüber hinaus hat die Morphologie auch einen Einfluss auf die Ladungsträgermobilität und somit die Effizienz einer Zelle. So führte eine verbesserte Ladungsträgermobilität durch Veränderung des Morphologie einer MDMO-PPV/PCBM-Solarzelle zu einer deutlichen Verbesserung der Effizienz der Solarzelle.⁸⁷

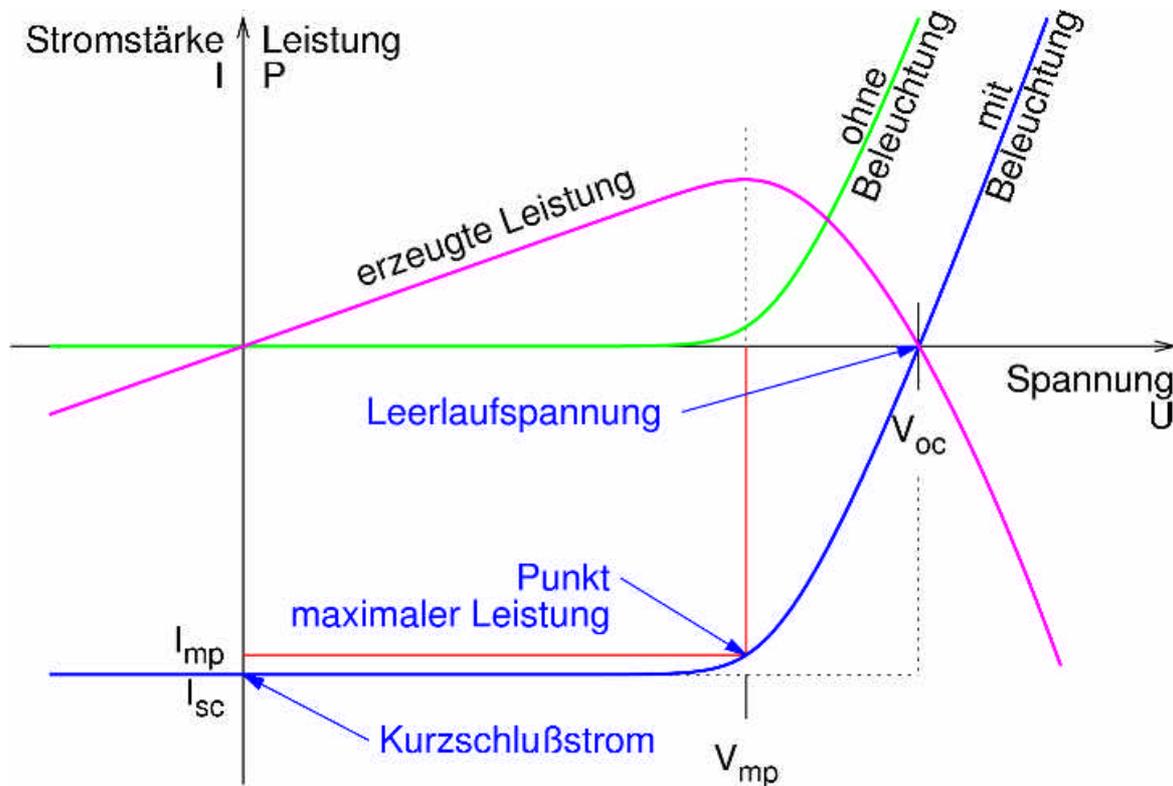


Abbildung 2.114 Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle im beleuchteten und unbeleuchteten Zustand. V_{oc} und I_{sc} bezeichnen die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom sowie I_{mp} und V_{mp} die Spannung und den Strom am Punkt der maximalen Leistung.⁸⁹

Die Effizienz (in %) bei einer bestimmten Wellenlänge oder -bereich ist eine der wichtigsten Kenngrößen einer Solarzelle. Die Effizienz der Energieumwandlung bzw. Zellwirkungsgrad η_e einer Solarzelle berechnet sich aus dem Quotienten der abgegebenen elektrischen Energie zu eingestrahelter Energie.

$$\eta_e = (\text{abgegebene elektrische Energie} / \text{eingestrahelte Energie}) * 100 \%$$

Genauso wie für OLED kann für Solarzellen auch eine interne und externe Quantenausbeute (englisch: IQE = internal quantum efficiency und EQE = external quantum efficiency) angegeben werden. Die interne Quantenausbeute ist gegeben aus dem Quotienten der generierten Elektronen und der absorbierten Photonen, während die externe Quantenausbeute η_c (oft auch IPCE = incident photon conversion efficiency genannt) durch den Quotienten aus generierten Elektronen und auf der Solarzelle einfallender Photonen einer Wellenlänge definiert wird.

$$\eta_c = (\text{Anzahl an generierten Elektronen} / \text{einfallende Photonen}) * 100 \%$$

Eine andere wichtige Kenngröße von Solarzellen ist der Füllfaktor FF, der das Verhältnis der maximalen Leistung zu der Leistung bei maximaler Spannung und maximaler Stromstärke beschreibt. Experimentell wird der Füllfaktor durch Gleichung bestimmt:

$$FF = \frac{(V_{mp} \times I_{mp})}{(V_{oc} \times I_{sc})} \quad (4)$$

wobei V_{mp} und I_{mp} die Spannung und die Stromstärke bei maximaler Leistung sind (Abbildung 2.114). Die Werte V_{oc} und I_{sc} werden die Leerlaufspannung sowie der Kurzschlussstrom genannt und charakterisieren ebenfalls eine Solarzelle. Die Berechnung des Zellwirkungsgrades η_e als auch der externen Quanteneffizienz η_c lässt sich experimentell aus den folgenden Gleichungen bestimmen,

$$h_e = \frac{(V_{oc} \times I_{sc} \times FF)}{P_{inc}} \quad (5)$$

$$h_c = \frac{1240}{I} \times \frac{I_{sc}}{I_{inc}} \quad (6)$$

wobei P_{inc} die eingestrahelte Lichtleistung und I_{inc} die Intensität der des eingestrahelten Lichtes sind.

2.4.2.1 Eigenschaften einer Solarzelle aus PDI und Polycarbazol 63

Für den Bau von Solarzellen werden Elektronenakzeptor- und Elektronendonatormaterialien benötigt, so dass ein effektiver Ladungstransfer auftreten kann.⁸³ Auf Grund ihres elektronenreichen Charakters sollten sich Polycarbazole als Elektronendonatormaterialien in photovoltaischen Elementen eignen. Wie in den vorhergehenden Untersuchungen dargestellt, absorbieren Polycarbazole wie das Polymer **63** Licht nur im UV-Bereich unterhalb von 400 nm. Das Spektrum der Sonne auf der Erde hat hingegen nur einen sehr geringen Anteil im UV-Bereich, die höchste Intensität tritt vor allem im sichtbaren und infraroten Bereich auf (Abbildung 2.116). Um einen möglichst breiten Bereich an Sonnenlicht zu sammeln und somit für den Elektronentransfer nutzbar zu machen, erfordert die Verwendung von Polycarbazolen zusätzlich den Einsatz eines im sichtbaren Bereich absorbierenden Akzeptors.

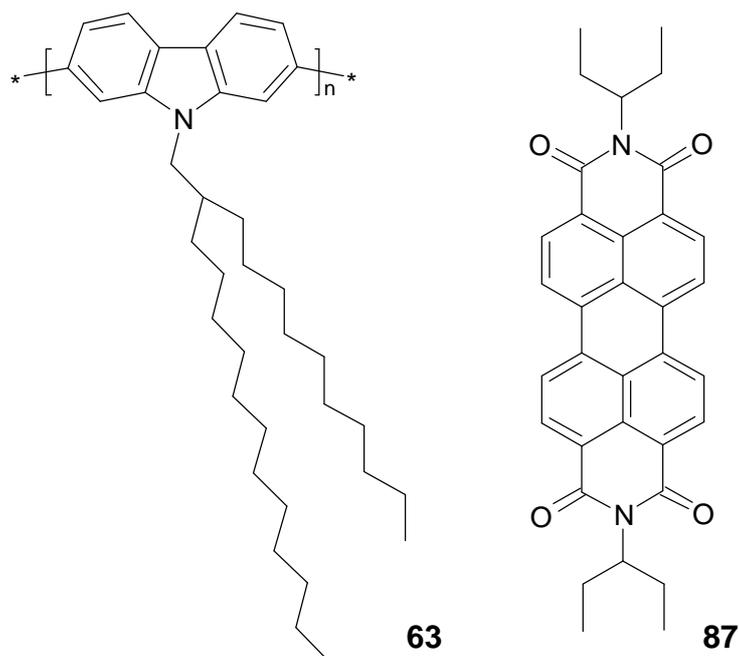


Abbildung 2.115 Strukturformeln des Polycarbazols **63** (PCz) und von *N,N*-Bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid) (**87**, PDI).

Solche Akzeptormaterialien mit breiter Absorption im sichtbaren Bereich sind die schon häufig in Solarzellen verwendeten Farbstoffe auf der Basis von Perylendiimid.^{90,91} Diese als starke Elektronenakzeptoren bekannten Farbstoffe haben das Maximum ihrer Absorption zwischen 490 und 530 nm. Das Absorptionsmaximum liegt somit im Bereich der größten Strahlungsintensität der Sonne, womit erreicht wird, dass eine größtmögliche Anzahl an Photonen für die Ladungstrennung zur Verfügung steht. Der in dieser Solarzelle in Kombination mit dem Polycarbazol **63** (PCz) verwendete Perylendiimidfarbstoff (**87**, PDI, Abbildung 2.115) weist für die Verwendung in Solarzellen optimale Eigenschaften auf: Zum einen zeigt **87** in aufgeschleuderten Filmen eine hohe Kristallinität, wodurch eine gute Delokalisation und ein ungehinderter Ladungstransport der Elektronen ermöglicht wird. Zum anderen besitzen Perylene in der kristallinen Phase eine hohe Ladungsträgermobilität⁹² von $0,2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, welche einen schnellen Abtransport der Elektronen aus der Donator/Akzeptor-Grenzschicht und somit eine hohe Effizienz gestatten sollte.

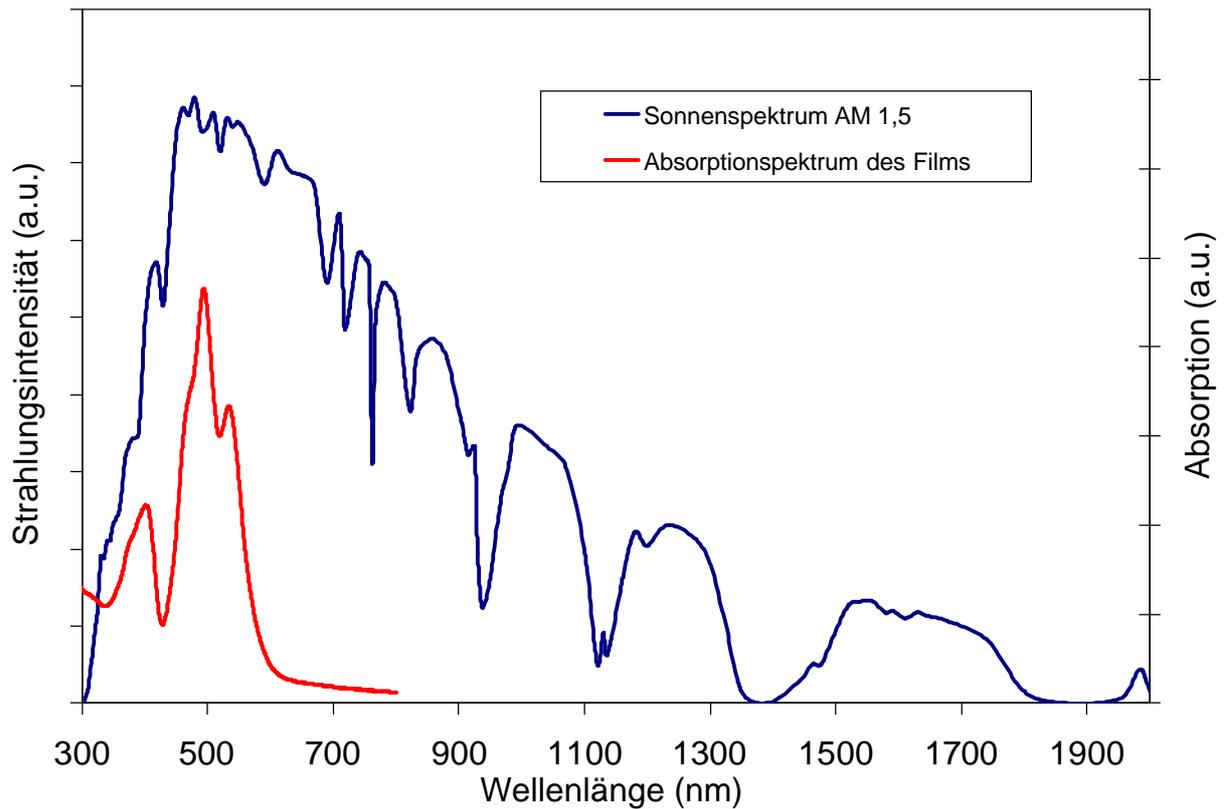


Abbildung 2.116 Strahlungsintensität des Sonnenspektrums und Absorptionsspektrum eines Filmes von Polycarbazol 63 sowie PDI (87).

Für das Funktionieren einer Solarzelle muss ein Elektronentransfer vom Donator (PCz) zum Akzeptor (PDI) möglich sein. Dazu ist es erforderlich, dass das HOMO-Niveau des Donator höher als das HOMO-Niveau des Akzeptors liegt, da andernfalls keine Elektronentransferreaktion möglich wäre. Für das gewählte Donator/Akzeptor-System wurden deshalb die Lagen der entsprechenden Molekülorbitalniveaus aus elektrochemischen und optischen Untersuchungen bestimmt. Aus cyclovoltammetrische Untersuchungen von Filmen des PCz und des PDI, die auf ITO-Glaselektroden aufgebracht worden waren, und aus der optischen Bandlücke lassen sich die HOMO-Niveaus von PCz mit $-5,6$ eV und von PDI mit $-5,8$ eV sowie die LUMO-Niveaus von PCz mit $-2,6$ eV und PDI mit $-3,8$ eV bestimmen. In Abbildung 2.117 sind die Lage der Energieniveaus sowie die Photoanregung des PDI und die anschließende Elektronentransferreaktion vom PCz zum PDI schematisch wiedergegeben.

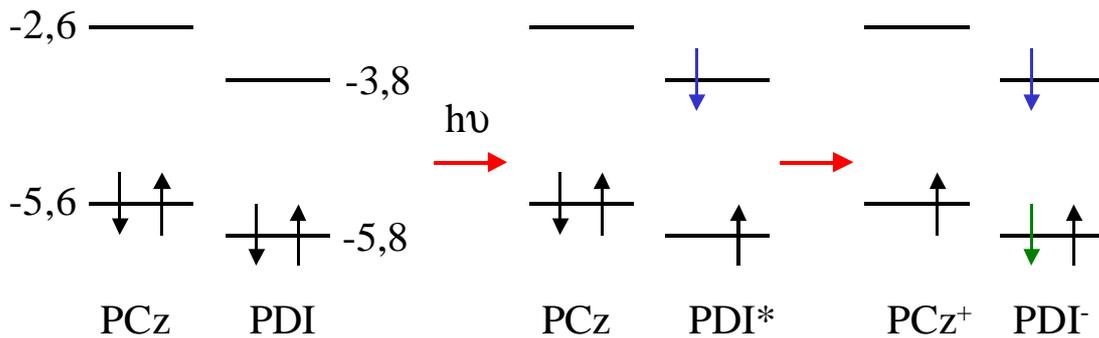


Abbildung 2.117 Photoanregung und Elektronentransferreaktion im Donator-Akzeptor-System Polycarbazol (63,PCz) / PDI (87). Die Werte für die HOMO- und LUMO-Niveaus sind in Elektronenvolt (eV) angegeben.

Es ist ersichtlich, dass sich Carbazol und PDI als Donator/Akzeptor-Paar für den Bau eines photovoltaischen Elements eignen. Dementsprechend wurde die Leistung dieses Paares in einer Solarzelle in unserem Arbeitskreis in Zusammenarbeit mit Jiaoli Li getestet.

Die Solarzelle wurde durch Aufschleudern einer Lösung von PCz und PDI (15 mg/mL) auf einem gereinigten ITO-Glasträger und anschließendes Aufdampfen einer 100 nm dicken Silberelektrode hergestellt. Beim Testen verschiedener Mischungsverhältnisse an PCz und PDI in der zum Aufschleudern verwendeten Lösung stellte sich die Zusammensetzung von 20 % (Gewichtsprozent) PCz und 80 % PDI als die mit der höchsten EQE in einer Zelle heraus. Wie in Abbildung 2.118 dargestellt, zeigt die 0,0591 cm² große Zelle mit dem angegebenen Mischungsverhältnis eine maximale EQE von $\eta_c = 16\%$ bei 490 nm. Dies bedeutet, dass 16 % aller einfallenden Photonen des Lichtes mit Wellenlänge 490 nm ein nutzbares Elektron erzeugen. Dieser EQE-Wert ist allerdings niedriger als die 34 % der aus einem HBC-Derivat und PDI bestehenden Solarzelle⁹¹ und wesentlich niedriger als die EQE-Werte von optimierten Solarzellen bestehend aus PCBM und konjugierten Polymeren (bis zu 65 %)⁹³. Die maximalen EQE von 16 % bei 490 nm entspricht unter einer Lichtintensität von 0,6 W/m² einem berechneten Zellwirkungsgrad η_e von 3,2 %, folglich erhält man aus der Solarzelle 3,2 % der eingestrahelten Lichtenergie als elektrische Energie (bei 490 nm). Die unter der Beleuchtung mit monochromatischem Licht erzielte Leerlaufspannung beträgt 0,7 V, während einen Kurzschlussstrom von 6,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht wird.

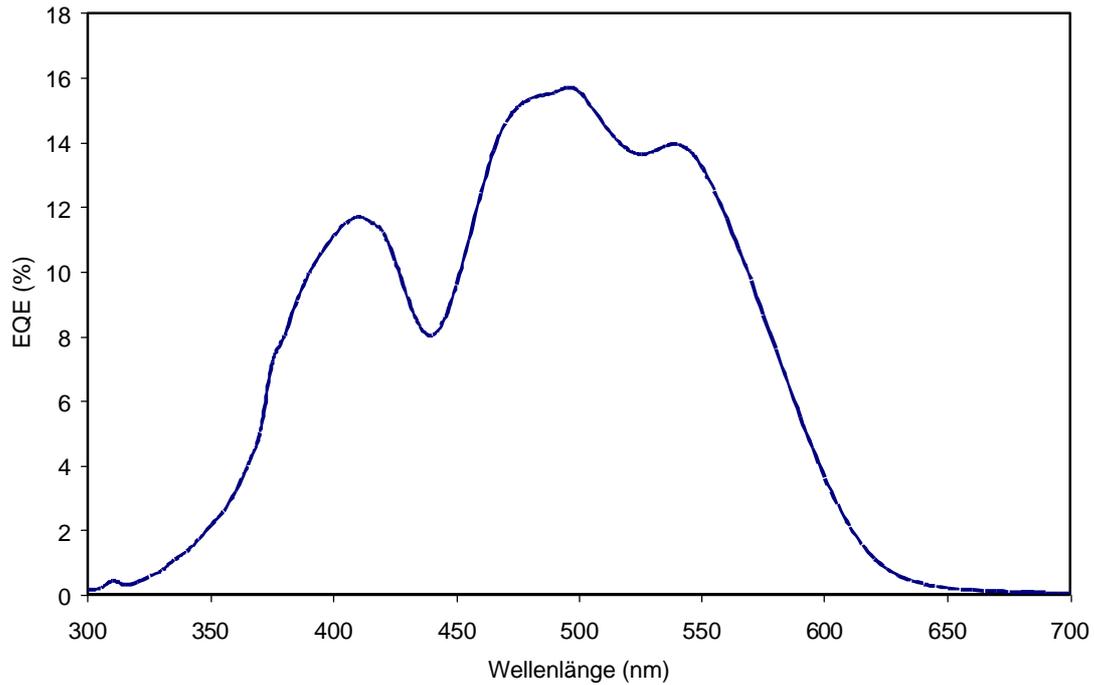


Abbildung 2.118 EQE-Kurve der Solarzelle bestehend aus PCz (63) und PDI (87) [PCz/PDI = 1:4].

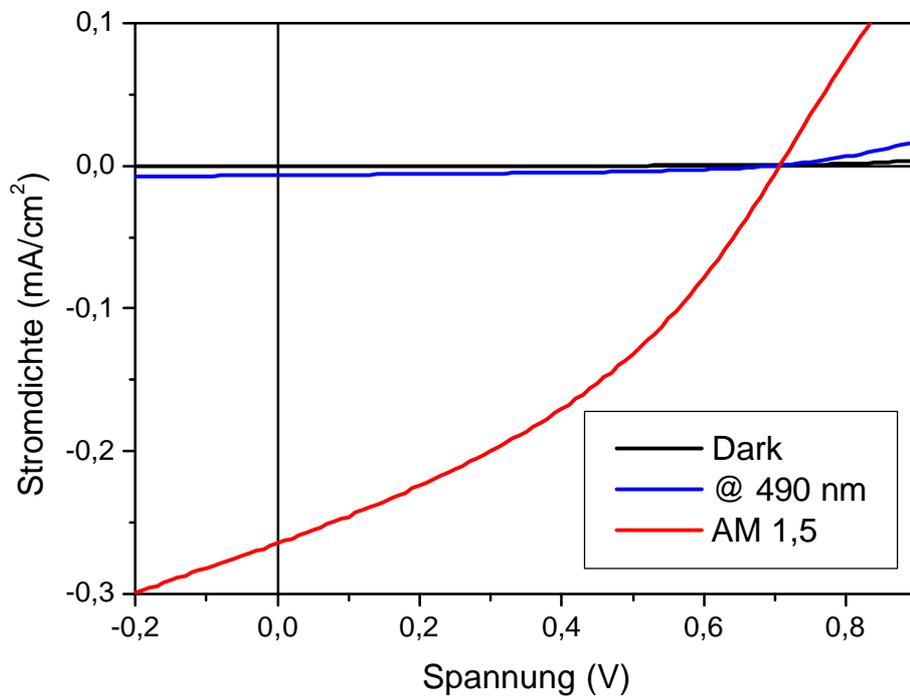


Abbildung 2.119 Strom-Spannungskennlinie der ITO/PCz-PDI (1:4)/Ag-Solarzelle. Die Daten unter Beleuchtung beziehen sich auf monochromatisches Licht (490 nm, 0,6 W/m²) und simuliertes Sonnenlicht (AM 1,5, 100 W/m²).

Wird die Zelle mit simuliertem Sonnenlicht (AM 1,5, Lichtintensität 100 W/m²) bestrahlt, entwickelt die Zelle eine Leerlaufspannung V_{oc} von 0,71 V und einen Kurzschlussstrom I_{sc} von 0,26 mA/cm². Der aus der Strom-Spannungskennlinie (Abbildung 2.119) berechnete Füllfaktor FF beträgt 0,37, während für den Zellwirkungsgrad η_e ein Wert von 0,63 % festgestellt wurde. Der Zellwirkungsgrad von 0,63 % ist einer der höchsten bis jetzt erzielten Wirkungsgrade von Solarzellen, die kein PCBM als Akzeptor enthalten. PCBM enthaltende Solarzellen zeigen nach Optimierung des Zellaufbaus einen Wirkungsgrad zwischen 3 und 3,5 %.⁹³⁻⁹⁵, da die hier vorgestellte Solarzelle nur geringfügig optimiert worden ist, kann durch Verbesserung des Zellaufbaus eine Erhöhung der Effizienz erwartet werden. So könnte z.B. durch den Auftragung einer zusätzlichen PEDOT-PSS-Schicht auf die ITO-Elektrode die Ladungsträgerinjektion erhöht sowie die ITO-Oberflächenrauheit verringert werden.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Verwendung von Polycarbazolen als Elektronendonator in einem Donator/Akzeptor-Paar mit PDI als Akzeptor eine effiziente und funktionierende Solarzelle gebaut werden kann. Des weiteren zeigte sich, dass wenn eine Substanz mit niedriger Bandlücke als lichtabsorbierendes Material eingesetzt wird, auch konjugierte Polymere mit einer großen Bandlücke wie das Polycarbazol **63** in einer Solarzelle verwendet werden können. Zusätzlich besteht aber noch Möglichkeiten einer Verbesserung der Effizienz der Solarzelle, z.B. durch den Gebrauch anderen Farbstoffe mit breiter sowie bathochrom verschobener Absorption sowie ein anderen Aufbau der Solarzelle durch Einführung von zusätzlichen Lochtransportschichten.

2.4.2.2 Verwendung des Leiterpolycarbazols **67** als Donatormaterial in einer Solarzelle

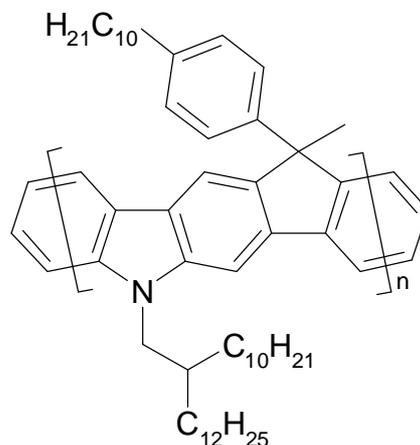


Abbildung 2.120 Leiterpolycarbazol **67**

In Abschnitt 2.3.3.3.2 wurden die Synthese und die Eigenschaften des gut löslichen Leiterpolycarbazols **67** (Abbildung 2.120) dargestellt. Das Polymer **67** zeigt eine deutlich zu **63** bathochrom verschobene Absorption, allerdings auch eine Verbreiterung der PL-Emission durch Bildung von Aggregaten. Da somit keine definierte PL-Farbe vorliegt, ist dieser Typ von Leiterpolymer weniger für die Anwendung in OLEDs geeignet. Die Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Bereich des Lichtes (Absorptionsmaximum bei 476 nm) und der elektronenreiche Charakter auf Grund der Carbazolstruktur lassen dieses Polymer hingegen als mögliches Donormaterial in Solarzellen erscheinen.

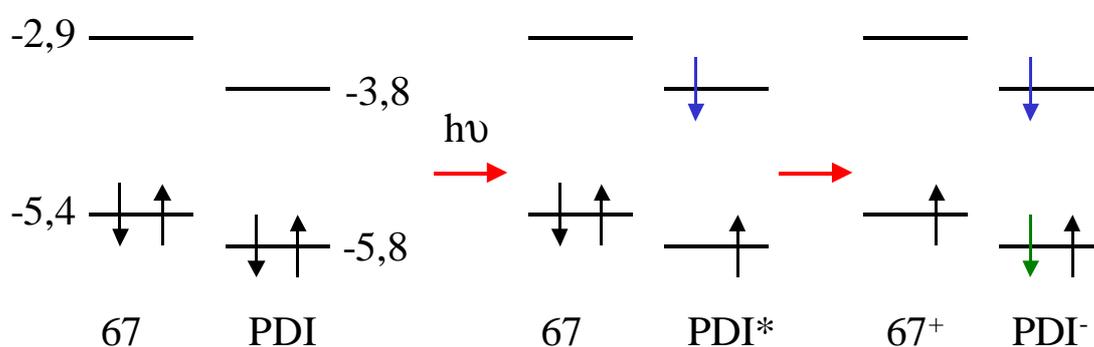


Abbildung 2.121 Energieniveauschema von **67 und PDI (**87**). Der Photoanregung des PDI folgt ein Ladungstransfer vom Polymer **67** zum PDI unter Bildung des Radikalkations 67^+ und des Radikalanions PDI^- .**

Für den Bau einer Solarzelle mit **67** wurde als Elektronenakzeptor ebenfalls das PDI (**87**) gewählt. Die Absorption von PDI zwischen 490 – 530 nm ermöglicht es, einen noch größeren Bereich des Sonnenlichtes zur Stromgewinnung zu nutzen. Die Lage der HOMO- und LUMO-Werte des PDIs und von **67** lassen mit den Werten von 3,8 eV und 5,8 eV für das PDI sowie 2,9 eV und 5,4 eV für **67** eine funktionierende Solarzelle erwarten (vgl. Abbildung 2.121).

Die Solarzelle aus **67** und PDI (**87**) wurde in unserem Arbeitskreis zusammen mit Jiaoli Li durch Aufschleudern einer Lösung des Polymers und des Farbstoffs auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat angefertigt, wobei das aus vorangegangenen Tests bestimmte Verhältnis von 6 : 4 an PDI (**87**) zu **67** Verwendung fand. Die Auftragung der Metallkathode (Ag) erfolgte durch Aufdampfen des Metalls im Vakuum, so dass die Solarzelle schließlich eine Konfiguration ITO/65-PDI/Ag aufwies.

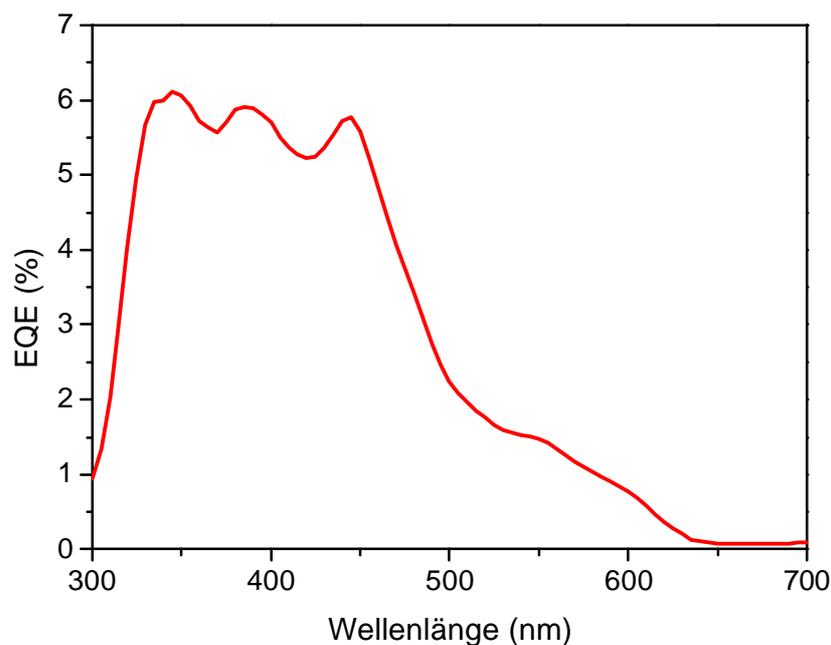


Abbildung 2.122 EQE-Kurve der Solarzelle bestehend aus PCz 67 und PDI (87) (67 / PDI = 4 / 6). Die EQE-Werte unterhalb von 400 nm sind nicht direkt vergleichbar mit den Werten oberhalb von 400 nm. Die zur Bestimmung der EQE-Kurve benutzte Lampe weist unterhalb von 400 nm eine geringere Intensität auf, weshalb sich zu große EQE-Werte für diesen Bereich ergeben.

Die untersuchte Solarzelle zeigt unter Beleuchtung einen Photostrom mit einem maximalen EQE-Wert von 5,7 % bei 445 nm, während im Absorptionsbereich des PDI nur Werte von ca. 1 % erreicht werden (Abbildung 2.122). Die EQE, d.h. der Quotient aus erzeugten Elektronen und auf der Solarzelle einfallender Photonen ist somit deutlich niedriger als für die Solarzelle mit Polycarbazol **63**. Zudem ähnelt das EQE-Spektrum weder dem Absorptionsspektrum von **67** (vgl. Abbildung 2.74) noch dem des PDI mit dem Absorptionsmaximum bei 496 nm.

Die Form und der Verlauf der Strom-Spannungskennlinie (vgl. Abbildung 2.123) unter monochromatischem Licht (460 nm, 2,6 W/m²) weisen ebenfalls auf Probleme im Funktionieren der Solarzelle mit Polycarbazol **67** als Donator und PDI als Akzeptor hin. Die sehr niedrige Stromdichte von $I_{sc} = 3,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und insbesondere der konvexe Verlauf der Strom-Spannungskennlinie führen dann auch zu einem niedrigen Zellwirkungsgrad ($\eta_e = 0,09$ %) und einem schlechten Füllfaktor (FF = 0,13). Einzig die erzeugte Photospannung, die in Relation zu dem Abstand des HOMO-Niveaus des Donators zum LUMO-Niveau des Akzeptors steht, weist mit anderen Solarzellen vergleichbare Werte der Leerlaufspannung von $V_{oc} = 0,51$ V auf.

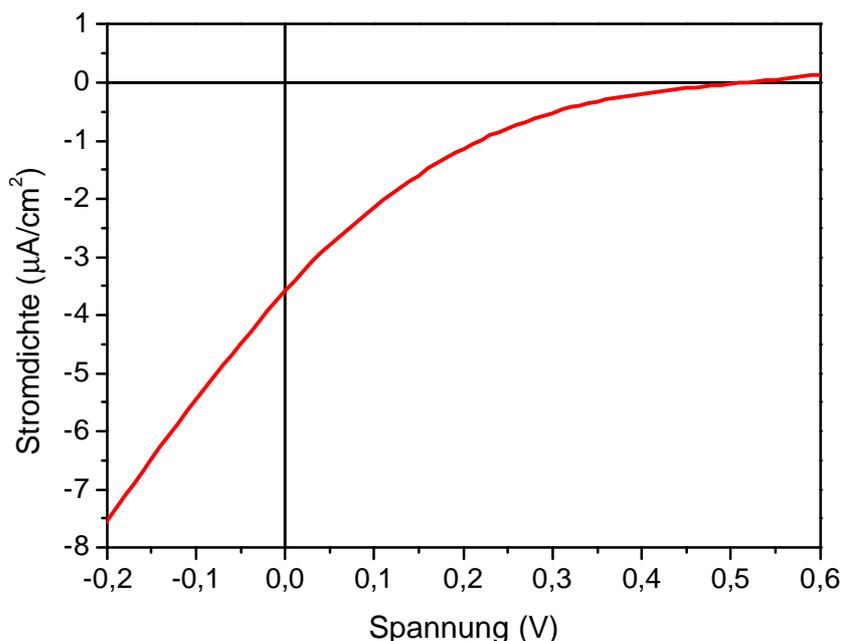


Abbildung 2.123 Strom-Spannungskennlinie der ITO/67-PDI (4 : 6)/Ag-Solarzelle unter Beleuchtung mit monochromatischem Licht (460 nm, 2,6 W/m²)

Auf Grund der günstigen Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus des eingesetzten Paares sollte die Verwendung von **67** und PDI als photoaktive Schicht eine optimal funktionierende Solarzelle ergeben. Zudem konnte erwartet werden, dass der etwas elektronenreichere Charakter von **67** (HOMO $-5,4$ eV) im Vergleich zu **63** (HOMO $-5,6$ eV) zu einer besseren Fähigkeit führen, Elektronen abzugeben und somit als Donormaterial zu fungieren. Die niedrigen EQE-Werte zeigen aber diesen Erwartungen entgegengesetzt einen wesentlich schlechteren Ladungstransfer vom Donator zum Akzeptor im Vergleich zur Solarzelle mit dem Polycarbazol **63**. Das relativ schlechte photoelektrische Verhalten mit der niedrigen Stromdichte und dem konvexen Verlauf der Kennlinie deutet zudem auf einen schlechten Ladungstransport der erzeugten Ladungsträger hin. Dies entspricht ebenfalls nicht dem erwarteten Verhalten, da PDI eine hohe Ladungsträgermobilität aufweist und die Aggregation von **67** eine für den Ladungstransport günstige Anordnung der Polymerketten erwarten ließe. Die schlechtere Charakteristik der Solarzelle aus **67** und PDI kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Es besteht die Möglichkeit, dass der Ladungstransfer zwischen **67** und PDI in Konkurrenz zu einem bevorzugten Energietransfer zwischen den beiden Materialien steht. Bei einer Überlappung z.B. des PL-Spektrums des Donators und des Absorptionsspektrums des Akzeptors kann ein effizienter Energietransfer⁹⁶ auftreten. Insbesondere ist der Energietransfer bevorzugt, wenn die Energiedifferenz zwischen den Ionisationsenergien bzw. den Elektronenaffinitäten des Donators und des Akzeptors kleiner als die entstehenden Coulomb-Wechselwirkungen sind.^{97,98} Eine weitere zentrale

Rolle bei der Darstellung von polymeren Solarzellen stellt die Morphologie der aktiven Schicht dar. Für einen gut funktionierenden Ladungstransfer und somit eine Solarzelle mit hoher Effizienz sind, wie bereits erwähnt, eine Phasenseparation des Donators und Akzeptors notwendig. Von HBC mit unterschiedlichen Seitenketten wird berichtet, dass die Veränderung der Seitenketten des HBCs in Solarzellen mit PDI als Akzeptor eine Abwandlung der Filmmorphologie und dadurch eine deutliche Verringerung der EQE-Werte verursacht.⁹⁰ Die geringere EQE-Werte der Solarzelle mit **67** im Vergleich zu der Solarzelle mit **63** können auf eine ähnliche Verschlechterung der Morphologie als Ursache zurückgeführt werden. Die Morphologie des Filmes, d.h. die charakteristische Dimensionen der Phasenseparation, hat dabei nicht nur einen Einfluss auf das Ladungsgenerierung über die Existenz einer Phasengrenzfläche innerhalb der Excitondiffusionslänge⁸⁷ sondern auch auf die Sammlung und den Transport der Ladungsträger.⁸⁸ Um genauere Aussagen bezüglich des unzureichenden photoelektrischen Verhalten treffen zu können, wären somit umfangreiche morphologische Untersuchungen des Kompositofilms als auch eine Variation der Solarzelle (anderer Akzeptor) notwendig.

2.4.2.3 Solarzellen auf der Basis von CdTe-Nanopartikeln und dem Carbazol-Fluoren-Copolymer **84**

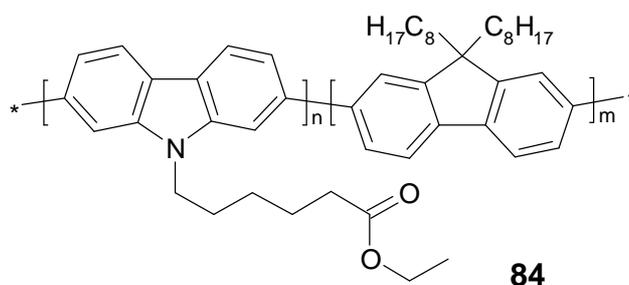


Abbildung 2.124 Copolymer 84

Als Akzeptormaterialien in Solarzellen eignen sich nicht nur organische Moleküle wie PDI, sondern auch anorganische Substanzen wie TiO_2 ⁹⁹⁻¹⁰¹ oder halbleitende Nanopartikel¹⁰²⁻¹⁰⁴ aus Metallen. Der Vorteil der Verwendung von anorganischen Nanopartikeln liegt vor allem in deren wesentlich höherer Ladungsträgermobilität im Vergleich zu organischen Materialien, so sind typischerweise in konjugierten Polymeren die Elektronenmobilitäten sehr niedrig. Aus diesem Grund verläuft der Transport der photogenerierten Ladungsträger zu den Elektroden nur sehr langsam, wodurch es zu einer verstärkten Rekombination der erzeugten

Ladungsträger kommt. Zusätzlich führt die Teilchennatur der anorganischen Nanopartikel auch zu der Ausbildung einer bulk-heterojunktion Struktur im Film, welche eine sehr effiziente Ladungstrennung des auf dem Polymer erzeugten Excitons ermöglicht. Die Größe und Form^{105,106} als auch die Kristallstruktur¹⁰⁷ von Nanopartikel auf der Basis von z.B. CdSe oder CdTe lassen sich darüber hinaus durch einfache Veränderung der Synthese gezielt verändern. Somit hat man die Möglichkeit, durch Variation des Radius der Nanopartikel die optische Bandlücke sowie durch Variation der Länge die Schichtdicke der Solarzelle entsprechend den Erfordernissen zu kontrollieren.

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Priv.-Doz. Dr. Nann am Materialforschungszentrum in Freiburg wurde versucht, aus dem konjugiertem Polymer **84** und aus CdTe-Tetrapods¹⁰⁸ eine effiziente Solarzelle zu entwickeln (Abbildung 2.125). Der Bau einer solchen Solarzelle würde mehrere Vorteile in sich vereinen, so könnte auf Grund der sehr breiten Absorption der Tetrapods (Absorptionskante bei 750 nm) auf den Einsatz zusätzlicher lichtabsorbierender Farbstoffe wie in den Zellen mit TiO₂ verzichtet werden. Ferner kann die Solarzelle einfach durch Aufschleudern einer Lösung der beiden Materialien auf ITO-Glasträger aufgebaut werden. Die Halbleitereigenschaften der Polymere und die hohe Ladungsträgermobilität der anorganischen Nanopartikel machen darüber hinaus den Gebrauch von Elektrolyten wie in den photoelektrochemischen Zellen überflüssig.

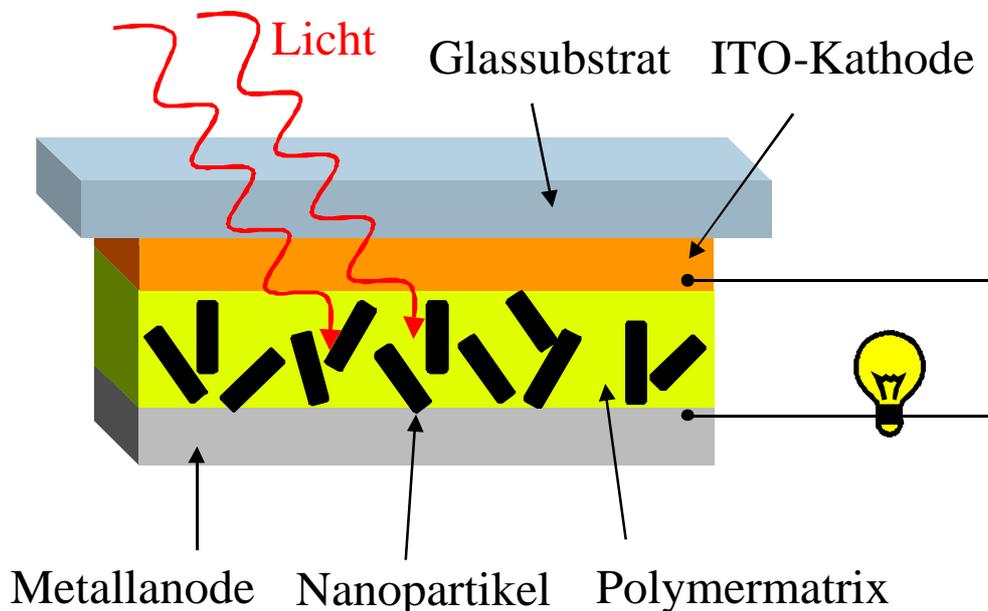


Abbildung 2.125 Schematischer Aufbau einer Solarzelle mit anorganischen Nanopartikeln als Akzeptormaterial, die in einer Matrix eines konjugierten Polymers eingebettet sind.

Der Bau des photovoltaischen Elements erfolgte durch Aufschleudern einer Lösung bestehend aus dem Polymer **84** und den CdTe-Tetrapods auf einen ITO-Glassträger, der mit einer PEDOT/PSS-Schicht versehen war. Die vom Arbeitskreis Nann dargestellten Tetrapods¹⁰⁸ wiesen Armlänge von 70 nm sowie einen Durchmesser von 7 nm auf, wobei vor dem Aufschleudern die TOPO-Tensidschicht auf deren Oberfläche durch eine leichter zu entfernende Pyridinschicht ersetzt worden war. Der Polymer-Nanopartikel-Film wurde nach dem Aufschleudern zum Entfernen des Pyridins unter Vakuum getrocknet und anschließend mit einer 1 nm dicken Schicht LiF sowie einer 100 nm dicken Aluminiumschicht bedampft. Während der Untersuchungen stellte sich die Solarzelle mit einer Zusammensetzung von 9 : 1 (Gew.) an Tetrapods zu Polymer **84** als die Zelle mit den besten Leistungsmerkmalen heraus.

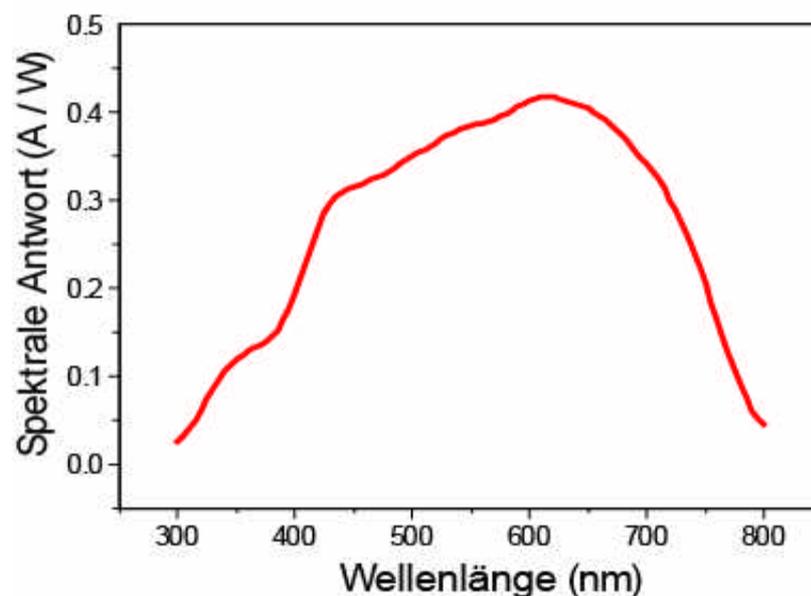


Abbildung 2.126 Spektrale Antwort der Solarzelle mit CdTe-Tetrapods und Polymer **84** als aktive Schicht. Die Solarzelle bestand aus einem ITO beschichtetem Glassträger, auf den nacheinander PEDOT-PSS, die photoaktive Schicht, LiF und Silber aufgetragen wurden.

In Abbildung 2.126 ist die spektrale Antwort der Solarzelle, welche in Ampere Photostrom pro Watt Bestrahlungsleistung gemessen wurde, aufgetragen. Die vom Arbeitskreis Nann gefertigte Solarzelle liefert im Bereich zwischen 300 nm und 750 nm einen Photostrom, wobei das Maximum der Quanteneffizienz bei 620 nm auftritt. Somit zeigt die Polymer/Nanopartikel-Solarzelle fast über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes einen Photostrom. Die in Abbildung 2.127 dargestellte Strom-Spannungskennlinie der Polymer/Nanopartikel-Solarzelle weist einen Kurzschlussstrom I_{sc} von $0,46 \text{ mA/cm}^2$ sowie eine Leerlaufspannung V_{oc} von 290 mV für diese Solarzelle auf. Unter simulierten

Sonnenbedingungen (AM 1,5, Lichtintensität 100 mW/cm^2) zeigt die Solarzelle einen Füllfaktor von 0,28, aber einen sehr niedrigen Zellwirkungsgrad η_e von nur 0,04 %.

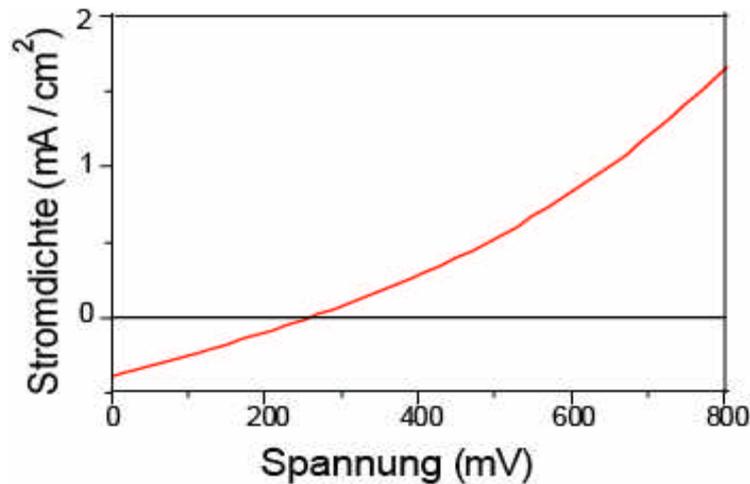


Abbildung 2.127 Strom-Spannungskennlinie der Polymer 84/Tetrapod-Solarzelle unter AM 1,5 Bedingungen. Die Leerlaufspannung beträgt 290 mV, der Kurzschlussstrom 0,46 mA/cm², der Füllfaktor 0,28 und der Zellwirkungsgrad 0,04 %.

Die gezeigte Leistungscharakteristik der Solarzelle ist insbesondere im Vergleich mit anderen kürzlich dargestellten Hybrid-Solarzellen^{102,104,109} aus Nanopartikeln und Polymeren enttäuschend schlecht. Polymere Solarzellen mit CdSe-Nanopartikeln zeigen deutlich höhere Leerlaufspannungen^{102,104} bis 0,8 V, bessere Füllfaktoren^{102,104} bis 0,4 sowie signifikant höhere Zellwirkungsgrade^{104,109} von 1,8 %. Eine Solarzelle bestehend aus CdTe-Nanopartikeln und einem anderen konjugiertem Polymer MEH-PPV zeigt hingegen ähnlich schlechte Werte unter AM 1,5 Bedingungen, so beträgt die Leerlaufspannung 370 mV, der Kurzschlussstrom $0,49 \text{ mA/cm}^2$ und der Zellwirkungsgrad 0,052 %.¹¹⁰ In dieser Arbeit werden die schlechten Leistungsmerkmale der Aggregation der Nanopartikel während des Aufschleuderns zugeschrieben, so dass sich im Film große isolierte Inseln an Nanopartikel bilden und kein sich durchdringendes Donator-Akzeptor-Netzwerk entsteht. Eine klare Korrelation zwischen der Aggregation von CdSe-Nanopartikeln in einem P3HT-Film und dem Zellwirkungsgrad wurde in einer im Jahr 2004 erschienen Veröffentlichung¹¹¹ gezeigt. In dieser Publikation konnte durch eine deutliche Unterdrückung der Aggregation mit Hilfe von der Endfunktionalisierung von P3HT eine 7-fache Steigerung des Wirkungsgrades auf 1,4 % erreicht werden.

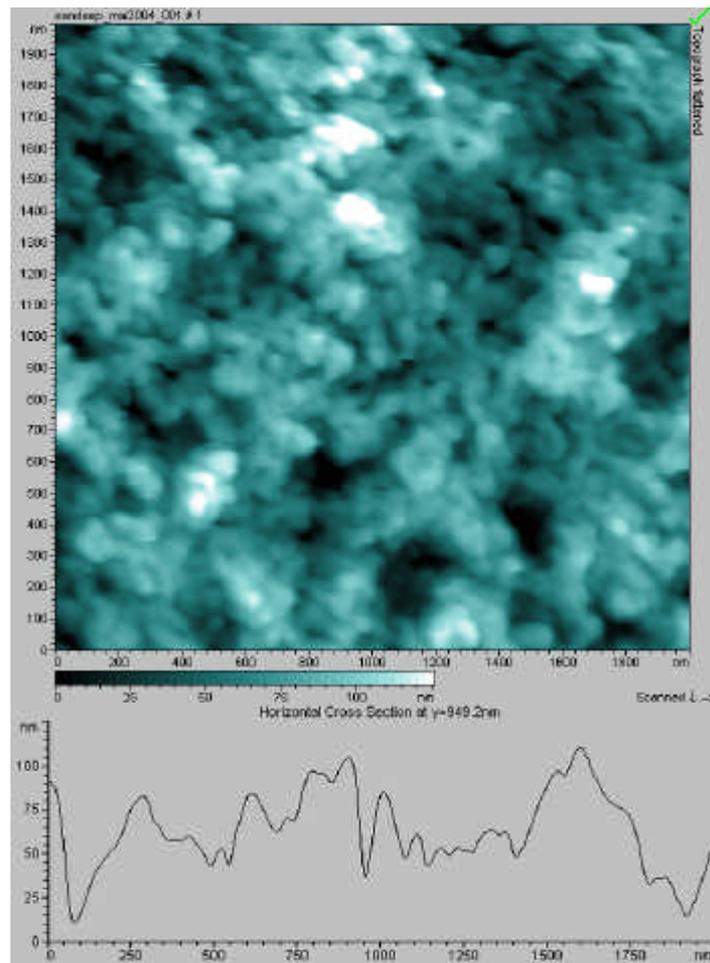


Abbildung 2.128 AFM-Aufnahme eines Filmes bestehend aus Polymer 84 und CdTe-Tetrapods. Unterhalb der Oberflächenaufnahme ist eine Höhenquerschnitt des Filmes angegeben, der einen Höhenunterschied von ca. 75 nm zeigt.

Dementsprechend durchgeführte AFM-Untersuchungen an Kompositenfilmen aus Polymer **84** und den Tetrapods zeigen eine extrem unebene Oberfläche der Filme (Abbildung 2.128). Die Oberfläche weist einen Höhenunterschied von 75 nm auf, was auf eine ungleichmäßige Verteilung d.h. eine starke Agglomeration der Nanopartikel im Film zurückzuführen ist. Die Zerklüftung der Oberfläche führt darüber hinaus auch zu schlechten Kontakten mit Elektroden und an den dünnsten Stellen des Films kann es zusätzlich zu Kurzschlüssen kommen.

Diese Untersuchungen an der Solarzelle bestehend aus CdTe-Tetrapods und dem Poly(*para*-phenylen) **84** zeigen, dass der Bau einer Solarzelle mit dieser Kombination aus polymerem Donator und anorganischem Akzeptorteilchen möglich ist. Insbesondere das EQE-Spektrum, dass eine spektrale Antwort der Solarzelle in einem Bereich von 300 nm bis 800 nm und somit über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes aufweist, lässt diese

Kombination als eine vielversprechende Variante an Solarzelle erscheinen. Bei den Untersuchungen stellte sich aber erneut die Wichtigkeit einer für Solarzellen entsprechenden Morphologie heraus, die eine Ladungsseparation und den ungehinderten Ladungstransport zu den Elektroden gewährleistet. In der gebauten Solarzelle war eine entsprechende Morphologie nicht vorhanden, da das Polymer **84** mit den Estergruppen die Aggregation der Nanopartikel nicht unterdrücken konnte. Der Einsatz stärker auf der Nanopartikeloberfläche koordinierender Ankergruppen am Polymer scheiterte jedoch an der schlechten Löslichkeit der erhaltenen Polymere auf Grund dieser Ankergruppen. Die starken Wechselwirkungen der zahlreich sich in der Seitenkette der Polymere befinden Ankergruppen verschlechtert die Löslichkeit dermaßen, dass die Polymere nicht verwendet werden konnten. Für die weitere Entwicklung wäre somit die Darstellung von Polymeren mit besseren Ankergruppen notwendig, die zugleich über eine gute Löslichkeit verfügen.

2.5 Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Teilbereich „Polycarbazole“ befasste sich mit der Synthese und ersten Untersuchungen zur Anwendung von Polycarbazolen in elektronischen Bauteilen. Dazu war es notwendig einen schnellen und einfachen Syntheseweg von 2,7-Dibromcarbazol zu entwickeln, um ein in ausreichenden Mengen vorhandenes Ausgangsmaterial für die Darstellung von konjugierten Polycarbazolen zu besitzen. Dies gelang durch die Entwicklung einer zweistufigen Syntheseroute, in der aus kommerziell erhältlichem 4,4'-Dibrombiphenyl durch Nitrierung und eine anschließende Cadogan-Reaktion ein effizienter Zugang zu 2,7-Dibromcarbazol ermöglicht wurde (Abbildung 2.129).

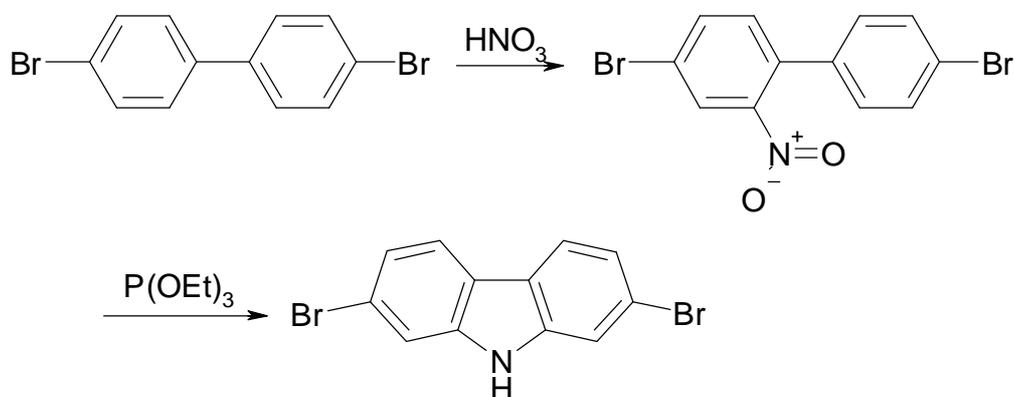


Abbildung 2.129 Neu entwickelter Syntheseweg von 2,7-Dibromcarbazol.

Das 2,7-Dibromcarbazol stellte sich im Verlauf dieser Arbeit als ein sehr universell verwendbares Ausgangsmaterial heraus, welches sich zu einer Vielzahl an Monomeren modifizieren lies. Durch die Einführung von funktionellen Gruppen in die 3- und 6-Position des Carbazols **33** gelang es, die Leiterpolymere **54**, **55** und **57** auf der Basis von Carbazol zu gewinnen (Abbildung 2.130), welche auf Grund des Stickstoffatoms deutlich elektronenreicher als die entsprechenden Leiterpolymere von Scherf³³ et al. sind. In Folge der Anhebung des HOMO-Niveaus kam es auch zu einer Verringerung der Emissionswellenlänge, sodass die Leiterpolycarbazole anders als die klassischen LPPP grüne Emittermaterialien sind. Die Carbazolstruktur in den Leiterpolymeren verursachte darüber hinaus eine drastische Abnahme der Löslichkeit, so dass es erforderlich war, eine wesentlich bessere löslichkeitsfördernde Alkylkette als 2-Ethylhexyl zu finden.

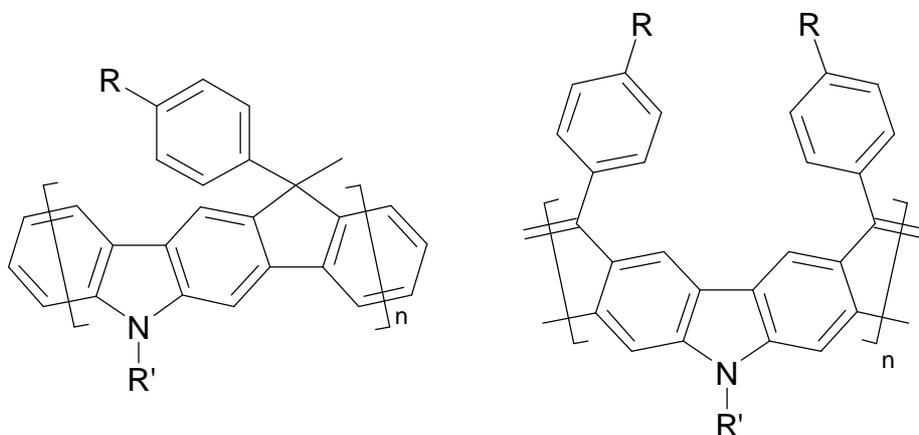


Abbildung 2.130 Strukturen der dargestellte Leiterpolycarbazole.

Mit der Einführung von 2-Decyltetradecyl als löslichkeitsfördernder Gruppe in ein Poly(2,7-carbazol) gelang es dann erstmals, ein hochmolekulares Polycarbazol (**63**) zu gewinnen, welches zudem eine sehr gute Löslichkeit besaß (Abbildung 2.131). Dieses Polycarbazol erwies sich als ein exzellentes Donormaterial in Solarzellen, welches in Kombination mit dem PDI **87** eine sehr effiziente Solarzelle ergab. Die hervorragenden Donatoreigenschaften von Polycarbazolen zeigten sich ebenfalls in dem Bau zweier weiterer Solarzellen. Die eine Zelle bestand aus einer Kombination von anorganischen Nanopartikeln als Akzeptor und dem Carbazolcopolymer **84** als Donator bzw. Matrixmaterial. Für den Bau dieser Hybrid-Solarzelle wurde zudem die einfache Möglichkeit der Einführung von funktionalisierten Alkylketten in Carbazole ausgenutzt, indem eine Ausstattung des Copolymer **84** mit Ankergruppen für die Nanopartikel erfolgte. Die zweite Zelle war hingegen eine Kombination von organischen Materialien, bei der das gut lösliche Leiterpolycarbazol **67** als Donator und PDI **87** als Akzeptor fungierten.

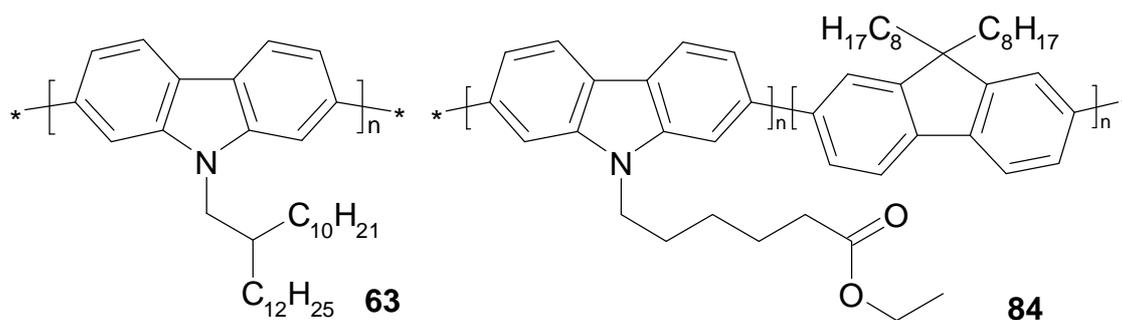


Abbildung 2.131 Lösliche Polycarbazole als Donatormaterialien für Photovoltaische Elemente.

Die ausgezeichneten Eigenschaften von Polycarbazolen zeigten sich aber nicht nur in Solarzellen, sondern auch in OLED. Das neuartige Polycarbazol **76** (Abbildung 2.132), welches über große sperrige Arylsubstituenten als Löslichkeitsvermittler verfügt, wies ein gutes Verhalten als aktives Material in einer OLED auf. Die Leistungscharakteristik der OLED mit **76** als Emittermaterial wurde geprägt durch eine sehr niedrige turn-on-Spannung und einer intensiven EL-Emission im blauen Wellenlängenbereich.

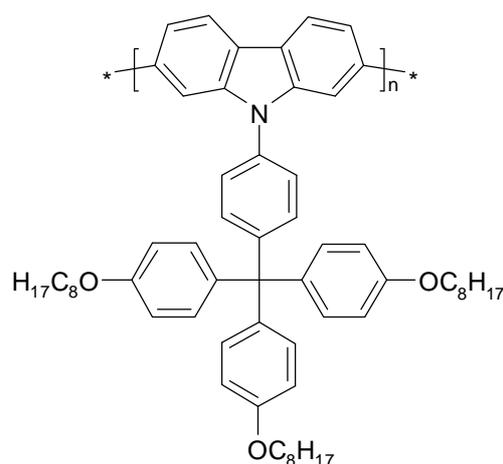


Abbildung 2.132 Polycarbazol 76 mit Arylsubstituenten.

Von den Polycarbazolen stellt aber nicht nur **76** ein gutes blaues Emittermaterial dar, sondern auch das Polycarbazol **63**. Die durchgeführten Langzeitstabilitätsuntersuchungen der Photolumineszenz lieferten das Ergebnis, dass das blau emittierende Polymer **63** eine genauso hohe Photostabilität wie andere bekannte blaue Emittermaterialien wie z.B. arylsubstituierte Fluoren- oder Indenofluorenderivate besitzt. Für den Einsatz von Polycarbazolen als Emittermaterialien in OLED könnte sich als einziger negativer Punkt die kurze Emissionswellenlänge von 420 – 430 nm erweisen, welche in einem Bereich niedriger Empfindlichkeit des menschlichen Auges liegt.

Als Lösung würde sich hierfür die schon an Poly(*para*-phenylenen) durchgeführte Vergrößerung der Konjugationslänge durch eine zusätzliche Verbrückung von Carbazoleinheiten anbieten. Auf diese Weise erhielte man die Möglichkeit, Stufenleiterpolymere zu gewinnen, welche aus planarisierten Wiederholungseinheiten mit exakt definierter Struktur bestehen. Eine Verlängerung der Konjugation und somit eine bathochrome Verschiebung des Absorptions- sowie des Fluoreszenzspektrums wäre auch für den weiteren Einsatz von Carbazolen in Solarzellen notwendig. Die bis jetzt verwendeten Donatorpolymere auf der Basis von Carbazol besitzen alle eine Absorption im blauen oder grünen Wellenlängenbereich, ein Bereich der aber nur einen sehr kleinen Teil des auf der Erde auftreffenden Sonnenlichtes darstellt. Um einen größeren Anteil des Sonnenlichts zu nutzen, ist es deshalb erforderlich, die Absorption der Donatormaterialien bis in den roten Wellenlängenbereich auszudehnen. Zur Erreichung dieses Ziels besteht neben der Vergrößerung der Konjugation durch Verbrückung von Carbazoleinheiten auch die Möglichkeit des Einbaus von bekannten aromatischen Systemen mit niedriger Bandlücke in Carbazololigomere. Dieser Syntheseweg würde zudem eine Kontrolle der Lage des HOMO-Niveaus ermöglichen (Abbildung 2.133).

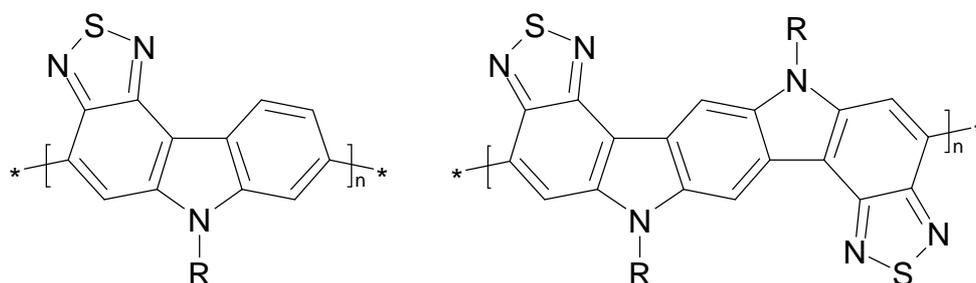


Abbildung 2.133 Hypothetische Polymere auf der Basis von Carbazol mit niedriger Bandlücke.

Die mit dieser Arbeit entwickelten Grundlagen für die Synthese von Carbazolmonomeren, deren Funktionalisierung und Polymerisation sowie die Verwendung in elektronischen Bauteilen zeigen eindrucksvoll die weitreichenden Perspektiven von Polymeren auf der Basis von Carbazol. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich Carbazolmonomere nicht nur einfach darstellen, sondern auch für die jeweiligen gewünschten Anwendungen unkompliziert variieren und anpassen lassen. Dabei bietet 2,7-Dibromcarbazol gegenüber anderen aromatischen Systemen, wie z.B. Fluoren, den Vorteil, eine Modifizierung am aromatischen Kern und in der Seitenkette zu ermöglichen.

Die hervorragenden elektronischen Eigenschaften von Carbazol mit dem elektronenreichen Charakter und der Fähigkeit, als Elektronendonator aufzutreten, ergaben für Polycarbazole vielversprechende Ergebnisse als elektrisch aktive Materialien. Die ersten

erhaltenen Resultate von Polycarbazolen in Solarzellen und OLED zeigen, dass für Polycarbazole noch ein großes Entwicklungspotential durch gezielte Modifizierung und Anpassung der verwendeten Komponenten besteht.

Im anschließenden zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die Synthese und die Eigenschaften einer weiteren neuen Klasse an Stufenleiter-poly(*para*-phenylenen) sowie verwandter discotischer Materialien auf der Basis von planarisierten Bisimidazolen vorgestellt.

2.6 Literaturverzeichnis:

- (1) Wu, T. S.; Huang, S. C.; Wu, P. L.; Kuoh, C. S. *Phytochemistry* **1999**, *52*, 523-527.
- (2) Patrick, D. A.; Boykin, D. W.; Wilson, W. D.; Tanious, F. A.; Spychala, J.; Bender, B. C.; Hall, J. E.; Dykstra, C. C.; Ohemeng, K. A.; Tidwell, R. R. *European Journal of Medicinal Chemistry* **1997**, *32*, 781-793.
- (3) Grazulevicius, J. V.; Strohrriegl, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1297-1353.
- (4) Morin, J. F.; Leclerc, M.; Ades, D.; Siove, A. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 761-778.
- (5) Hoegl, H. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69*, 755-&.
- (6) Hoegl, H.; Süs, O.; Neugebauer, W. *Patent DE 1068115* **1957**.
- (7) Tsujii, Y.; Tsuchida, A.; Yamamoto, M.; Nishijima, Y. *Macromolecules* **1988**, *21*, 665-670.
- (8) Hu, B.; Yang, Z.; Karasz, F. E. *Journal of Applied Physics* **1994**, *76*, 2419-2422.
- (9) Zhang, Z. B.; Fujiki, M.; Tang, H. Z.; Motonaga, M.; Torimitsu, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1988-1990.
- (10) Romero, B.; Schaer, M.; Leclerc, M.; Ades, D.; Siove, A.; Zuppiroli, L. *Synthetic Metals* **1996**, *80*, 271-277.
- (11) Iraqi, A.; Wataru, I. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 6041-6051.
- (12) Ahn, T.; Song, S. Y.; Shim, H. K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6764-6771.
- (13) Maruyama, S.; Tao, X. T.; Hokari, H.; Noh, T.; Zhang, Y. D.; Wada, T.; Sasabe, H.; Suzuki, H.; Watanabe, T.; Miyata, S. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 893-898.
- (14) Li, H. C.; Zhang, Y. G.; Hu, Y. F.; Ma, D. G.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 247-255.
- (15) Lu, J. P.; Tao, Y.; D'Iorio, M.; Li, Y. N.; Ding, J. F.; Day, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2442-2449.
- (16) Xia, C. J.; Advincula, R. C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5854-5859.
- (17) Cho, N. S.; Hwang, D. H.; Jung, B. J.; Oh, J.; Chu, H. Y.; Shim, H. K. *Synthetic Metals* **2004**, *143*, 277-282.
- (18) Liu, B.; Yu, W. L.; Lai, Y. H.; Huang, W. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 1984-1991.
- (19) Huang, J.; Niu, Y. H.; Yang, W.; Mo, Y. Q.; Yuan, M.; Cao, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6080-6082.
- (20) Huang, J.; Xu, Y. S.; Hou, Q.; Yang, W.; Yuan, M.; Cao, Y. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 709-712.

- (21) Stephan, O.; Vial, J. C. *Synthetic Metals* **1999**, *106*, 115-119.
- (22) Ostrauskaite, J.; Strohhriegl, P. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 1713-1718.
- (23) Sonntag, M.; Strohhriegl, P. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4736-4742.
- (24) Morin, J. F.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680-4682.
- (25) Morin, J. F.; Boudreault, P. L.; Leclerc, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 1032-1036.
- (26) Cadogan, J. I. G.; Cameron, M.; Mackie, R. K.; Searle, R. J. G. *Journal of the Chemical Society* **1965**, 4831-&.
- (27) Freeman, A. W.; Urvoy, M.; Criswell, M. E. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 5014-5019.
- (28) Yamato, T.; Hideshima, C.; Suehiro, K.; Tashiro, M.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 6248-6250.
- (29) Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Synthesis-Stuttgart* **2003**, 2470-2472.
- (30) Shaw, F. R.; Turner, E. E. *Journal of the Chemical Society* **1932**, 285-297.
- (31) Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 1147-1154.
- (32) Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; Morin, J. F.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2122-2128.
- (33) Scherf, U.; Müllen, K. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1991**, *12*, 489-497.
- (34) Patil, S. A.; Scherf, U.; Kadashchuk, A. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 609-614.
- (35) Scherf, U. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 1853-1864.
- (36) Lemmer, U.; Heun, S.; Mahrt, R. F.; Scherf, U.; Hopmeier, M.; Siegner, U.; Gobel, E. O.; Müllen, K.; Bassler, H. *Chemical Physics Letters* **1995**, *240*, 373-378.
- (37) Tasch, S.; Niko, A.; Leising, G.; Scherf, U. *Applied Physics Letters* **1996**, *68*, 1090-1092.
- (38) Chmil, K.; Scherf, U. *Acta Polym.* **1997**, *48*, 208-211.
- (39) Kallinger, C.; Hilmer, M.; Haugeneder, A.; Perner, M.; Spirkl, W.; Lemmer, U.; Feldmann, J.; Scherf, U.; Müllen, K.; Gombert, A.; Wittwer, V. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 920-+.
- (40) Waldauf, C.; Graupner, W.; Tasch, S.; Leising, G.; Gugel, A.; Scherf, U.; Kraus, A.; Walter, M.; Müllen, K. *Optical Materials* **1998**, *9*, 449-453.
- (41) Goldfinger, M. B.; Swager, T. M. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 7895-7896.
- (42) Tour, J. M.; Lamba, J. J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 4935-4936.
- (43) Lamba, J. J. S.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11723-11736.
- (44) Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691.
- (45) Kistenmacher, A. *Doktorarbeit Johannes Gutenberg-Universität Mainz*.
- (46) Bouchard, J.; Wakim, S.; Leclerc, M. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 5705-5711.
- (47) Wakim, S.; Bouchard, J.; Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Organic Letters* **2004**, *6*, 3413-3416.
- (48) Grimme, J.; Kreyenschmidt, M.; Uckert, F.; Müllen, K.; Scherf, U. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 292-295.
- (49) Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2453-2455.
- (50) Chmil, K.; Scherf, U. *Makromol Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 217-222.

- (51) Kimura, T.; Kai, Y.; Yasuoka, N.; Kasai, N. *Acta Crystallographica Section A* **1975**, *31*, S125-S125.
- (52) Leclerc, M.; Ranger, M.; Belanger-Gariepy, F. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1998**, *54*, 799-801.
- (53) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8074-8075.
- (54) Morin, J. F.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8413-8417.
- (55) Scherf, U.; List, E. J. W. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 477-+.
- (56) List, E. J. W.; Guentner, R.; de Freitas, P. S.; Scherf, U. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 374-378.
- (57) Zojer, E.; Pogantsch, A.; Hennebicq, E.; Beljonne, D.; Bredas, J. L.; de Freitas, P. S.; Scherf, U.; List, E. J. W. *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 6794-6802.
- (58) Kaltbeizel, A. *Persönliche Mitteilung*.
- (59) Thelakkat, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2002**, *287*, 442-461.
- (60) Iraqi, A.; Wataru, I. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 442-448.
- (61) Brunner, K.; van Dijken, A.; Borner, H.; Bastiaansen, J.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6035-6042.
- (62) Hughes, G.; Bryce, M. R. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 94-107.
- (63) Becker, H.; Burns, S. E.; Friend, R. H. *Physical Review B* **1997**, *56*, 1893-1905.
- (64) Gamerith, S.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; List, E. J. W. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters* **2004**, *43*, L891-L893.
- (65) Birgerson, J.; Fahlman, M.; Bross, P.; Salaneck, W. R. *Synthetic Metals* **1996**, *80*, 125-130.
- (66) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Applied Physics Letters* **1990**, *56*, 799-801.
- (67) Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Burroughes, J. H.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A. *Applied Physics Letters* **1992**, *61*, 2793-2795.
- (68) Tang, H.; Li, F.; Shinar, J. *Applied Physics Letters* **1997**, *71*, 2560-2562.
- (69) Hwang, M. Y.; Hua, M. Y.; Chen, S. A. *Polymer* **1999**, *40*, 3233-3235.
- (70) Dailey, S.; Halim, M.; Rebourt, E.; Horsburgh, L. E.; Samuel, I. D. W.; Monkman, A. P. *Journal of Physics-Condensed Matter* **1998**, *10*, 5171-5178.
- (71) Wong, K. T.; Hung, T. S.; Lin, Y. T.; Wu, C. C.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Chou, C. H.; Su, Y. L. *Organic Letters* **2002**, *4*, 513-516.
- (72) Wu, C. C.; Lin, Y. T.; Chiang, H. H.; Cho, T. Y.; Chen, C. W.; Wong, K. T.; Liao, Y. L.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 577-579.
- (73) Jacob, J.; Zhang, J. Y.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Gaal, M.; List, E. J. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240-8245.
- (74) Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6987-6995.
- (75) Klärner, G.; Lee, J. I.; Lee, V. Y.; Chan, E.; Chen, J. P.; Nelson, A.; Markiewicz, D.; Siemens, R.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 1800-1805.
- (76) Gao, Z. Q.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T.; Wu, S. K.; Yan, Z. L.; Zhang, X. H. *Synthetic Metals* **1999**, *105*, 141-144.
- (77) Gao, Z. Q.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T.; Chen, R. M.; Luh, T. Y.; Shi, J.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 865-867.
- (78) Jabbour, G. E.; Kawabe, Y.; Shaheen, S. E.; Wang, J. F.; Morrell, M. M.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N. *Applied Physics Letters* **1997**, *71*, 1762-1764.
- (79) Hung, L. S.; Tang, C. W.; Mason, M. G. *Applied Physics Letters* **1997**, *70*, 152-154.
- (80) Shi, J.; Tang, C. W.; Chen, C. H., 1997.

- (81) Wallace, G. G.; Dastoor, P. C.; Officer, D. L.; Too, C. O. *Chemical Innovation* **2000**, *30*, 15-22.
- (82) Smilowitz, L.; Sariciftci, N. S.; Wu, R.; Gettinger, C.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Physical Review B* **1993**, *47*, 13835-13842.
- (83) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Advanced Functional Materials* **2001**, *11*, 15-26.
- (84) Lee, C. H.; Yu, G.; Moses, D.; Pakbaz, K.; Zhang, C.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Physical Review B* **1993**, *48*, 15425-15433.
- (85) Allemand, P. M.; Srdanov, G.; Koch, A.; Khemani, K.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 2780-2781.
- (86) Dyakonov, V.; Zorinants, G.; Scharber, M.; Brabec, C. J.; Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Physical Review B* **1999**, *59*, 8019-8025.
- (87) Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgen, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 1005-1011.
- (88) van Duren, J. K. J.; Yang, X. N.; Loos, J.; Bulle-Lieuwma, C. W. T.; Sieval, A. B.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 425-434.
- (89) de.wikipedia.org.
- (90) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Müllen, K.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2002**, *14*, 263-267.
- (91) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- (92) Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11057-11066.
- (93) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 85-88.
- (94) Riedel, I.; Dyakonov, V. *Physica Status Solidi a-Applied Research* **2004**, *201*, 1332-1341.
- (95) Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 1288-1290.
- (96) Ego, C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Zhang, J. Y.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; MacKenzie, J. D.; Silva, C.; Friend, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 437-443.
- (97) Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badt, D.; Schindler, H.; Sariciftci, N. S. *Synthetic Metals* **2001**, *118*, 1-9.
- (98) Nunzi, J. M. *Comptes Rendus Physique* **2002**, *3*, 523-542.
- (99) Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- (100) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6382-6390.
- (101) Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 269-277.
- (102) Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, *295*, 2425-2427.
- (103) Arici, E.; Sariciftci, N. S.; Meissner, D. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 165-171.
- (104) Sun, B. Q.; Marx, E.; Greenham, N. C. *Nano Letters* **2003**, *3*, 961-963.
- (105) Peng, Z. A.; Peng, X. G. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1389-1395.
- (106) Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2000**, *404*, 59-61.

- (107) Kumar, S.; Ade, M.; Nann, T. *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11*, 2220-2224.
- (108) Kumar, S.; Albert-Ludwigs-Universität: Freiburg, 2005.
- (109) Beek, W. J. E.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1009-+.
- (110) Kumar, S.; Nann, T. *Journal of Materials Research* **2004**, *19*, 1990-1994.
- (111) Liu, J. S.; Tanaka, T.; Sivula, K.; Alivisatos, A. P.; Frechet, J. M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6550-6551.

3 Imidazolhaltige Ter- und Polyphenylene

3.1 Synthese und Eigenschaften der imidazolhaltigen Terphenyle

3.1.1 Darstellung und Planarisierung von imidazolhaltigen Terphenylen

Die Entwicklung eines Reaktionsweges zur Darstellung von Polymeren auf der Basis von planarisierten Bisimidazolen (Abbildung 3.1) erforderte die Ausarbeitung einer Planarisierungsreaktion zwischen den Imidazolringen und der Terphenyleinheit. Da sich eine solche neue Planarisierungsreaktion nur schwer kontrollierbar als polymeranaloge Reaktion durchführen ließe, wurde der Synthesepfad dahingehend entworfen, als erstes planarisierte Monomere darzustellen und dann diese zu polymerisieren. Soweit aus der Literatur ersichtlich war, existierte aber keine Planarisierungsreaktion, welche eine zweifache Zyklisierung an Bisimidazolen ermöglichte. Somit bestand die Notwendigkeit eine solche Zyklisierung an Modellmolekülen zu entwickeln und ausgehend von den dabei gewonnenen Erkenntnissen planarisierte Monomere zu gewinnen.

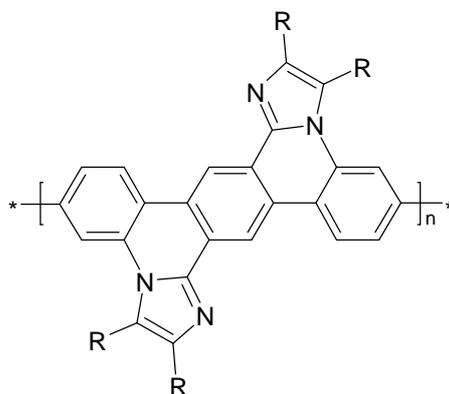


Abbildung 3.1 Poly(*para*-phenylen) auf der Basis von planarisierten Bisimidazolen.

Prinzipiell sind zwei verschiedene Varianten der Bildung einer Bindung zwischen dem Imidazolring und dem Benzolring möglich. Die eine besteht aus der oxidativen Dehydrierung ähnlich denen bei der Darstellung von HBC-Derivaten, die andere basiert auf der metallkatalysierten Kupplung eines Amins mit einem Arylhalogenid nach Ullmann oder Buchwald. Es existieren mehrere Synthesen von niedermolekularen Modellstrukturen der Cytochrom-c-Oxidase, die meistens Kupfer-katalysierte Ullmannreaktionen zur Bindungsknüpfung zwischen Imidazol- und Phenylring einsetzen.¹⁻³ Diese Reaktionen erfordern aber häufig sehr hohe Temperaturen¹ von 200 °C und sind auch teilweise nur mit niedrigen Ausbeuten (65 %) verbunden. Damit eignet sich diese Art von Kupplungsreaktion

nicht für die geplante zweifache intramolekulare Bindungsbildung. Eine Palladium-katalysierte Buchwald-Kupplung erfordert hingegen abhängig von den Halogenatomen wesentlich niedrigere Temperaturen. Zudem ist von Buchwald-Kupplungen bekannt, dass eine Vielzahl an unterschiedlichen Aminen mit Arylhalogeniden gekuppelt werden können.⁴⁻⁸

Die Verwendung einer Pd-katalysierten Buchwald-Reaktion zur Planarisierung verlangt die Synthese eines entsprechend halogen-funktionalisierten Bisimidazolderivats **90** (Abbildung 3.2). Die Darstellung von **90** gelang in einer zweistufigen Syntheseroute beginnend mit einer Pd-katalysierten Suzuki-Kupplung. In der Suzuki-Kupplung wurde die kommerziell erhältliche *o*-Chlorphenylboronsäure mit 2,5-Dibromterephthalaldehyd⁹ (**88**) in 72 % Ausbeute zum Terphenyl **89** umgesetzt, wobei selektiv nur die Bromsubstituenten von **88** und nicht die noch erforderlichen Chlorsubstituenten zur Reaktion gebracht wurden. Im Anschluss gelang in Eisessig die Bildung der Bisimidazolstruktur durch Kondensation der Aldehydgruppen des Terphenyls **88** mit Benzil, wobei Ammoniumacetat als Stickstoffquelle diente. Diese Reaktion, für die eine Vorschrift von Drefahl und Schmermer¹⁰ aus dem Jahr 1964 zur Darstellung von 1,4-Bis-(aryl-imidazol-2-yl)benzolen verwendet wurde, lieferte das lösliche Produkt **90** in 57 % Ausbeute.

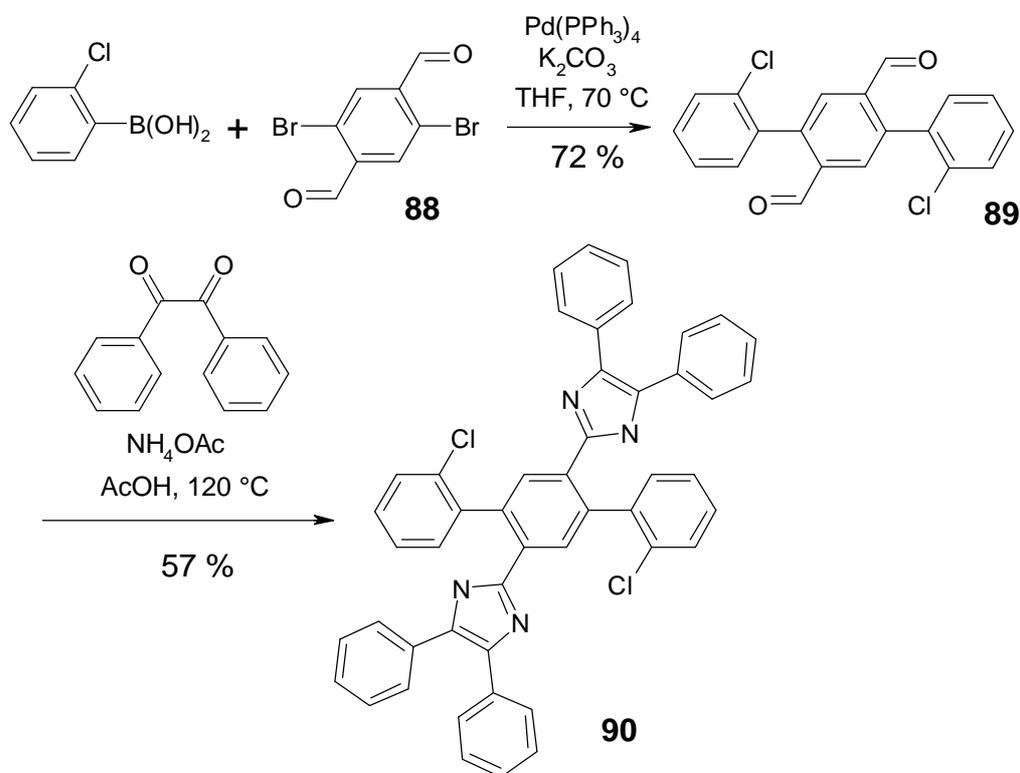


Abbildung 3.2 Syntheseweg zur Darstellung des Bisimidazols **90**.

Die Ursprünge dieser Kondensationsreaktion zur Bildung von Imidazolen reichen bis in das 19. Jahrhundert zurück, als mehrere Autoren^{11,12} die Bildung von Lophine (2,4,5-Triphenylimidazol) aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak berichteten. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Bildung eines Diamins^{13,14} aus Ammoniak und dem Benzaldehyd, welche formal der Bildung von Hydraten aus Aldehyden und Wasser entsprechen würde (Abbildung 3.3). Anschließend kondensiert¹³ das Diamin mit dem Benzil und durch eine Umlagerung der Doppelbindungen sowie die Verschiebung des Protons auf eines der Stickstoffatome erfolgt die Aromatisierung des Imidazolringes.

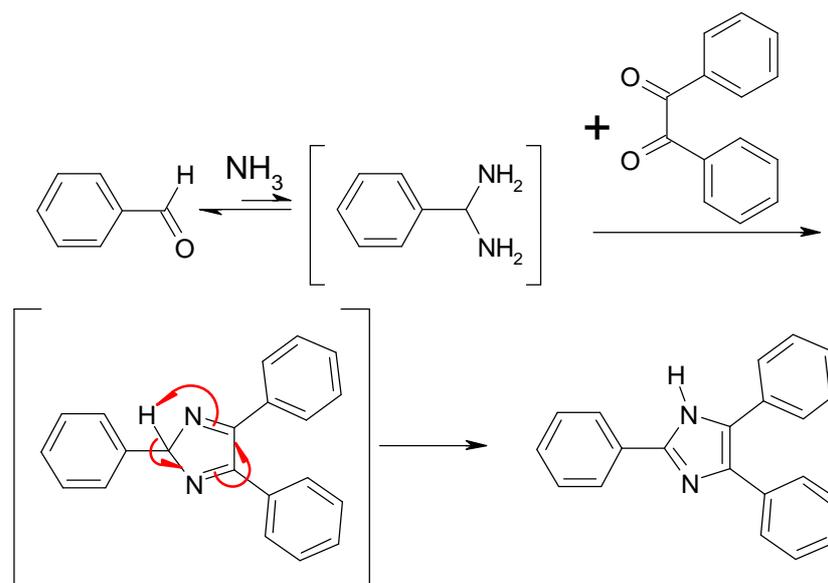


Abbildung 3.3 Möglicher Reaktionsmechanismus der Darstellung von 2,4,5-Triphenylimidazol aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak. Aus Ammoniak und dem Benzaldehyd bildet sich ein Diamin, welches mit dem Benzil unter Wasserabspaltung kondensiert. Durch eine Umlagerung der Doppelbindungen und eines Protons erfolgt zum Schluss die Aromatisierung des Imidazolrings.^{13,14}

Nach der Gewinnung der Bisimidazolstruktur **90** war es erforderlich, geeignete Reaktionsbedingungen für die Pd-katalysierte intramolekulare Buchwald-Kupplung zwischen dem Imidazolstickstoff und dem Arylchlorid der Terphenylstruktur zu finden. Ein häufig verwendetes und sehr effektives Katalysatorsystem^{5,7} für Buchwald-Kupplungen ist Pd₂(dba)₃ bzw. Palladiumacetat in Kombination mit dem sehr stabilen Liganden 2-(Di-*t*-butylphosphino)biphenyl sowie NaOt-Bu als Base. An **90** mit diesem Katalysatorsystem durchgeführte Versuche ergaben keine erkennbare Reaktion, es wurde in allen Fällen nur das Edukt zurückgewonnen. Anscheinend sind die Liganden zu sperrig, um einen Einschub des Katalysatorsystems in die Chlor-Arylbindung zu ermöglichen. Eine andere Erklärung wäre, dass nach der oxidativen Addition des Katalysatorsystems der Angriff des Stickstoffatoms aus sterischen Gründen unterbunden wird. Da die Phosphin-Liganden am Pd-Komplexes sehr

groß und sperrig sind, könnte der Angriff des Imidazolstickstoff, welcher sich dazu noch am gleichen Molekül wie der addierte Pd-Komplex befindet, aus räumlichen Gründen nicht mehr möglich sein.

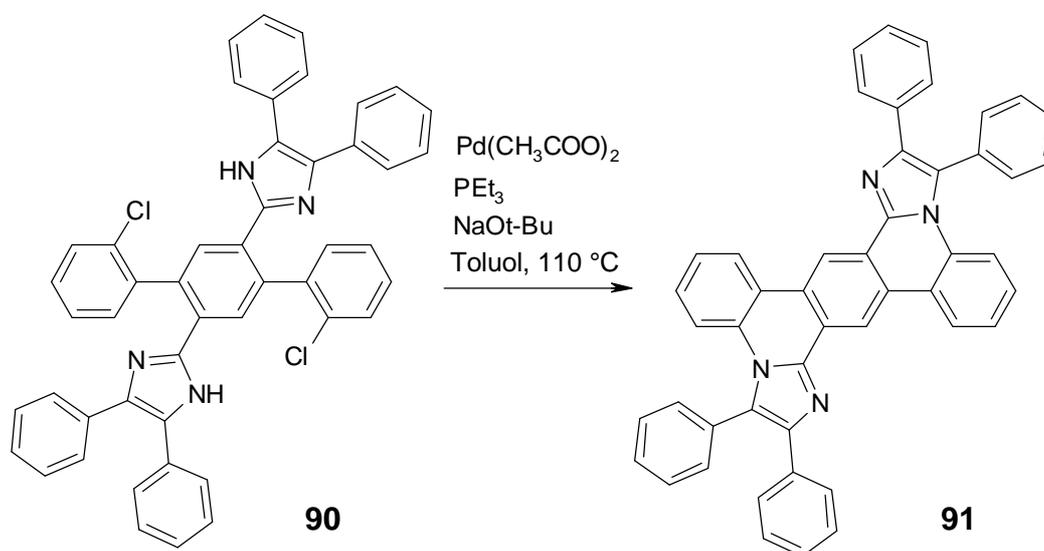


Abbildung 3.4 Erfolgreiche intramolekulare Buchwald-Kupplung zur Gewinnung des planarisierten Bisimidazols.

Aus diesem Grund wurde untersucht, ob ein wesentlich weniger sterisch anspruchsvolles Katalysatorsystem aus Palladiumacetat und dem kleineren Liganden Triethylphosphin eine Reaktion ermöglicht (Abbildung 3.4). In der Tat gelang es, mit diesem labileren System aus Triethylphosphin und Palladium eine intramolekulare Kupplung zu erreichen, was u.a. an dem langsamen Ausfallen eines unlöslichen gelben Feststoffes aus der Reaktionslösung sichtbar wurde. Um eine etwaige Polymerisation während der Planarisierung auszuschließen, erfolgte entsprechend den Anforderungen für eine Bevorzugung der intramolekularen über eine intermolekulare Bindungsbildung die Reaktion unter erhöhter Verdünnung (0,05 mol/L). Allerdings erforderten diese Bedingungen für das Gelingen der Reaktion eine längere Reaktionszeit (2 – 5 Tage) sowie eine höhere Temperatur (115 °C). Nachteilig war, dass das erhaltene Produkt **91** fast keine Löslichkeit mehr aufwies, so dass keine Aufreinigung erfolgen konnte und sich die Strukturbestimmung auf eine Untersuchung mittels MALDI-TOF-Spektrometrie beschränken musste. Das MALDI-TOF-Spektrum (Abbildung 3.5) zeigte ein vorherrschendes Signal mit dem Maximum bei 622 g/mol, der dem Produkt zugeordnet werden kann ($M = 662,8$ g/mol). Gegen eine etwaige Zuordnung dieses Signals zu einem anderen möglichen Produkt, wie z.B. einem offenen Derivat ohne Chlorsubstituenten, spricht vor allem das um 4 a.u. höhere Molekulargewicht der offenen

Struktur (666,83 g/mol). Eine vollständige Klärung der Struktur wäre aber nur mittels NMR-Spektroskopie möglich, die aber an der sehr geringen Löslichkeit scheiterte.

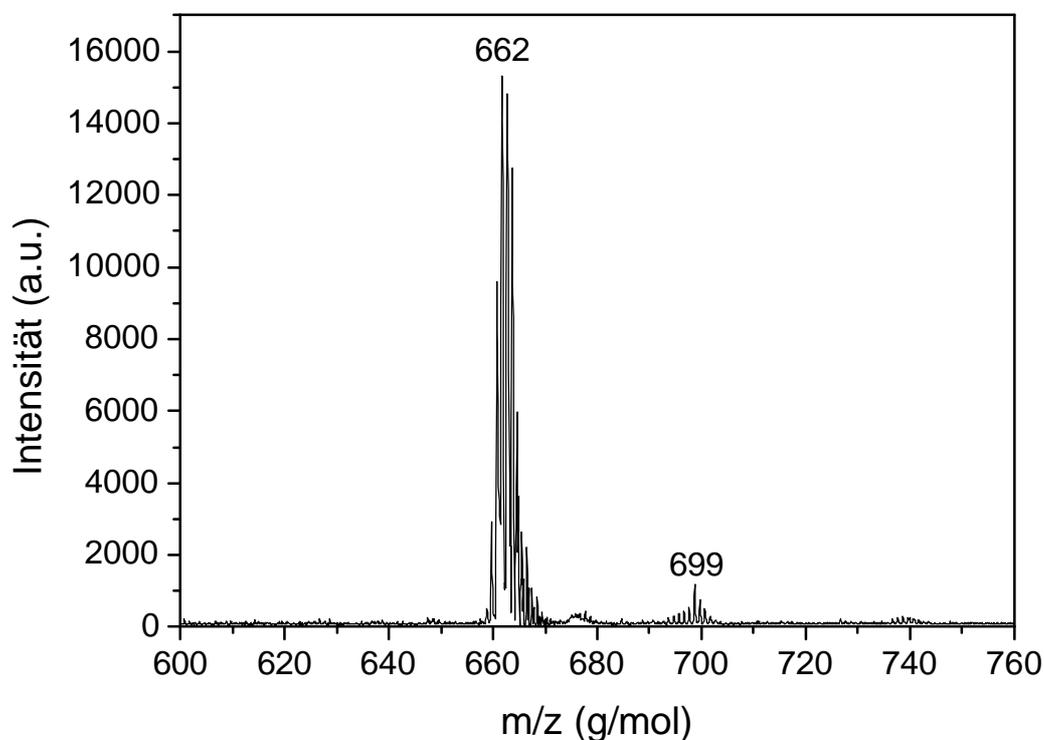


Abbildung 3.5 MALDI-TOF-Massenspektrum von 91. Das Signal bei 662 g/mol stammt vom Produkt (662,8 g/mol), während das Signal bei 699 g/mol das des monozyklisierten Derivats ist.

Um ein besser lösliches Derivat zu erhalten, erfolgte die Synthese eines planarisierten Bisimidazols mit löslichkeitsfördernden Alkylketten. Diese Alkylketten mussten zur Sicherstellung der Löslichkeit schon vor der Pd-katalysierten Planarisierung, d.h. bei der Synthese der Bisimidazolstruktur, eingeführt werden. Die einfachste Variante zur Einführung löslichkeitsfördernder Alkylketten gestaltet sich über den Einsatz eines entsprechend alkylierten Benzils. Eine simple einstufige Synthese von para-substituierten Benzilen ist die Kupplung von Magnesiumorganyle mit Oxalylchlorid nach Babudri¹⁵ et al., die analog mit dem kommerziell erhältlichen 4-Octylbrombenzol durchgeführt wurde (Abbildung 3.6). Diese Reaktion verläuft über eine Grignard-Reaktion in der aus 4-Octylbrombenzol und Magnesium die Bildung des entsprechenden Magnesiumorganyls erfolgt, welches sofort in einer Kupfer(I)-vermittelten Reaktion mit Oxalylchlorid umgesetzt wurde. Nach chromatographischer Reinigung konnte aus dieser Reaktion das gewünschte 4,4'-Diocetylbenzil (**92**) als gelbes Öl in guter Ausbeute (80 %) isoliert werden.

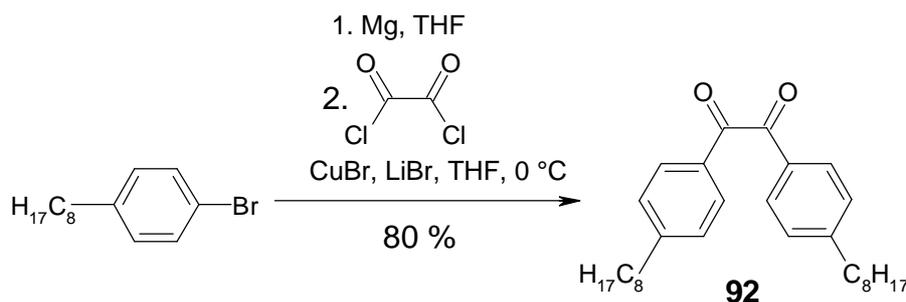


Abbildung 3.6 Darstellung von 4,4'-Dioctylbenzil (92)

Mit dem gewonnenen 4,4'-Dioctylbenzil (**92**) und **89** erfolgte anschließend durch eine Kondensation mit Ammoniumacetat die Synthese des Bisimidazols **93** (Abbildung 3.7). Die Reaktion verlief mit einer relativ niedrigen Ausbeute von nur 47 %, allerdings liegt dieser Wert noch im Bereich an Ausbeuten der von Drehfahl¹⁰ et al. dargestellten 1,4-Bis-(aryl-imidazol-2-yl)benzole (Ausbeuten 45 % - 80 %). Die niedrigsten Ausbeuten wurden in dieser Veröffentlichung mit Substanzen erhalten, die mit den sterisch anspruchsvollsten Substituenten an den Imidazolringen versehen waren.

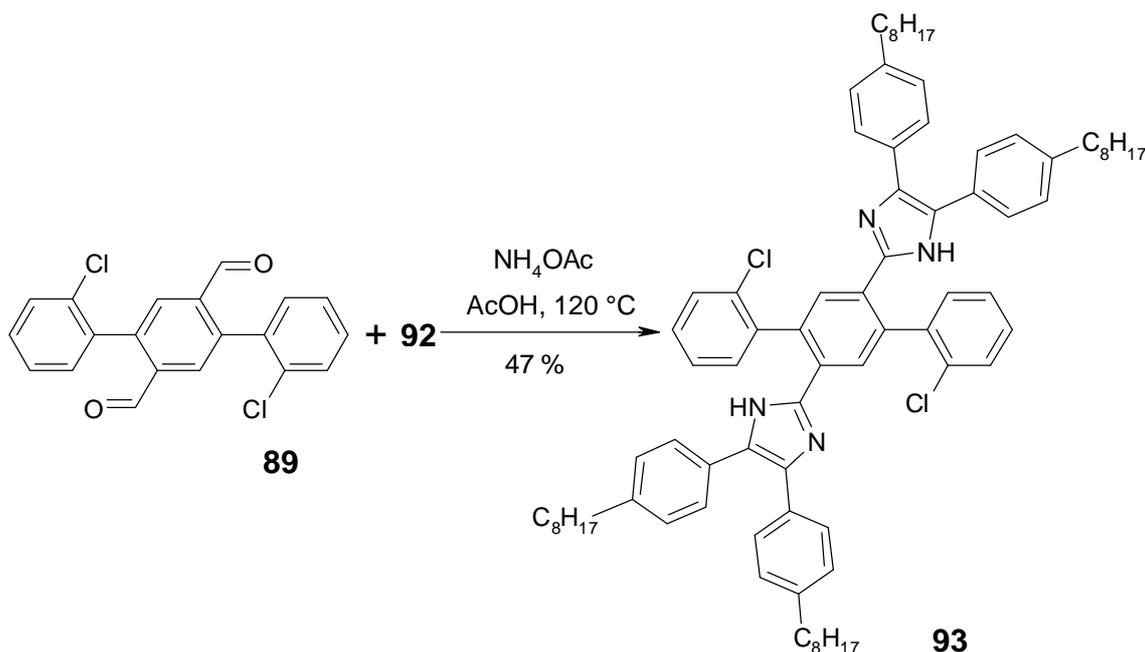


Abbildung 3.7 Kondensationsreaktion zur Darstellung von 93.

An **93** wurde dann die Planarisierungsreaktion unter identischen Bedingungen wie an **90** durchgeführt, welche das planarisierte Bisimidazol **94** in 85 % Ausbeute lieferte (Abbildung 3.8). Das Bisimidazol **94** zeigt auf Grund der Alkylketten eine wesentlich bessere Löslichkeit als **91**, wodurch eine Reinigung durch Säulenchromatographie möglich wurde.

Dennoch lag die Löslichkeit unter den Erwartungen, so ist **94** nur in niedrigen Konzentrationen oder in heißen Lösungsmittel (Chloroform) löslich.

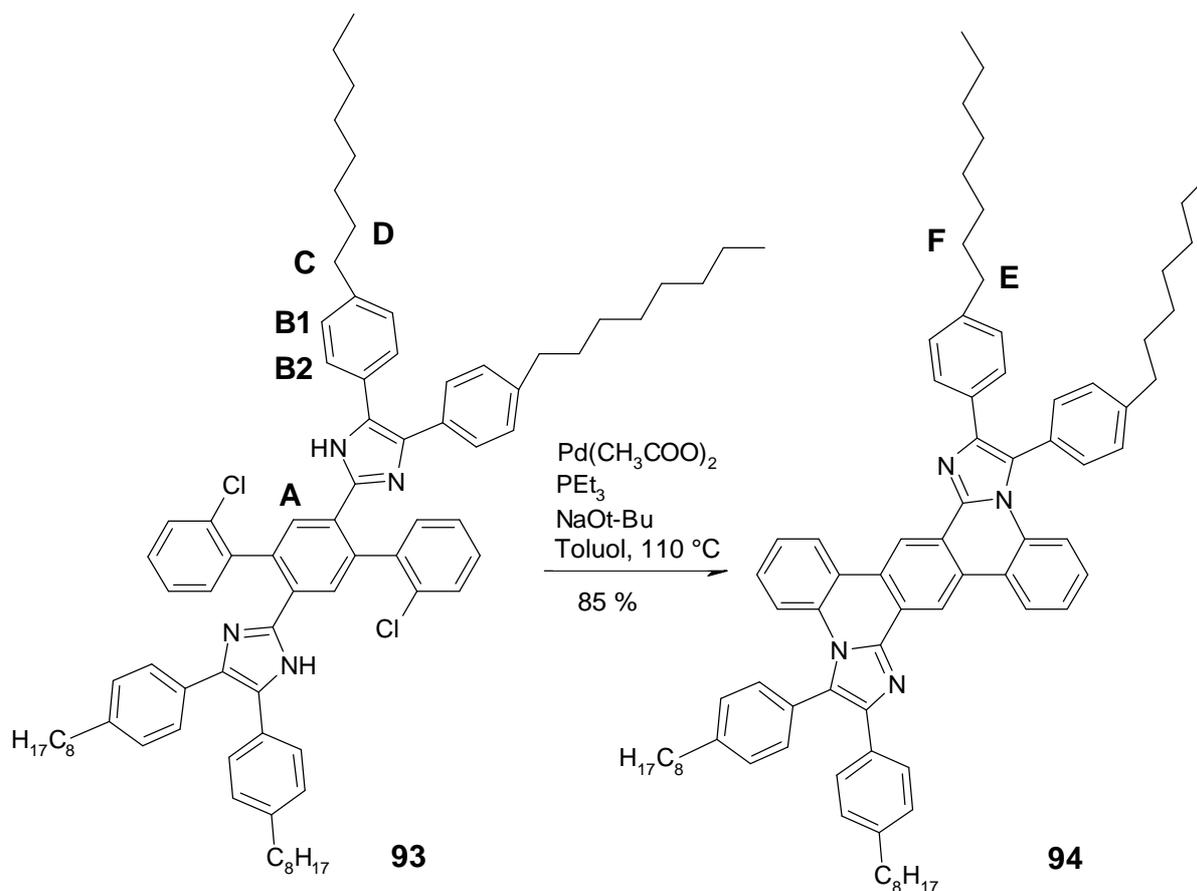


Abbildung 3.8 Intramolekulare Buchwald-Kupplung zur Darstellung von **94**.

Die NMR-Spektren von **94** zeigen eindeutig das Gelingen der intramolekularen Zyklisierung durch eine Pd-katalysierte Buchwaldreaktion. Im ^1H -NMR-Spektrum von **94** sind im Vergleich zu dem von **93** in Tetrachlorethan bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ deutliche Veränderungen der Signale im Aromatenbereich und teilweise auch im Aliphatenbereich ersichtlich (Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10). Diese Veränderungen sind auf die Umwandlung des flexiblen, zu Rotationen um die C-C-Bindungen fähigen aromatischen Kerns von **93** in die starre scheibenähnliche Struktur des Moleküls **94** zurückzuführen.

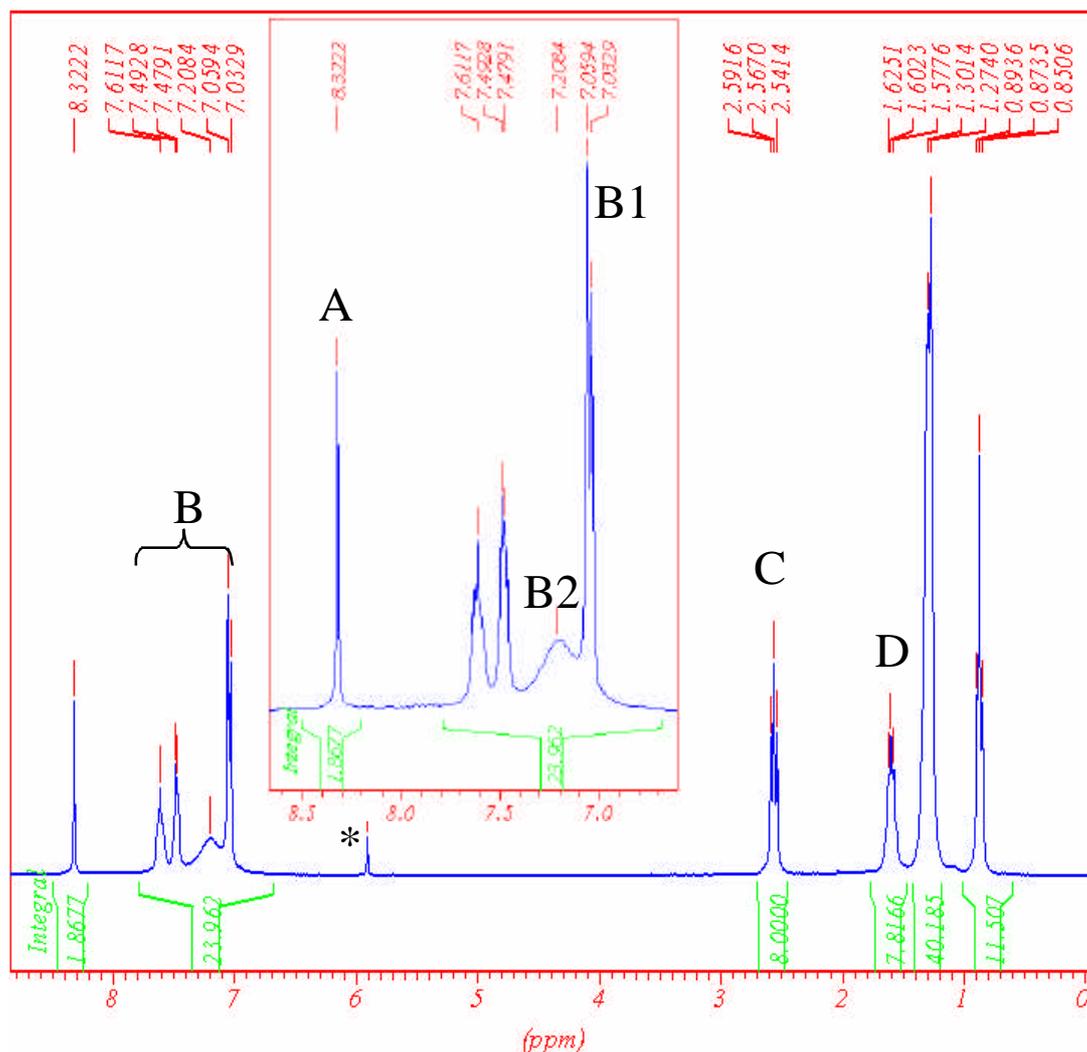


Abbildung 3.9 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **93** in $1,1,2,2\text{-Tetrachlorethan}$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$. Die eingesetzte Vergrößerung zeigt den Tieffeldbereich des Spektrums.

Das flexible Molekül **93** weist im Aromatenbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums die Signale für das Proton des zentralen Phenylringes (A) sowie eine Gruppe von Signalen (B), die eine starke Veränderung mit der Temperatur zeigen, auf. Das größte Signal (B1, ein Dublett) dieser Gruppe stammt von den Protonen der peripheren Phenylringe, von diesen Phenylringen entstammt auch das sehr breite Signal (B2) bei 7.20 ppm (Zuordnung siehe Abbildung 3.2.7). Diese drastische Verbreiterung des Signals liegt bei Raumtemperatur noch nicht vor, sondern es existieren bei RT zwei Dubletts, was auf eine gehinderte Rotation des Imidazolringes schließen lässt. Unter Erwärmung beginnen die Imidazolringe zu rotieren, was aber bis zu $100\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zu identischen Protonensignalen (Koaleszenz) führt. Die restlichen Signale im Tieffeldbereich bei 7.61 ppm sowie bei 7.49 ppm sind den Protonen der Terphenylgruppe zuzuordnen. Im Aliphatenbereich sind die Signale der Alkylketten zu

erkennen, wobei auffällt, dass die α - und β -CH₂-Gruppen (C,D) an allen 4 Phenylringen bei 100 °C identisch sind.

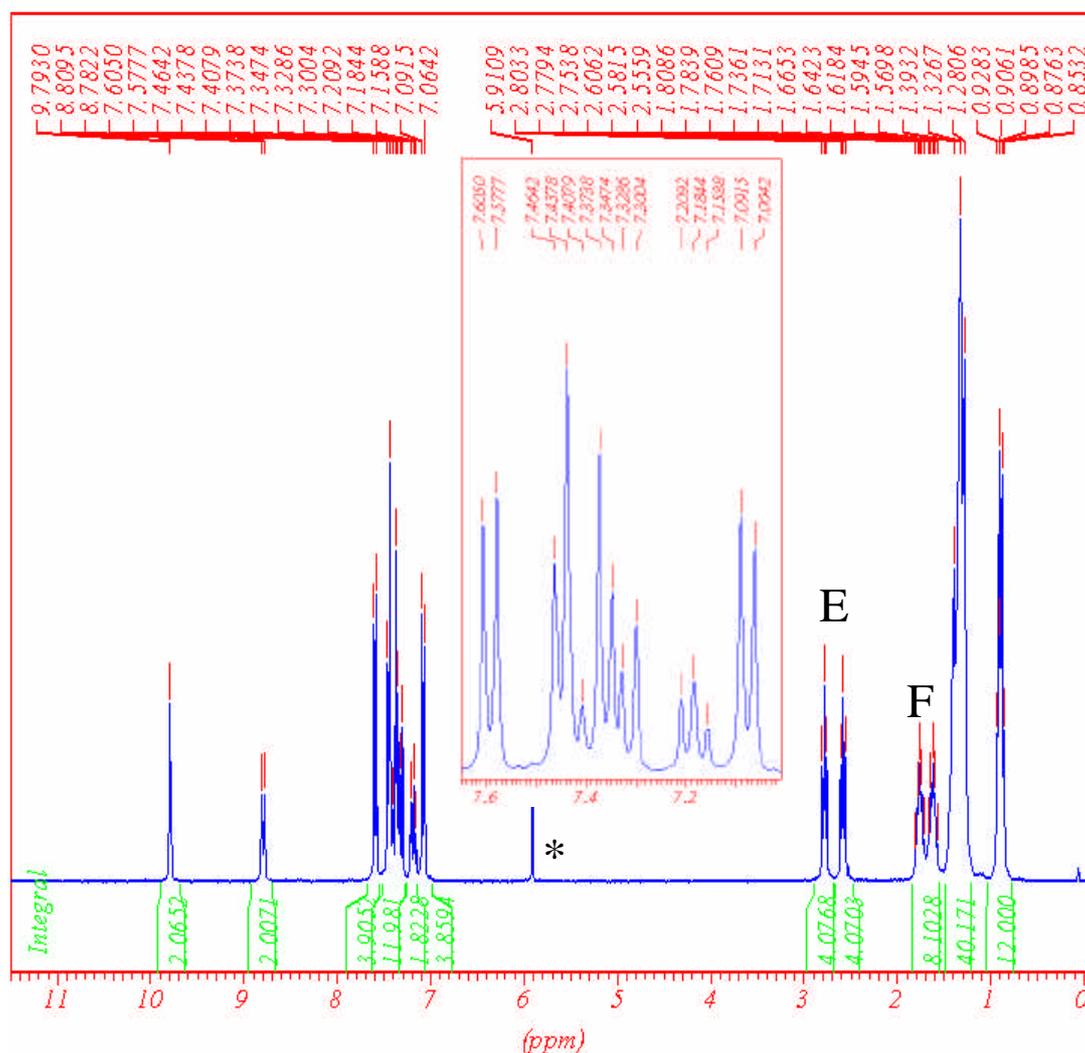


Abbildung 3.10 ¹H-NMR-Spektrum von **94** bei 100 °C in 1,1,2,2-Tetrachlorethan. Die Vergrößerung zeigt den Tieffeldbereich des Spektrums.

Dieses identische Verhalten tritt bei der starren Struktur **94** nicht mehr auf, da keine Rotation des Imidazolringes mehr möglich ist. Folglich sind im ¹H-NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für die α - sowie die β -CH₂-Gruppe der beiden nun unterschiedlichen peripheren Phenylringe zu erkennen (Gruppen E und F). Der Aromatenbereich verändert sich ebenfalls, so treten nun alle Signale der Protonen als schmale Linien auf. Zusätzlich zeigen die beiden peripheren Phenylringe an den Imidazolringen unterschiedliche Signale, so dass nun insgesamt 4 Dubletts auftreten (teilweise findet in dem Spektrum aus Abbildung 3.10 eine Überlagerung mit den Signalen der zentralen Terphenyleinheit statt). Das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt ebenfalls die Struktur von **94**, so treten neben den Aliphatsignalen auch die insgesamt 20 Signale der 20 unterschiedlichen Kohlenstoffatome auf. In Abbildung 3.11 ist

der Tieffeldbereich von **94** wiedergegeben, der 9 Signale (nach unten) der 9 Kohlenstoffatome mit Protonen und die 11 Signale (nach oben) der 11 Kohlenstoffatome, die keine Protonen tragen, zeigt.

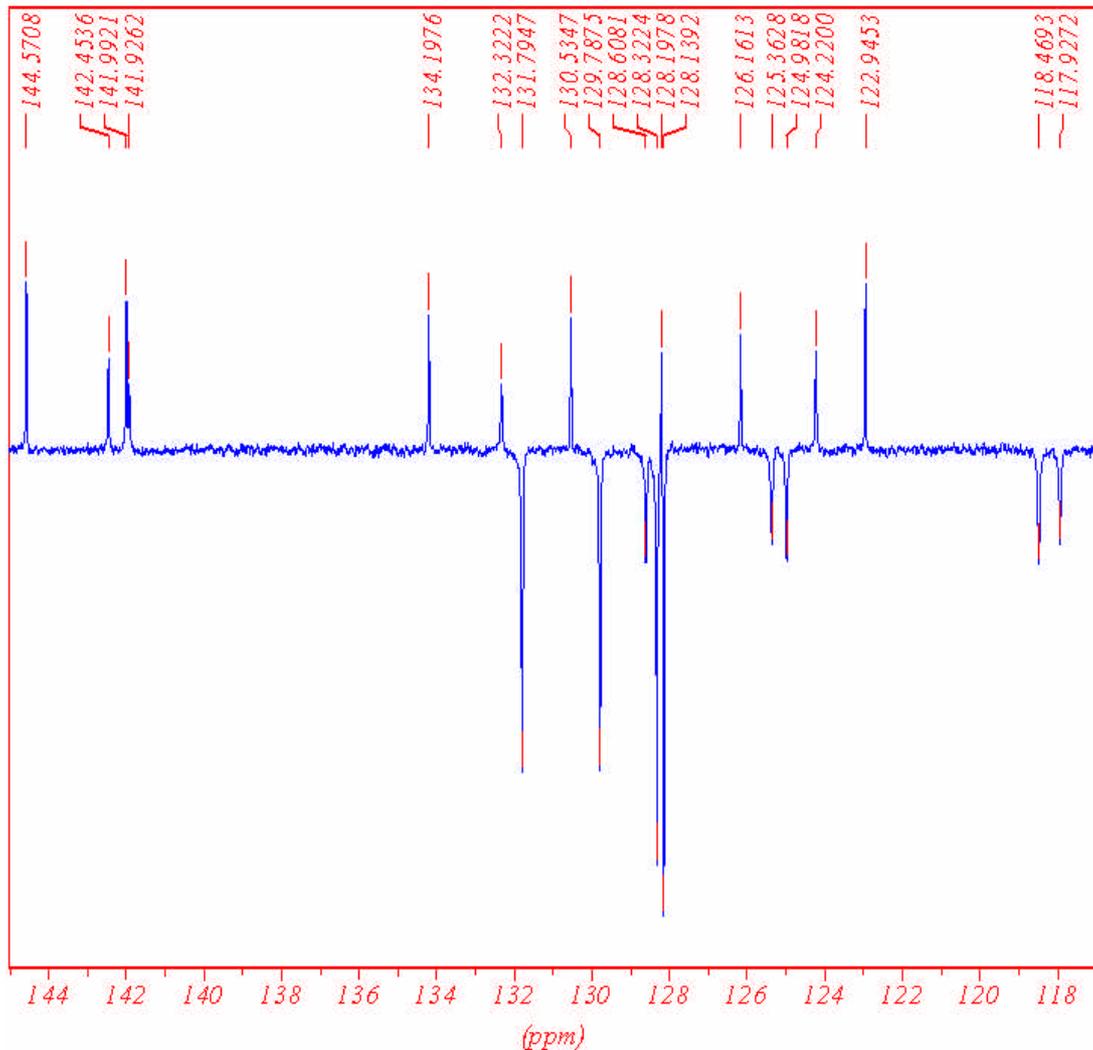


Abbildung 3.11 Tieffeldbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von **94** bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in 1,1,2,2-Tetrachlorethan. Es treten die erwarteten 20 Signale des 20 unterschiedlichen aromatischen Kohlenstoffatome auf. Die 9 Signale der Protonen-tragenden Kohlenstoffatome zeigen nach unten, während die 11 Signale der restlichen Kohlenstoffatome nach oben zeigen.

Eine zusätzliche Bestätigung der Transformation der flexiblen Struktur **93** in die starre scheibenförmige Struktur **94** liefern die optischen Untersuchungen der beiden Moleküle mittels UV/VIS- und PL-Spektroskopie (Abbildung 3.12). Die Substanz **93** besitzt in Lösung Absorptionsmaxima bei 310 nm und 368 nm sowie eine breite Absorptionsbande, die keine Vibrationsfeinstruktur aufweist. Dieses für flexible Strukturen charakteristische Verhalten ändert sich mit der Zyklisierung zur Struktur **94**. In Lösung (1 mg / 50 mL Chloroform) zeigt **94** eine Absorptionskurve mit gut ausgeprägter Vibrationsfeinstruktur, wie sie für starre

Systeme charakteristisch ist. Dementsprechend treten mehrere Absorptionsmaxima auf, bei 326 nm, 339 nm, 363 nm und 379 nm. Auf Grund der besseren Konjugation durch die Planarisierung, d.h. der fehlenden gegenseitigen Verdrillung der Phenylringe, kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des Fluoreszenzmaximums von 442 nm in **93** auf 458 nm in **94**.

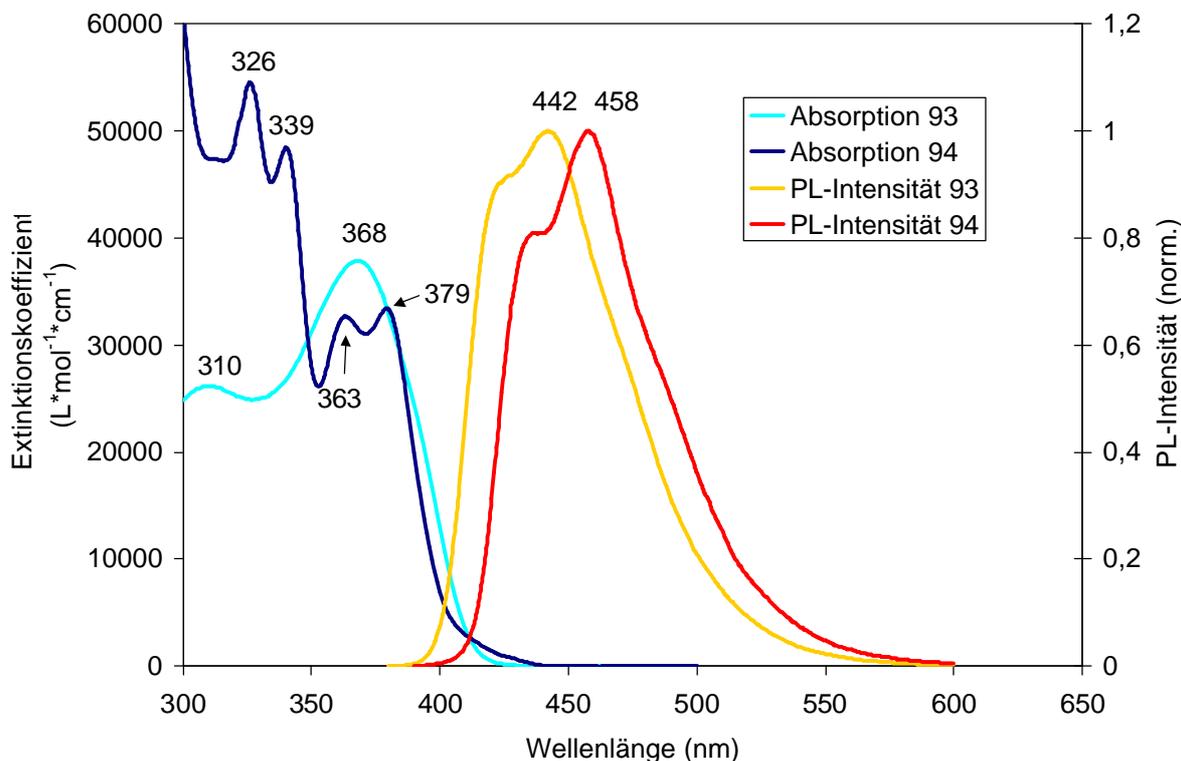


Abbildung 3.12 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von 93 sowie 94 in Chloroform.

Alle Strukturuntersuchungen wie NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und auch UV/VIS-Spektroskopie zeigen deutlich, dass durch die Zyklisierung die angestrebte Struktur **94** erfolgreich dargestellt wurde. Die durchgeführten Untersuchungen am planarisierten Bisimidazol **94** lassen den Schluss zu, dass durch eine Planarisierungsreaktion mittels einer intramolekularen Buchwald-Kupplung der Zugang zu discotischen Substanzen mit einer planaren Bisimidazolstruktur möglich ist.

3.1.2 Veränderung der elektronischen Eigenschaften

Um die Veränderung der elektronischen Eigenschaften des planarisierten Bisimidazols und somit eines daraus gewonnenen Polymers zu untersuchen, musste als erstes eine Quarternisierung der Imidazolringe durchgeführt werden. Im Anschluss war dann vorgesehen, die zweifach positiv geladene Struktur mittels eines leicht zu oxidierenden Metalls (z.B. Zink) zu reduzieren. Dies würde zur Ausbildung einer chinoiden Struktur des zentralen Phenylringes führen, welcher eine gewisse Stabilisierung durch die Stickstoffsubstituenten erfahren sollte.

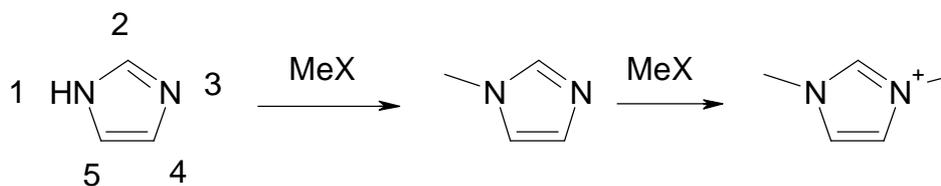


Abbildung 3.13 Alkylierung und Quarternisierung von Imidazol

1-(H)-Imidazole lassen sich im allgemeinen leicht mit Alkylhalogeniden oder anderen alkylierenden Reagenzien am NH-Stickstoff alkylieren und in einer anschließenden Reaktion am zweiten Stickstoffatom quarternisieren (Abbildung 3.13).¹⁶⁻²² Für diese Reaktion genügen an wenig sterisch gehinderten Imidazolen häufig schon Alkylhalogenide wie Methyljodid.^{19,20} Da aber in **94** beide Imidazolringe durch die Planarisierung in direkter Konjugation stehen, sollte insbesondere nach erfolgreicher Alkylierung eines der Imidazole die Alkylierung des zweiten Imidazolrings schwerer durchzuführen sein. Deshalb wurden die Versuche zur Alkylierung von Beginn mit einem stärkeren Alkylierungsmittel nämlich Trifluormethansulfonsäure-methylester vorgenommen (Abbildung 3.14). Diese zweifache Alkylierung der planarisierten Bisimidazolstruktur stellte sich aber als nicht erfolgreich realisierbar heraus, so ergaben mehrere unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführte Reaktionen u.a. auch mit anderen Alkylierungsmitteln wie Trimethyloxoniumtetraflourborat entweder keine Alkylierung oder nur Produktgemische. In keinem Fall war das zweifach alkylierte Bisimidazol das Hauptprodukt, sogar bei der Verwendung des Trifluormethansulfonsäure-methylester als Lösemittel unter Rückfluss war das monoalkylierte Derivat das Hauptprodukt.

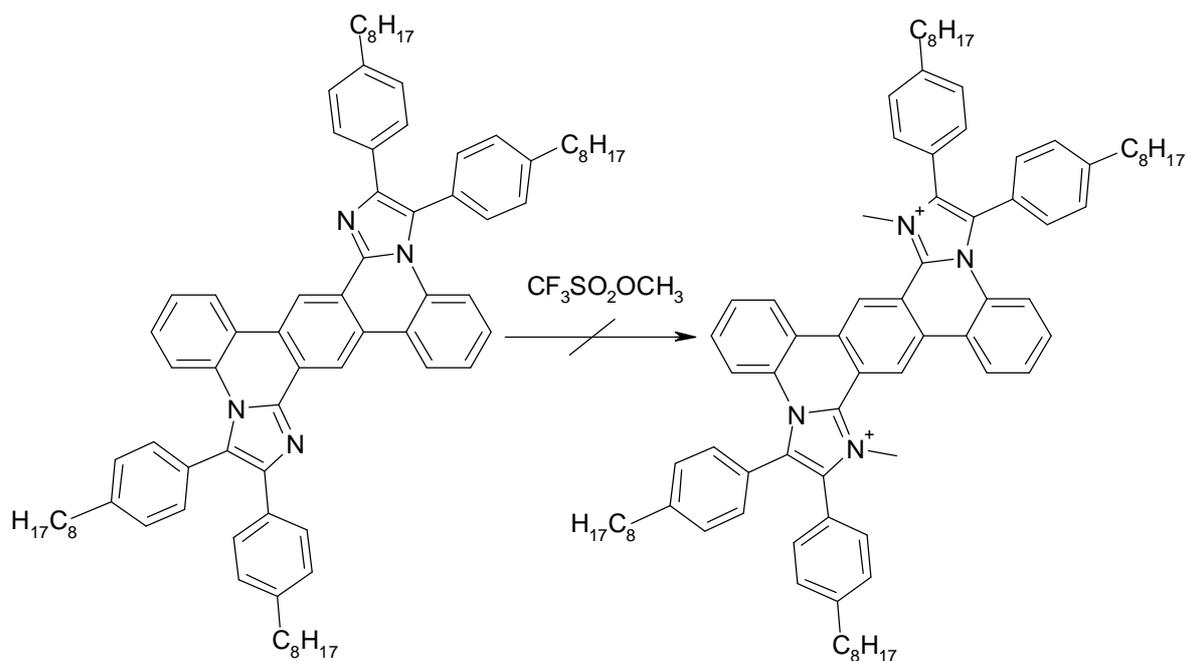


Abbildung 3.14 Misslungene zweifache Alkylierung der Imidazolstickstoffatome.

Das Scheitern der Alkylierungsreaktion kann nicht vollständig nachvollzogen werden, da Imidazole, wie weiter oben erwähnt, leicht quaternisiert werden können. Die Tatsache, dass vor allem das monoalkylierte Produkt bei der Reaktion auftrat, weist auf eine sehr geringe Reaktivität des zweiten Imidazolringes nach der ersten Alkylierung hin. Anscheinend ist die positive Ladung auf Grund der planaren Struktur über das ganze Molekül delokalisiert, so dass eine zweite Alkylierung deutlich erschwert wird. Die geringe Reaktivität gegenüber der ersten Alkylierung mit dem Trifluormethansulfonsäure-methylester, welche eine erhöhte Temperatur ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) und eine längere Reaktionszeit erforderte, kann auf die sterische Abschirmung des Stickstoffatoms zurückzuführen sein. Von Pyrazinen ist bekannt, dass Methylsubstituenten in der ortho-Position zu den Stickstoffatomen die Ausbeuten deutlich reduzieren.²³ Da somit die für die Veränderung der elektronischen Eigenschaften notwendige Alkylierung der Imidazole nicht durchgeführt werden konnte, war auch die Gewinnung der chinoiden Struktur mit kleiner Bandlücke nicht möglich.

Die Darstellung der planarisierten Bisimidazole erfolgte aber nicht nur wegen ihrer möglichen Veränderlichkeit der elektronischen Eigenschaften, sondern die planare Struktur der Bisimidazole lässt auch discotische oder flüssigkristalline Eigenschaften erwarten. Das Molekül **94** stellt mit seiner scheibenähnlichen Struktur ein heteroaromatisches Analog zu den HBC dar und somit könnten die Bisimidazole einen ähnlich hohen Grad an Selbstorganisation und damit verbundene interessante elektronische Eigenschaften aufweisen.

3.2 Gewinnung von imidazolhaltigen Discoten

3.2.1 Polyzyklische Aromaten und FET

Flüssigkristalline Substanzen sind mit ihren einzigartigen Eigenschaften, die zwischen denen von Flüssigkeiten und Kristallen liegen, zur Zeit von großem Interesse für die wissenschaftliche und industrielle Forschung. Diese einmalige Kombination von Ordnung und Dynamik lassen die Flüssigkristalle als vielversprechende aktive Materialien in einer Reihe verschiedener elektronischer und optoelektronischer Anwendungen erscheinen. Eine besonders intensiv untersuchte Klasse der Flüssigkristalle stellen die discotischen Substanzen dar, welche aus einem scheibenähnlichen aromatischen Kern bestehen, der zur Löslichkeitsförderung mit Alkylketten substituiert ist (Abbildung 3.15).

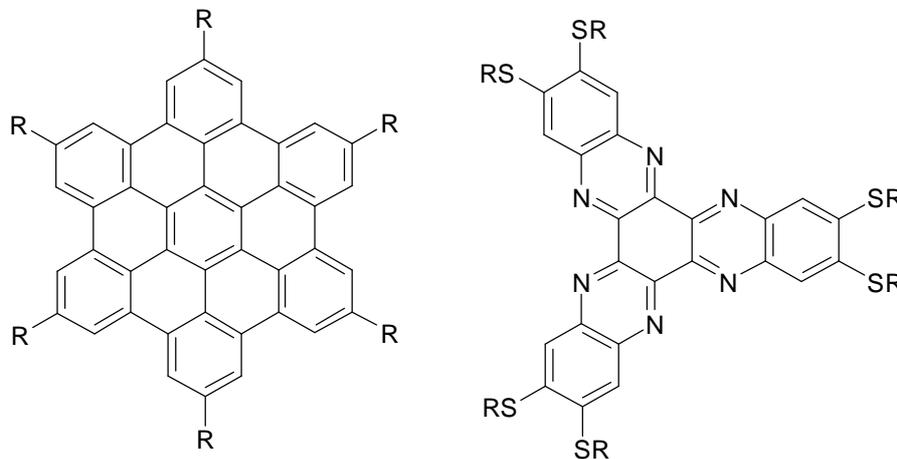


Abbildung 3.15 HBC (links) und Hexaazatrinaphthylen (rechts) als zwei Beispiele für flüssigkristalline, discotische Materialien.

Die discotischen Substanzen weisen gegenüber anderen halbleitenden Materialien einige Vorteile auf, so erfolgt häufig durch Selbstorganisation eine Anordnung der Scheiben in eindimensionalen Kolumnen, welche Ladungsträgermobilitäten ($0,1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)²⁴ ähnlich denen von amorphem Silizium aufweisen. Zusätzlich besitzen die discotischen Materialien durch die Substituenten eine gute Löslichkeit, wodurch eine Verarbeitung aus der Lösung durch Aufschleudern oder mittels Drucktechniken möglich ist.²⁵ Die molekulare Natur der Discoten erlaubt es darüber hinaus, durch verschiedene Aufreinigungsmethoden hochreine Materialien zu gewinnen, wodurch die leistungsmindernden Einflüsse von Verunreinigungen unterbunden werden können. Etwaige Strukturfehler können zusätzlich durch die Selbstheilungsprozesse der flüssigkristallinen Phasen repariert werden.²⁶ Diese herausragenden Eigenschaften von discotischen Materialien führten schon zu einer Vielzahl

an Anwendungen in organischen elektronischen Bauteilen, wie z.B. in Photovoltaischen Zellen^{27,28}, Feldeffekttransistoren²⁹ oder auch Sensoren³⁰.

Insbesondere für die Verwendung in organischen Feldeffekttransistoren zeichnen sich discotischen Materialien aus, da sie häufig aus der Lösung verarbeitet werden können und teilweise Ladungsträgermobilitäten von amorphen Silizium erreichen. FET sind heutzutage unverzichtbare Bestandteile von modernen elektronischen Schaltkreisen, da mittels einer an einem FET angelegten Spannung der Stromfluss in einem Schaltkreis kontrolliert werden kann. Um die in der Produktion teureren Schaltkreise auf Basis von Silizium ersetzten zu können, besteht zu Zeit in der industriellen und akademischen Forschung ein großes Interesse an organischen Halbleitern als aktiven elektronischen Komponente in FETs.

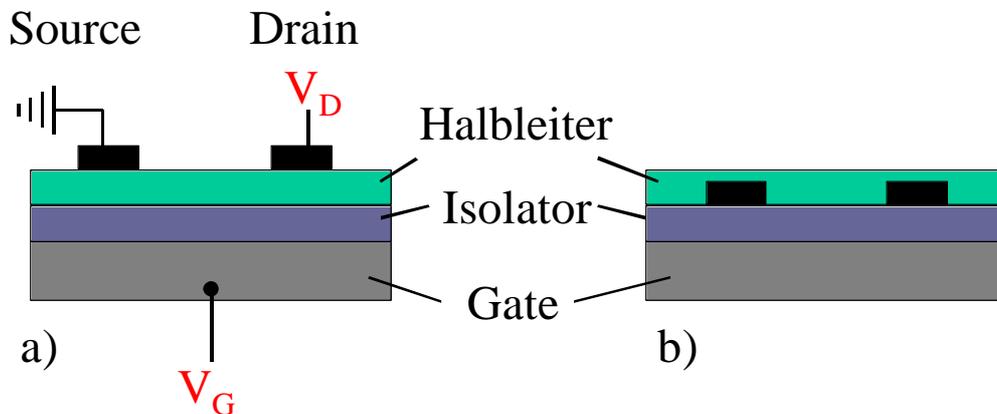


Abbildung 3.16 Schematischer Aufbau eines a) top-contact und b) bottom-contact TFT.³¹

Abbildung 3.16 zeigt den schematischen Aufbau der beiden häufig verwendeten Typen an organischen FET (Field Effect Transistor) bzw. TFT (Thin Film Transistor). Der sogenannte top-contact TFT (a) besteht aus einer Metallelektrode (Gate), auf der eine Isolatorschicht und der organische Halbleiter aufgetragen wurden. Auf dem organischen Halbleiter befinden sich dann die beiden anderen Elektroden, Source (Quelle) und Drain (Abfluss). Im Fall des bottom-contact TFT (b) werden hingegen die Source- sowie die Drainelektrode direkt auf die Isolatorschicht aufgebracht. Bei dem Isolatormaterial handelt es sich häufig um anorganische Oxide der Metallelektrode wie z.B. Siliziumoxid, es werden aber für organische TFTs auch isolierende Polymere verwendet. Die Aufbringung der organischen Halbleiterschicht erfolgt abhängig vom Material entweder durch Aufdampfen oder durch Aufschleudern, wobei aus Kostengründen die Entwicklung und Verwendung von löslichen Halbleitern bevorzugt wird. Als Source- und Drainelektrode gebraucht man meistens durch

Masken aufgedampfte Metalle, aber auch aufgedruckte leitfähige organische Materialien³² finden Verwendung als Elektroden.

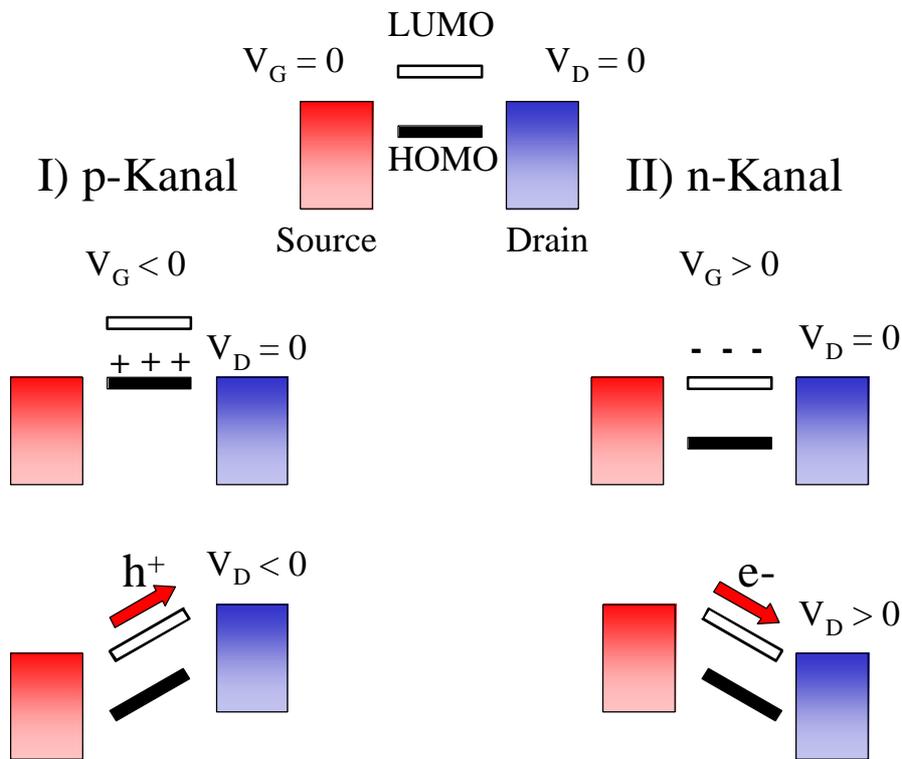


Abbildung 3.17 Energieniveau-Diagramm eines organischen FET bei I) $V_G > 0$ V und II) $V_G < 0$ V.³³

Wie bereits erwähnt, ist bei einer gegebenen Source-Drain-Spannung V_D der durch den Halbleiter fließende Strom eine Funktion der angelegten Gate-Spannung. Im Idealfall ist dieser von der Source- zur Drainelektrode fließende Strom bei einer $V_G = 0$ sehr gering, d.h. der Transistor befindet sich im Aus-Zustand. Das Anlegen einer Gate-Spannung führt dann zu Induzierung von Ladungsträgern in den Halbleiterfilm, welche entlang der angelegten Feldes V_D fließen, wodurch ein Stromfluss entsteht (An-Zustand). Dieser Feld-Effekt genannter Vorgang der Bildung von Ladungsträgern im Halbleiter kann in Abhängigkeit von V_G auf zwei verschiedene Weisen ablaufen. Eine negative Gate-Spannung (Abbildung 3.17, I) führt zu einer relativen Aufwärtsverschiebung des HOMO- und des LUMO-Niveaus des Halbleiters hinsichtlich der Fermi-Niveaus der Source- und Drainelektrode. Ist die Gatespannung groß genug, können vom HOMO-Niveau Elektronen in das Elektroden abfließen, wodurch bewegliche Löcher im Polymer zurückbleiben. Diese positiven Ladungsträger stellen dann bei einer angelegten Drain-Spannung den Stromfluss von der Source- zur Drainelektrode sicher, weshalb dieser Prozess als p-Kanal bezeichnet wird. Im umgekehrten Fall, d.h. bei einer großen positiven Gate-Spannung (Abbildung 3.17, II), erfolgt

eine Absenkung der Orbitalniveaus des Halbleiters, wodurch Elektronen von den Kontakten in das LUMO-Niveau des Halbleiters fließen. Dadurch sind nun freie negative Ladungsträger im organischen Halbleiter vorhanden, welche beim Anlegen einer Source-Drain-Spannung für einen Stromfluss von der Source- zur Drainelektrode sorgen. Dies wird dementsprechend auch als n-Kanal-Betrieb bezeichnet.³³

Die Verwendung von organischen Halbleitern stellt einige Bedingungen an diese Materialien, so sollten diese Substanzen für einen effizienten Ladungsinjektion sowie zur Ladungsdelokalisation über ausgedehnte π -Systeme verfügen.³³ Ausgedehnte π -Systeme und damit die mögliche Überlappung der Wellenfunktionen garantieren neben der Größe und Symmetrie der Moleküle auch einen schnellen Ladungstransfer zwischen benachbarten Molekülen. Zusätzlich sind auch die Bildung von uniformen Filmen sowie eine hohe chemische Reinheit wichtige Auswahlkriterien für die Verwendung von organischen Materialien in FET. Diese Anforderungen werden z.B. von einigen Oligothiophen³⁴ sowie von vielen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen²⁹ erfüllt, wobei die discotischen HBC mit ihren bereits erwähnten flüssigkristallinen Eigenschaften eine herausragende Sonderstellung einnehmen.

Von der neu entwickelten Substanzklasse der planarisierten Bisimidazole können auf Grund des planarisierten aromatischen Kerns ebenfalls gute discotische Eigenschaften mit einem hohen Grad an Selbstorganisation erwartet werden. In dem nachfolgenden Kapitel soll die Synthese von neuen planarisierten Bisimidazolen mit unterschiedlichen Alkylketten sowie die dadurch verursachte Veränderung der morphologischen Eigenschaften dargestellt werden.

3.2.2 Darstellung von Discoten auf der Basis von planarisierten Bisimidazolen

Das Molekül **94** könnte mit seiner planaren Struktur aus 3 Phenyl- und 2 Imidazolringen und somit als heteroaromatisches Analog zu HBC ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Selbstorganisation in kolumnaren Strukturen aufweisen. Allerdings zeigten die Untersuchungen des thermischen Verhaltens zwar eine sehr hohe Stabilität des Moleküls bis zu 315 °C, aber es traten keine Phasenübergänge zwischen Mesophasen in der DSC-Messung auf. Die DSC-Kurve von **94** zeigte nur einen Übergang bei 314 °C, welcher dem Schmelzpunkt entspricht. Versuche, aus **94** durch langsames Abkühlen aus der Schmelze geordnete Überstrukturen zu gewinnen, sind auf Grund des hohen Schmelzpunktes von einem geringen technischen und praktischem Nutzwert.

Um eine Temperaturerniedrigung zwischen den Phasenübergängen zu erreichen, hat sich im Fall der HBC die Einführung von langen, verzweigten Alkylketten in der Peripherie der Moleküle bewährt. Die Einführung von solchen verzweigten Alkylketten anstelle der linearen Octylkette in **94** sollte auch in dieser neuen Substanzklasse zu einer Verringerung des Schmelzpunktes führen. Für die Synthese von Bisimidazolen mit verzweigten Alkylketten war somit die Darstellung von entsprechend alkylierten Benzilen notwendig. Ein simpler Zugang zu Alkylketten tragenden Benzilen stellte sich über die Alkylierung von 4,4'-Dihydroxybenzil mit Alkylbromiden dar, welche die Gewinnung einer großen Anzahl von Benzilen mit unterschiedlichsten Alkylketten ermöglicht. Das 4,4'-Dihydroxybenzil lässt sich ohne Aufwand im großen Maßstab aus dem kommerziell erhältlichem 4,4'-Dimethoxybenzil durch eine Abspaltung der Methylgruppen durch HBr gewinnen (96 % Ausbeute).³⁵ Die Alkylierung von 4,4'-Dihydroxybenzil erfolgte dann zum Einen mit 2-Decyltetradecylbromid³⁶ und zum Anderen mit 3,7-Dimethyloctylbromid. Die Synthese von **95** gelang in 64 % Ausbeute, während **96** in 81 % Ausbeute gewonnen werden konnte (Abbildung 3.18).

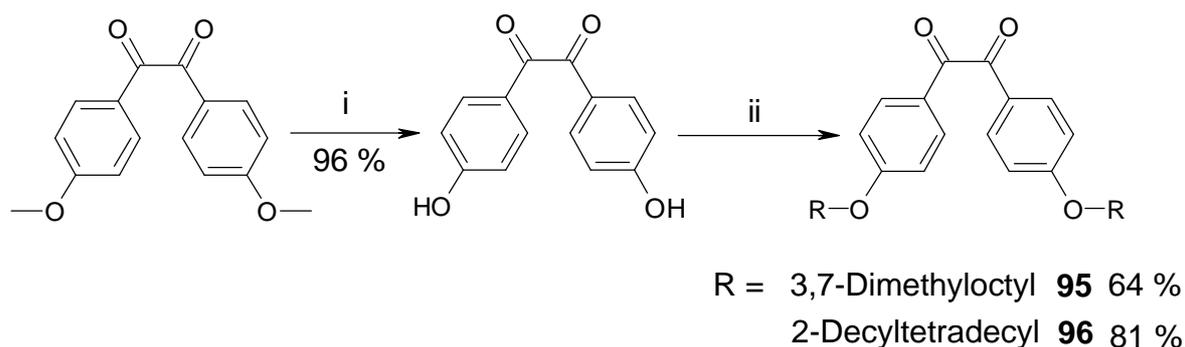


Abbildung 3.18 Darstellung der Alkoxybenzile **95** und **96** ausgehend von 4,4'-Dimethoxybenzil (i) HBr, AcOH, 100 °C; (ii) 3,7-Dimethyloctylbromid bzw. 2-Decyltetradecylbromid, DMF, NaH, 80 °C).

Mit den Benzilen **95** und **96** erfolgte dann in gleicher Weise wie für die Verbindungen **90** und **93** die Darstellung der Bisimidazolstruktur durch Kondensation mit **89** und Ammoniumacetat in Eisessig. Die Ausbeute der Reaktionen zur Gewinnung von **98** lag mit 43 % deutlich niedriger als die von **97** mit 74 %, was u.a. auch auf die schwierigere chromatographische Reinigung von **98** in Folge der langen Alkylketten zurückzuführen ist (Abbildung 3.19).

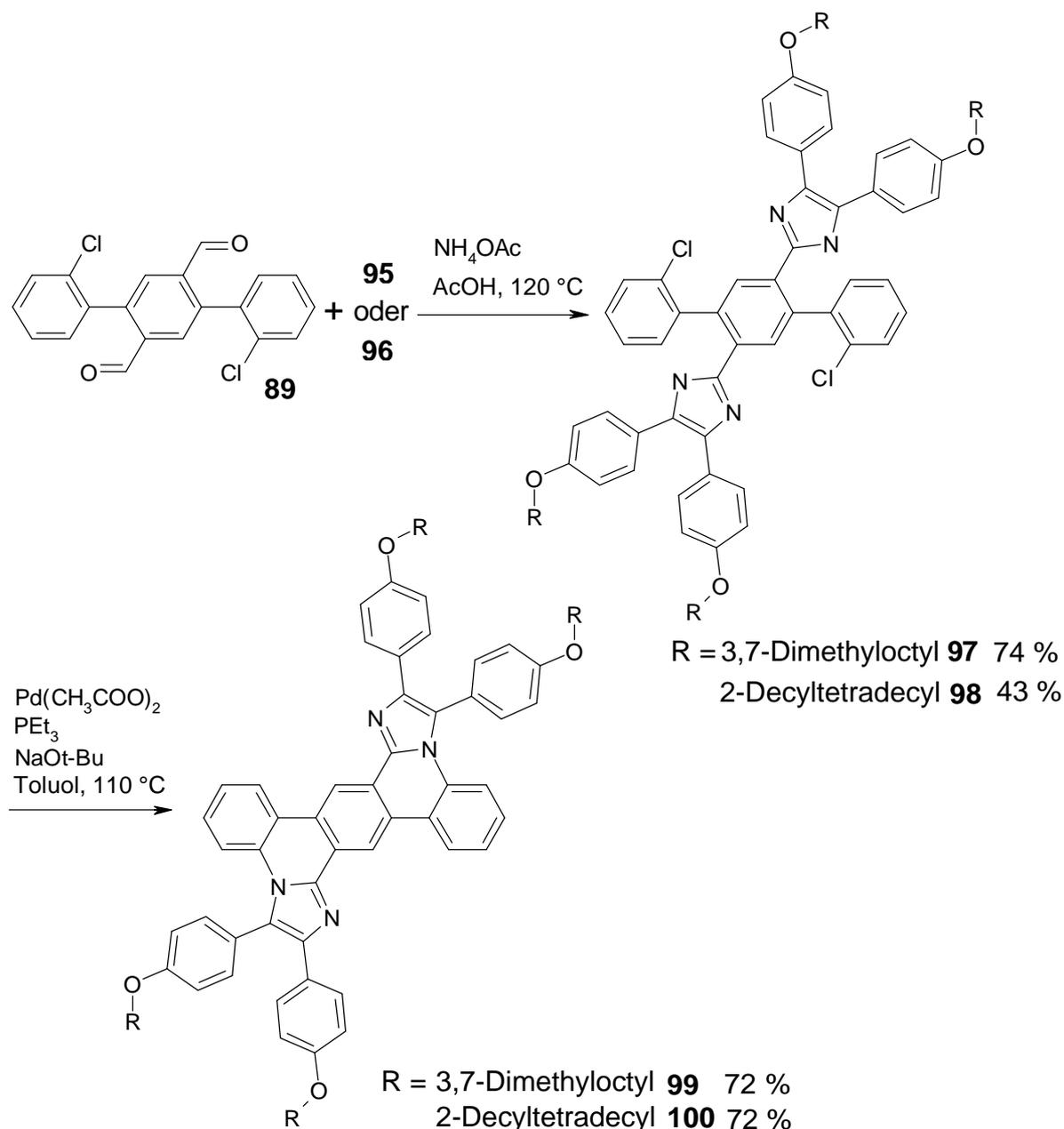


Abbildung 3.19 Kondensationsreaktion zur Gewinnung von **97 und **98** sowie anschließende intramolekulare Buchwald-Reaktion zur Darstellung von **99** und **100**.**

Nach der Synthese der Bisimidazolstruktur erfolgte die Pd-katalysierte Zyklisierung von **97** und **98**, wobei die intramolekulare Buchwald-Reaktion zur Gewinnung von **99** und **100** in beiden Fällen in 72 % Ausbeute durchgeführt werden konnte. Beide Substanzen (**99/100**) sind im Gegensatz zu **94**, welches ein gelbes Pulver ist, gelbe wachsartige Substanzen, die sich schon bei Raumtemperatur gut in organischen Lösungsmitteln (THF, Dichlormethan) lösen.

Die durchgeführten Strukturuntersuchungen zeigen auch bei **99** und **100** das Gelingen der Zyklisierungsreaktion und die Bildung der planaren Struktur, so existiert z.B. im IR-

Spektrum von **97** eine deutliche NH-Schwingungsbande bei 3425 cm^{-1} , die bei **99** nicht mehr auftritt. Auch die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren belegen die Struktur von **99** bzw. **100**, zudem zeigen diese Spektren eine identische Form wie die von **94**. In Abbildung 3.20 ist als Beispiel der Tieffeldbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **99** wiedergegeben, welches die erwarteten Signale der vier Dubletts der zwei unterschiedlichen peripheren Phenylringe (7.54 ppm, 7.38 ppm, 7.08 ppm, 6.80 ppm), des zentralen Phenylringes (s, 9.46 ppm) und die weiteren Signale der Terphenyleinheit (8.73 ppm(d), 7.21 ppm(t), sowie ein Dublett und ein Triplet zwischen 7.42 ppm und 7.31 ppm, die teilweise überlagert werden vom Dublett der peripheren Phenylringe bei 7.38 ppm) zeigt.

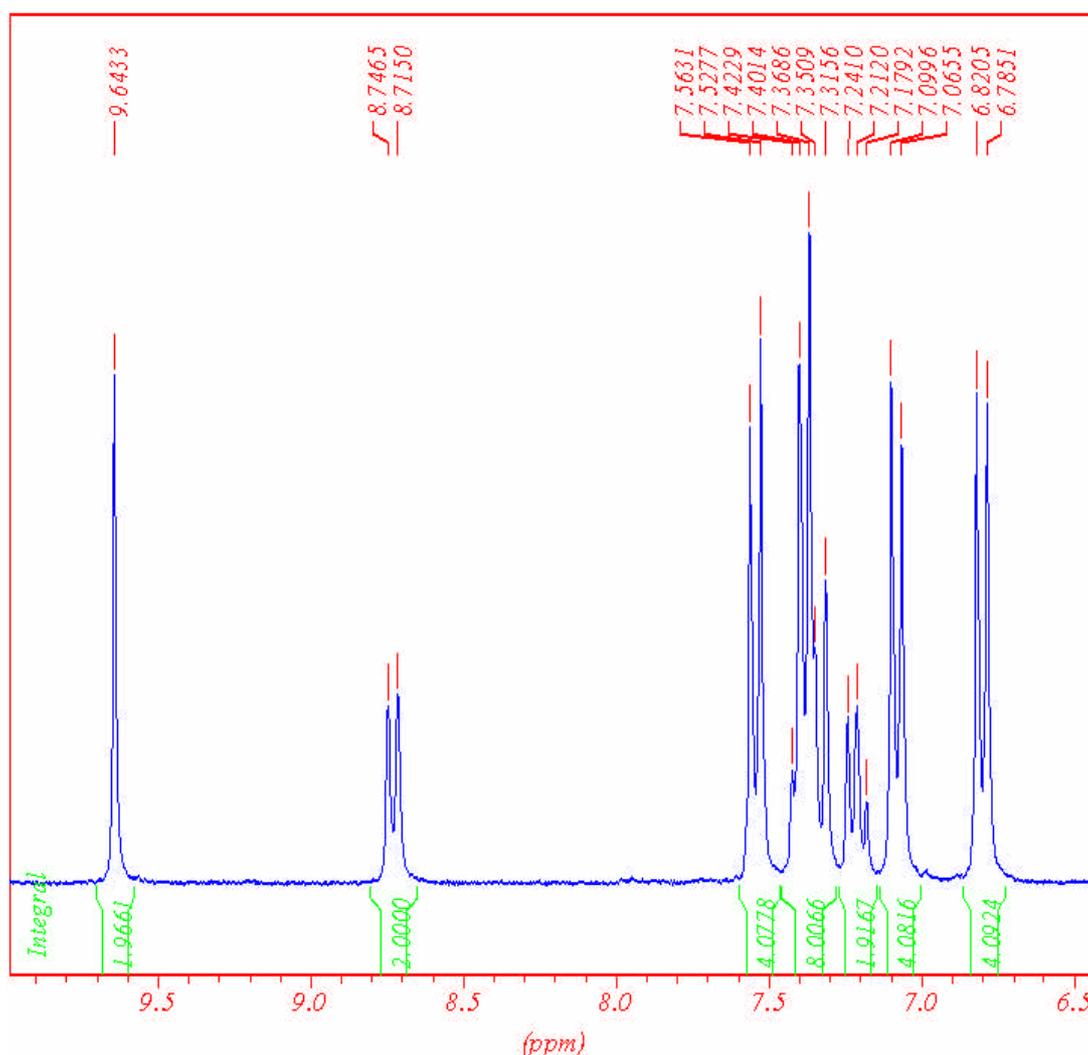


Abbildung 3.20 Tieffeldbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **99** in Methylchlorid ($T = 293\text{ K}$).

Das optischen Verhalten in den UV/VIS- und PL-Spektren von **99** und **100** entspricht dem von **94** und ist deutlich verschieden von dem der offenen Ausgangssubstanzen **97** und **98** (Abbildung 3.21 und Abbildung 3.22). Die UV-Spektren in Lösung (1 mg /50 mL

Chloroform) von **99** und **100** belegen eindeutig die Veränderung von einer flexiblen, offenen zu einer steifen Struktur. Das UV-Spektrum von **97** weist keine Schwingungsfeinstruktur auf, sondern nur ein Maximum bei 377 nm, während das Spektrum von **99** eine Schwingungsstruktur mit Banden bei 384 nm, 370 nm, 342 nm und 328 nm zeigt. Beide PL-Spektren zeigen hingegen jeweils nur ein breites Fluoreszenzmaximum bei 452 nm (**97**) und 475 nm (**99**), welche bathochrom zu denen von **93** und **94** verschoben sind. Das optische Verhalten von **98** und **100** entspricht dem von **97** und **99**, da nur eine Veränderung in der Alkylkette und nicht im optischen aktiven Kern vorgenommen wurde. Die UV-Maxima sind dementsprechend identisch und betragen 377 nm für **98** sowie 384 nm, 369 nm, 342 nm und 328 nm für **100**. Auch die PL-Maxima von **98** sowie **100** sind mit 454 nm und 478 nm fast identisch zu denen der Bisimidazole **97** und **99** mit der kürzeren 3,7-Dimethyloctylkette.

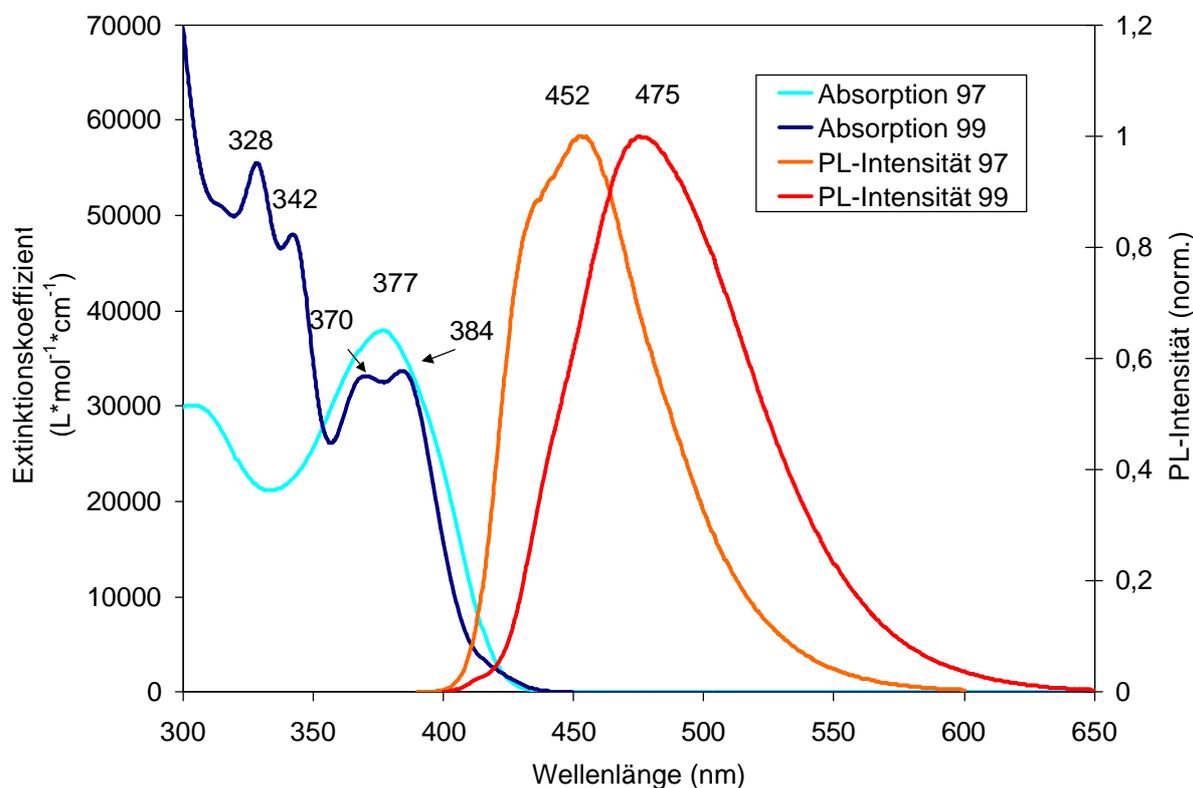


Abbildung 3.21 UV/VIS- und PL-Spektren von **97** sowie **99**.

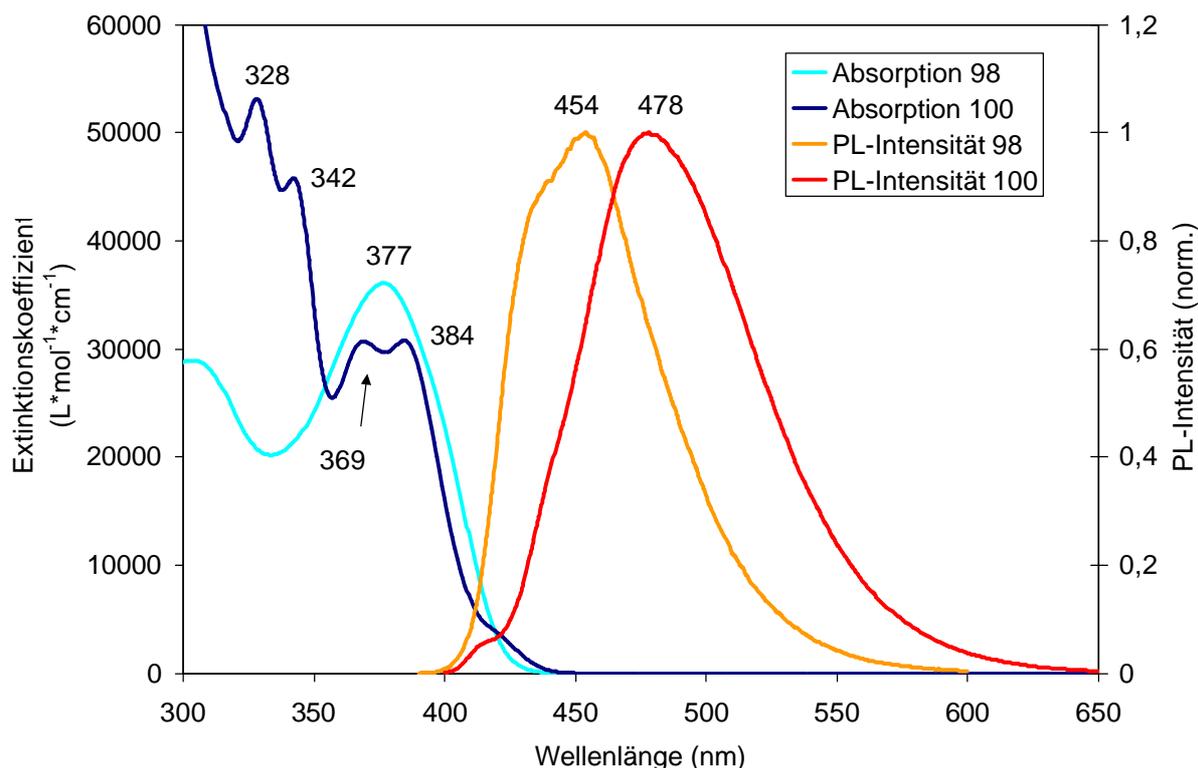


Abbildung 3.22 UV/VIS- und PL-Spektren von 98 sowie 100.

Bei den PL-Spektren von **99** und **100** fällt auf, dass eine bathochrome Verschiebung zu den nicht zyklisierten Ausgangsprodukten auftritt und dass ein sehr großer Stokes-Shift zwischen Absorption und PL-Emission vorhanden ist. Starre Moleküle weisen einen geringen Stokes-Shift zwischen Absorption und Emission auf, da die absorbierte Energie nicht durch Rotationen und durch Schwingungen teilweise wieder abgegeben werden kann. Bei diesen planaren Molekülen könnte der große Anstand zwischen UV-Absorption und PL-Emission auf eine starke Aggregation bzw. Excimerenbildung hindeuten, was anhand von konzentrationsabhängigen Messungen der PL-Emission bestätigt wurde. Für beide Substanzen **99** und **100** tritt bei 100-facher Verdünnung eine zusätzliche Emissionsbande bei 416 nm auf. Diese Bande bei 416 nm ist aber auch bei 100-facher Verdünnung noch wesentlich geringer als die Aggregationsbande, so dass auch bei einer Konzentration von 0,12 mmol/L die PL-Emission hauptsächlich von der Aggregationsbande herrührt.

Den Einfluss der Imidazolsubstituenten auf die elektronischen Eigenschaften wird im nachfolgenden Kapitel untersucht.

3.2.2.1 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von **99** und **100**

Die zyklisierten Bisimidazole **99** und **100** sollten auf Grund der Imidazolringe und der 4 Alkoxysubstituenten elektronenreiche Substanzen sein. Um den elektronenreichen Charakter der Bisimidazole zu verifizieren, wurde eine CV-Messung von **99** durchgeführt (**99** und **100** unterscheiden sich nur in den Alkylketten, welche keinen Einfluss auf die Redox Eigenschaften haben). Dazu wurde durch Auftropfen auf die Platinelektrode ein Film gewonnen, an dem in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz und gegen eine Ag/Ag⁺-Referenzelektrode die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften erfolgte (100 mV/s).

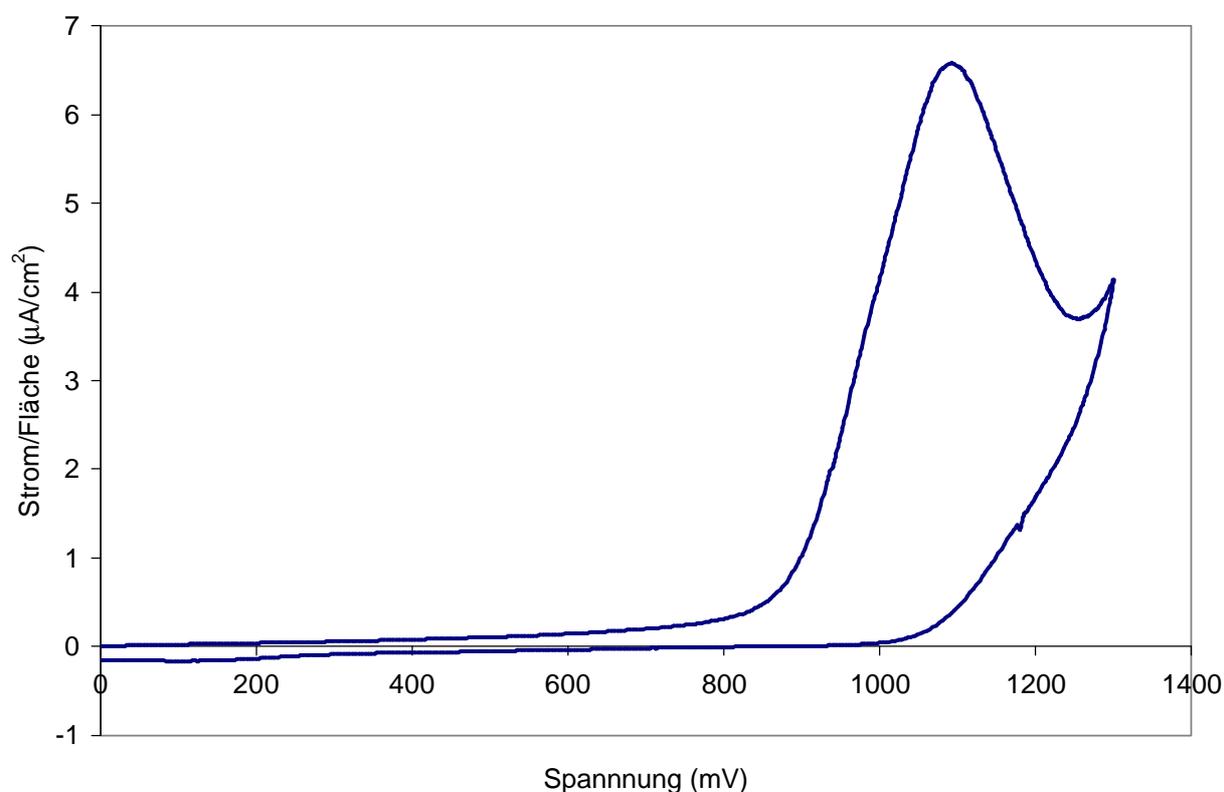


Abbildung 3.23 Cyclovoltammogramm eines Filmes von **99**. Die Messung erfolgt in Acetonitril gegen eine Ag/Ag⁺-Referenzelektrode und Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz.

In der CV-Messung zeigte sich bei 1,1 V eine Oxidationsstufe, die vollständig irreversibel ist (Abbildung 3.23). Bei negativen Potentialen hingegen weist der Film von **99** bis -2 V keine Reduktionsstufe auf, was in dem elektronenreichen Charakter des Moleküls begründet liegt. Aus der CV-Kurve lässt sich mit Hilfe des Potentials des Oxidationsbeginns E'_{ox} und der Gleichung³⁷ $I_p = (E'_{ox} + 4,4) eV$ das Ionisierungspotential I_p bestimmen, welches mit $E'_{ox} = 0,875$ V ein Ionisierungspotential von ca. 5,3 eV ergibt. Die Lage des LUMO-

Niveaus lässt sich, bedingt durch die fehlende Reduktionsstufe, nicht aus der CV-Kurve ermitteln, sondern muss mit Hilfe der optischen Bandlücke berechnet werden. Die optische Bandlücke von **99** beträgt 3,0 eV, und durch Subtraktion von I_p erhält man einen Wert von 2,3 eV für die Lage des LUMO-Niveaus.

Die Lage des HOMO-Niveaus ist fast identisch zu dem von HBC mit p-Dodecylphenyl-Seitenketten (5,25 eV)²⁷, wohingegen die Elektronenaffinität von **99** mit 2,3 eV deutlich geringer ist als die von HBC (2,64 eV)²⁷. Dieser Unterschied beruht aber vor allem auf der größeren Bandlücke von **99**, welche auf das wesentlich kleinere π -System in **99** zurückgeführt werden kann. Die relativ hohe Lage des HOMO-Niveaus von **99** mit 5,3 eV weist die zyklisierten Bisimidazole als elektronenreiche Substanzen aus, welche genauso wie HBC potentielle Lochleitermaterialien sein sollten. Da aber für einen guten Ladungstransport und somit für einen Einsatz in z.B. OFET auch die Anordnung der Scheiben im Festkörper von zentraler Bedeutung ist, erfolgte in Ergänzung die Untersuchung der morphologischen Eigenschaften von **99** und **100**.

3.2.2.2 Morphologieuntersuchungen der planarisierten Bisimidazole **99** und **100**

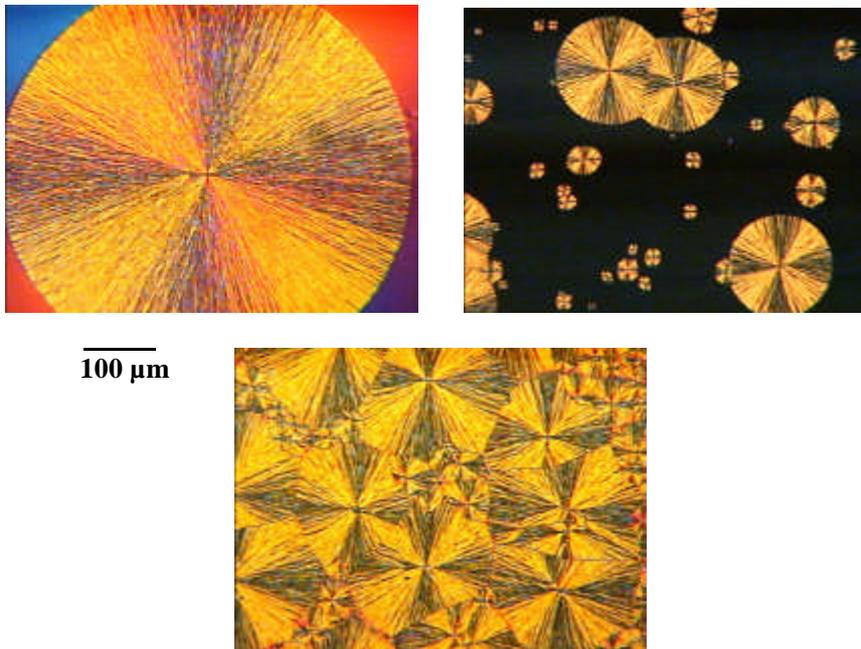


Abbildung 3.24 POM-Aufnahmen der langsamen Kristallisation von **99** zwischen zwei Glassplatten.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, weisen flüssigkristalline discotische Substanzen außerordentliche elektronische Eigenschaften auf, die von der Fähigkeit herrühren weitreichende selbstorganisierte Überstrukturen auszubilden. DSC-Messungen (Differential Scanning Calometrie) zeigen von den beiden Substanzen **99** und **100** nur einen Phasenübergang vom festen (wachsartigen) zum flüssigen Zustand, ohne dass eine flüssigkristalline Phase zwischenzeitlich auftritt. Da aber die planarisierten Bisimidazole ein typisches System aus steifen Kern mit zweidimensionalem π -System und flexiblen Seitenketten darstellen, wurde untersucht, ob dennoch eine weitreichende (Selbst)Ordnung bei diesen neuen scheibenähnlichen Materialien vorliegt.

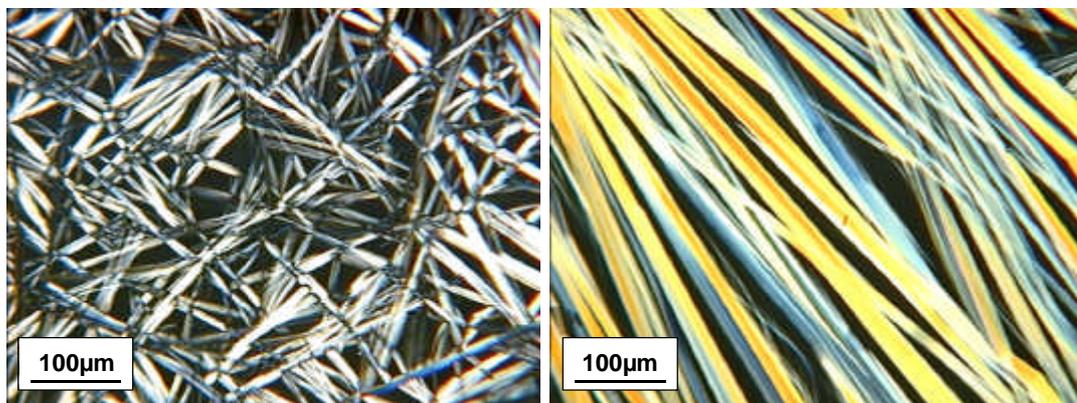


Abbildung 3.25 POM-Aufnahmen der Ausbildung von nadelförmigen Strukturen beim Abkühlen von **100 zwischen zwei Glasplatten.**

Zur Erforschung der Morphologie wurden an den beiden Materialien **99** und **100** verschiedene Untersuchungen hinsichtlich des Auftretens von Überstrukturen durch Selbstordnung durchgeführt. Dabei traten trotz der fehlenden flüssigkristallinen Phase deutliche weitreichende Ordnungsphänomene auf, die bedingt durch die unterschiedlichen Alkylketten zu verschiedenen Überstrukturen führten. So weist das Molekül **99** mit 3,7-Dimethyloctylseitenketten bei der POM-Untersuchung (Polarized Optical Microscopy) die Ausbildung von sehr großen Sphärolithen mit Radien von mehreren 100 μm auf (Abbildung 3.24). Die sich beim Abkühlen des Materials aus der Schmelze zwischen zwei Glasplatten bildenden Sphärolithe erreichen teilweise Größen von einigen Millimetern, so dass die Strukturen auch ohne Mikroskop sichtbar sind. Anhand des Auftretens von Malteser-Kreuzen bei der Verwendung von polarisiertem Licht lässt sich eine hohe Anisotropie der Sphärolithe feststellen. Dies zeigt eine weitreichende Ordnung innerhalb der Sphärolithe, bei der ausgehend vom Zentrum eine radiale Ausrichtung in Säulenstrukturen auftritt. Im Vergleich

zu dem HBC mit 2-Dodecyltetradecylseitenketten³⁶ ist somit anzunehmen, dass die scheibenähnlichen Moleküle von **99** sich in kolumnaren Strukturen anordnen, welche in Wachstumsrichtung der Sphärolithe ausgerichtet sind. Dieses Verhalten ist nur von sehr wenigen discotischen^{36,38} sowie niedermolekularen flüssigkristallinen³⁹ Substanzen bekannt, und kann ähnlich wie bei einigen HBC-Derivaten auf eine weitreichende Tendenz zur Selbstorganisation zurückgeführt werden.

Molekül **100** zeigt unter dem Mikroskop (POM) hingegen die Ausbildung einer komplett anderen Überstruktur (Abbildung 3.25). Es kommt bei diesem Molekül zur Bildung einer faserförmigen Struktur, welche ebenfalls eine Größe von mehreren hundert Mikrometern aufweist. Beide Moleküle (**99** und **100**) besitzen den gleichen Kern, weshalb die Ausbildung unterschiedlicher morphologischer Strukturen auf die verschiedenen Alkylketten zurückzuführen ist. Die lange verzweigte 2-Decyltetradecylseitenkette von **100** hat einen wesentlich größeren sterischen Anspruch als die 3,7-Dimethyloctylseitenkette von **98**, was unter anderem zu einer Erniedrigung der Isotropisierungstemperatur von 162 °C in **99** auf 114 °C in **100** führt. Infolge der langen Alkylketten von **100** ist der Einfluss der π - π -Wechselwirkungen zwischen den Scheiben reduziert und die Moleküle von **100** besitzen größere Beweglichkeit, um sich aus der Schmelze sehr langsam und gezielt anzuordnen. Die sehr langsame säulenförmige Anordnung führt dann zu einer wesentlich geordneteren, fadenförmigen Struktur. Eine ähnliche fadenförmige Morphologie tritt auch bei einem HBC mit 2-Decyltetradecylketten auf, welche durch sogenanntes Zone-casting, d.h. sehr langsames Abkühlen, entsteht.³⁶

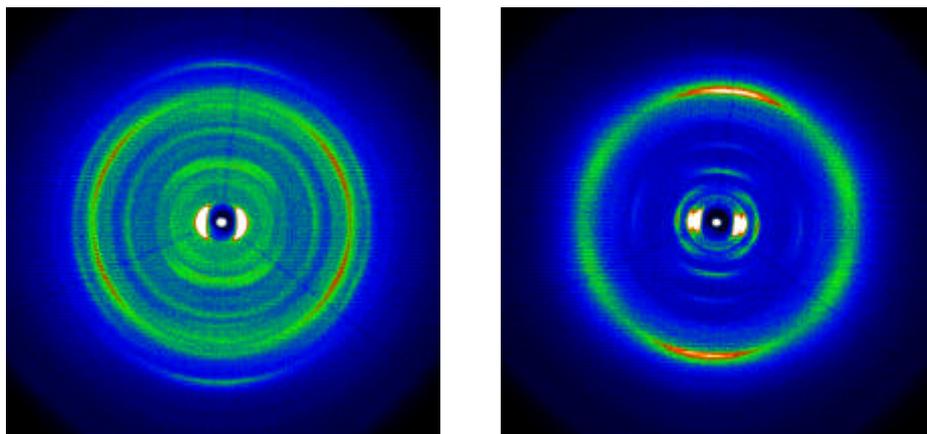


Abbildung 3.26 2D-WAXS-Messungen eines extrudierten Fadens von **99** (links) und **100** (rechts)

Auf das Vorhandensein von kolumnaren Strukturen zeigen ebenfalls die durchgeführten Röntgen-Untersuchungen (WAXS – Wide Angle X-ray Scattering) an extrudierten Fäden von **99** (Abbildung 3.26). Die WAXS-Messung von **99** zeigt ein komplexes Muster an Reflexen, welche als eine helikale Anordnung der Scheiben interpretiert werden können. In der WAXS-Aufnahme von **100** ist dieses Muster sogar noch deutlicher ausgeprägt, da auf Grund der größeren Mobilität der Moleküle durch Aufwärmen des Fadens eine bessere Anordnung erreicht werden konnte. Die Röntgenuntersuchung von **100** zeigt die Anordnung der Scheiben in kolumnaren Strukturen und eine Verdrehung der Scheiben innerhalb einer Säule, so dass eine helikale Struktur ausgebildet wird. In diesen helikalen Säulen nimmt jedes fünfte Molekül die gleiche Position ein, wobei der Abstand zwischen den Molekülen innerhalb einer Kolumne 0,45 nm beträgt. Aus dem in Abbildung 3.27 gezeigten Röntgendiffraktogramm kann eine Anordnung der Säulen im Festkörper in einer kubischen Struktur ermittelt werden. Die Kantenlänge des zweidimensionalen, kubischen Kristallgitters beträgt 2,86 nm und ist somit deutlich größer als der planare Kern des Molekül **100** mit ca. 1,8 nm. Es existiert demzufolge zwischen den planaren Kernen ein Abstand von ca. 1 nm, d.h. es liegt eine Isolierung der einzelnen Säulen durch die Alkylketten vor.

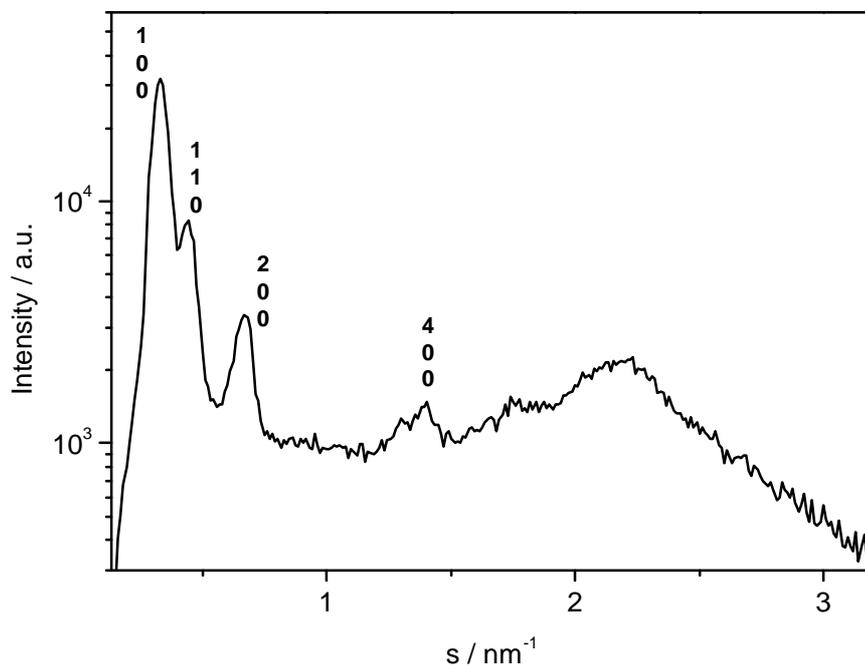


Abbildung 3.27 Röntgendiffraktogramm von 100.

Zusammenfassend lässt sich aus den durchgeführten Morphologieuntersuchungen feststellen, dass die planarisierten Terphenyle **99** und **100** beim Abkühlen aus der Schmelze weitreichende und hochgeordnete Strukturen bilden. Anders als bei vielen anderen discotischen Materialien tritt aber keine flüssigkristalline Mesophase auf, sondern diese

Discotens zeigen nur einen diskreten Phasenübergang vom Festkörper (wachsartig) zur Schmelze. Dies ist sicherlich auf eine zu geringe π - π -Wechselwirkung zwischen den Scheiben zurückzuführen, welche u.a. auch zu dem großen Abstand zwischen Scheiben (0,45 nm) führt. Der große Abstand zwischen den Scheiben ist dann auch ein entscheidender Nachteil gegenüber anderen discotischen Materialien wie z.B. HBC, da der intermolekulare Abstand der Scheiben einer Säule mit der Ladungsträgermobilität korreliert.⁴⁰ Auf Grund des großen Abstandes der Scheiben zueinander ist eine vergleichbar hohe Ladungsträgermobilität²⁴ wie in HBC (bis zu $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, Abstand ca. 0,34 nm) unwahrscheinlich. Eine ausreichend hohe Ladungsträgermobilität ist aber von großer Wichtigkeit für eine Anwendung in elektronischen Bauteilen wie OFET.³¹ Neben dem großen Abstand der Moleküle in **99** und **100** kann sich auch die im Vergleich zu HBC wesentlich geringere Größe der planarisierten Bisimidazole nachteilig auf die Mobilitäten der Ladungsträger auswirken. So konnten van de Craats und Warman eine Zunahme der intrakolumnaren Ladungsträgermobilitäten mit der Vergrößerung des Kerns bzw. der Anzahl der Atome (C,N,O) im planaren Kern feststellen.⁴¹

3.2.3 Darstellung von imidazolhaltigen Polymeren

Alle dargestellten Imidazolderivate **93**, **94** sowie **97** bis **100** zeigen eine blaue Fluoreszenzfarbe in Lösung, wobei einige in dem für das menschliche Auge besonders empfindlichen Bereich um 450 nm ihr Emissionsmaximum haben. Damit sind diese Imidazolderivate potentiell als blaue Emittermaterialien in OLED geeignet, zusätzlich sollte der elektronenreiche Charakter der Bisimidazole eine effiziente Lochinjektion bzw. einen guten Lochtransport ermöglichen. Des weiteren sollten sich die guten Lumineszenzeigenschaften von Imidazolen auch zur Dektektion von Metallionen bzw. halogenierten Kohlenwasserstoffen eignen.⁴²⁻⁴⁴ Da Imidazole auch eine Bindungsstelle für Metallionen darstellen, können die optischen Eigenschaften von Imidazolen durch Komplexbildung außerdem weitreichend verändert werden.⁴⁵⁻⁴⁷ Ausgehend von den zwei unterschiedlichen niedermolekularen Bisimidazolstrukturen, d.h. der offenen, nicht planarisierten (**93**) und der planarisierten, scheibenähnlichen Struktur (**94**), wurde deshalb versucht, Polymere mit den entsprechenden Wiederholungseinheiten zu gewinnen.

3.2.3.1 Darstellung eines Polymers mit nicht-planarisierten Wiederholungseinheiten

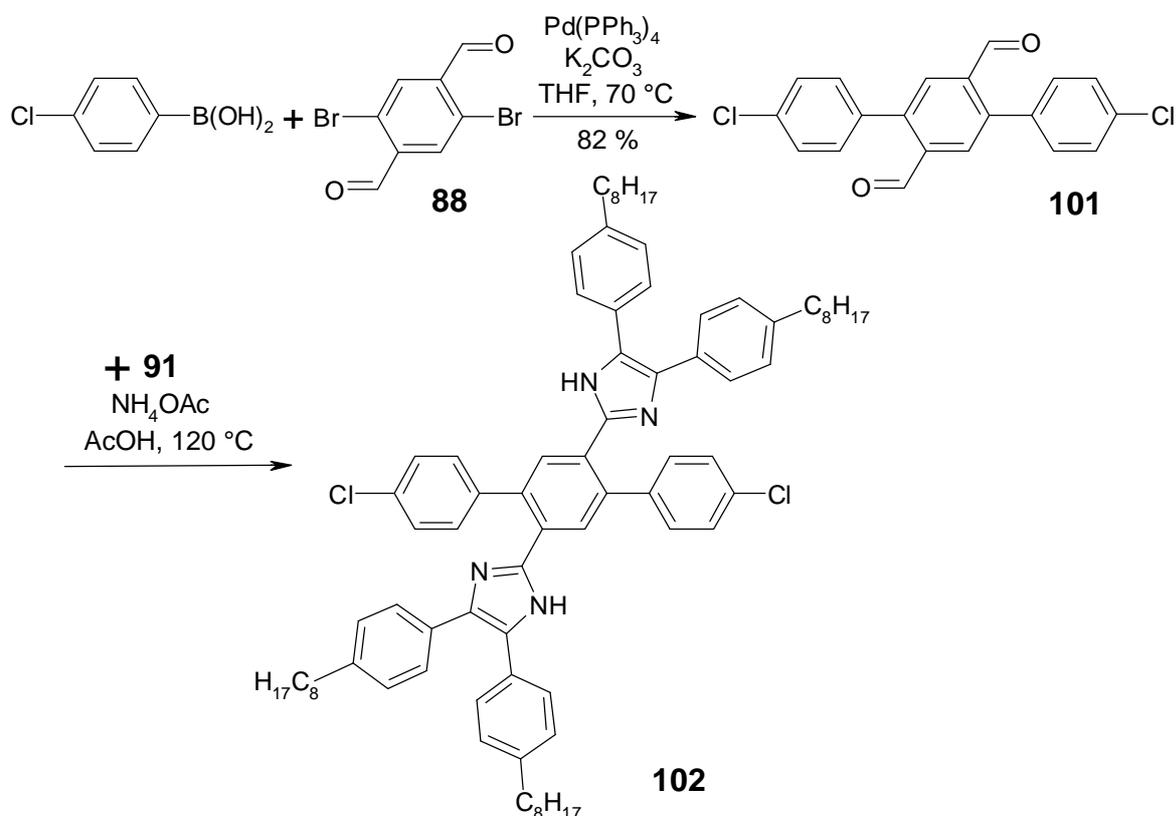


Abbildung 3.28 Darstellung des Monomers **102**.

Die Darstellung eines Polymers mit zwei Imidazolsubstituenten und einem Poly(*para*-phenylen)rückgrad erforderte die Synthese eines Monomers, welches über Halogensubstituenten zum Einsatz in einer Yamamoto-Polykondensation verfügt. Um die sterische Wechselwirkungen zwischen den Imidazolsubstituenten und somit eine Verdrillung der Substituenten sowie des Polymerrückgrades zu minimieren, wurden die Bisimidazoleinheiten durch zusätzliche Phenylringe räumlich voneinander getrennt.

Die Synthese des Monomers **102** erfolgte in 2 Schritten (Abbildung 3.28), ausgehend von **88** und *p*-Chlorphenylboronsäure, welche in einer Suzuki-Reaktion zum Terphenylderivat **101** gekuppelt wurden (82 % Ausbeute). Das Monomer **102** konnte dann im Anschluss durch eine Kondensation von **101** und dem Benzil **92** in 76 % Ausbeute gewonnen werden.

Die anschließende Yamamoto-Polykondensation von **102** lieferte das Polymer **103** (Abbildung 3.29) mit einem Molekulargewicht von $M_n = 7,4 \cdot 10^3$ g/mol sowie $M_w = 1,23 \cdot 10^4$ g/mol (PS-Kalibration), dies entspricht einem Polymerisationsgrad von 6 – 7 Wiederholungseinheiten. Mehrere Versuche, das Molekulargewicht durch andere

Reaktionsbedingungen oder Lösungsmittel zu erhöhen, waren nicht erfolgreich, teilweise ergaben sich sogar wesentlich niedrigere Molekulargewichte. Eine mögliche Ursache für die niedrigen Molekulargewichte könnte in den NH-Gruppen der Imidazole liegen, so dass z.B. Wasser trotz der Trocknung des Monomers in die Reaktionsmischung mit einbracht wurde.

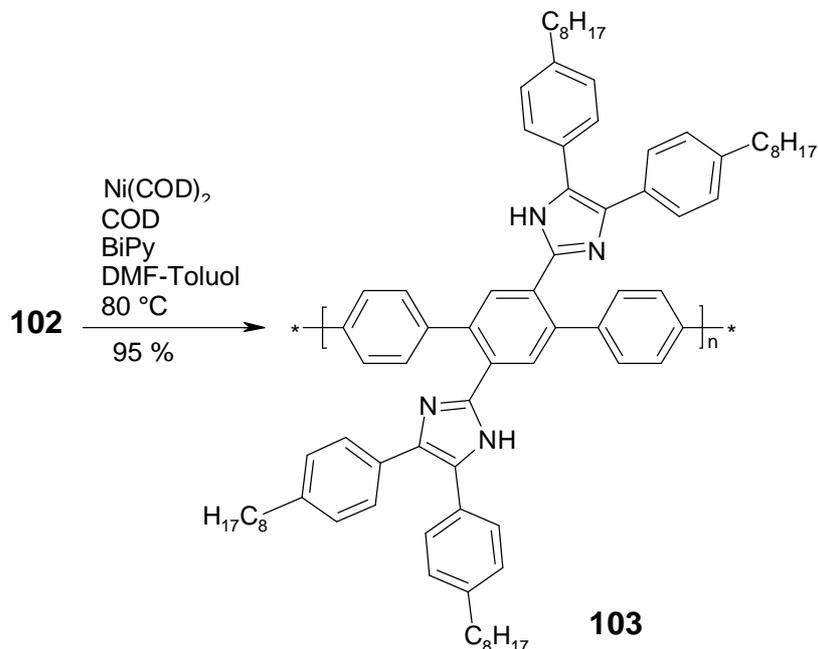


Abbildung 3.29 Yamamoto-Polykondensation zur Gewinnung von Polymer **103**.

Ungeachtet des niedrigen Molekulargewichtes weist das Polymer **103** einige interessante Eigenschaften insbesondere im optischen Verhalten auf, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

3.2.3.2 Optische und elektronische Eigenschaften des Polymers **103**

Polymer **103** besitzt mit dem Bisimidazolsystem und dem Poly(*para*-phenylen)rückgrad zwei unterschiedliche Chromophore, die zudem noch orthogonal aufeinander stehen. Wie weiter oben bereits dargestellt, sind bereits die niedermolekularen 1,4-Bisimidazolbenzole blau emittierende Materialien und somit interessant für mögliche OLED-Anwendungen. Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Poly(*para*-phenylenen) als aktive Materialien in OLED sind hingegen schon seit geraumer Zeit bekannt.⁴⁸ Zur Feststellung des Einflusses der beiden Chromophore auf die optischen Eigenschaften wurden deshalb das UV/VIS- sowie das PL-Verhalten in Lösung und im Festkörper untersucht.

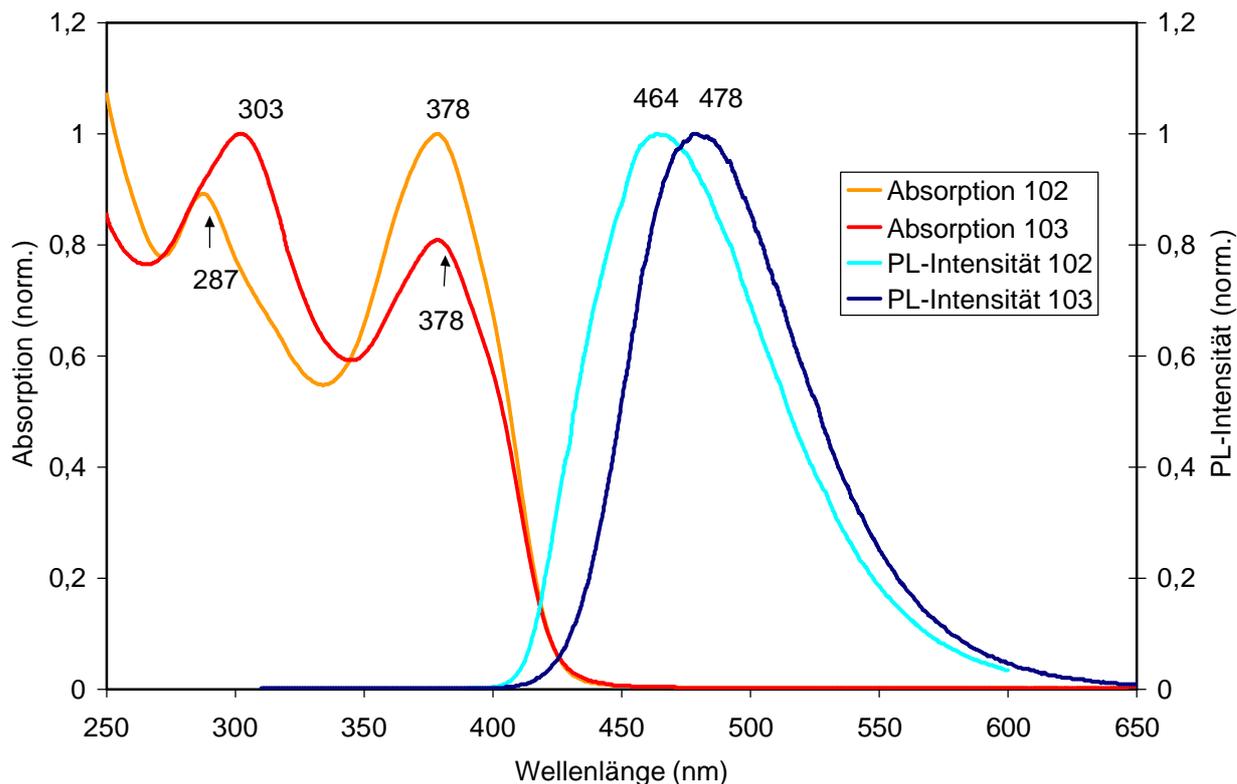


Abbildung 3.30 UV/VIS- und PL-Spektrum des Monomers **102** sowie des Polymers **103**.

In Lösung (1 mg/ 50 mL THF) zeigt das Polymer **103** zwei Absorptionsmaxima bei 303 nm und 378 nm, während das Monomer **102** die beiden Maxima bei 287 nm und 378 nm aufweist (Abbildung 3.30). Die Verschiebung des höherenergetischen Maximums von 287 nm auf 303 nm ist auf die Verlängerung der Konjugation in der Poly-Paraphenylenkette des Polymers zurückzuführen, diese Vergrößerung der Konjugation hat aber keinen Einfluss auf die Absorption der Bisimidazolstruktur. Folglich bleibt die Absorption bei 378 nm im Übergang vom Monomer zum Polymer unverändert. Das PL-Spektrum des Polymers **103** zeigt genauso wie das des Monomers eine breite strukturlose Form mit ein Maximum bei 478 nm, welches bathochrom zu dem des Monomers (464 nm) verschoben ist.

Die Emissionsfarbe von Polymer **103** in Lösung befindet sich somit im blau-grünen Bereich, für die Verwendung als Emittermaterial ist aber vor allem die Emissionsfarbe im Festkörper (Film) entscheidend. Häufig wird die Emissionsfarbe von Emittermaterialien durch Aggregation im Festkörper bathochrom verschoben und verbreitert, wodurch der Einsatz als Emitter in OLEDs auf Grund undefinierten Emissionsfarbe stark eingeschränkt wird. Das PL-Spektrum von **103** zeigt im Film kaum eine Veränderung zu dem PL-Spektrum in Lösung (Abbildung 3.31). Beide Spektren weisen das gleiche Emissionsmaximum bei 478 nm auf, einzig das Filmspektrum ist etwas breiter als das in Lösung.

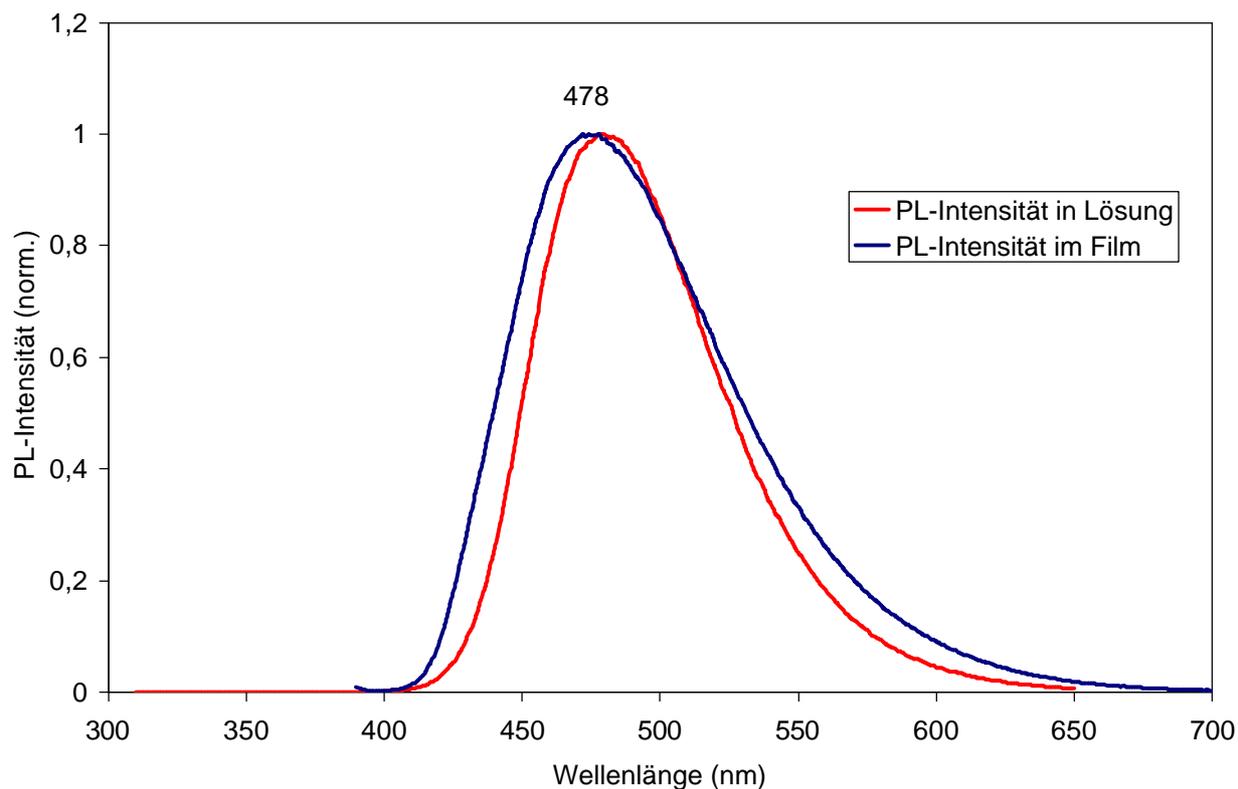


Abbildung 3.31 PL-Spektren von Polymer 103 in Lösung (THF) sowie im Festkörper.

Eine Veränderung dieser optischen Eigenschaften von **103** lässt sich durch eine einfache Oxidation des Polymers erreichen (Abbildung 3.33). Von der strukturverwandten Substanz **104a** ist seit längerem bekannt, dass eine Oxidation die chinoide Struktur **104b** liefert.⁴⁹ Die Oxidation von **103** gelang dann auch in Anlehnung an die Vorschrift zur Oxidation von **104a** mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in einem zweiphasigen Wasser-Chloroform-Gemisch, welche erfolgreich das blau-grüne Polymer **105** lieferte.

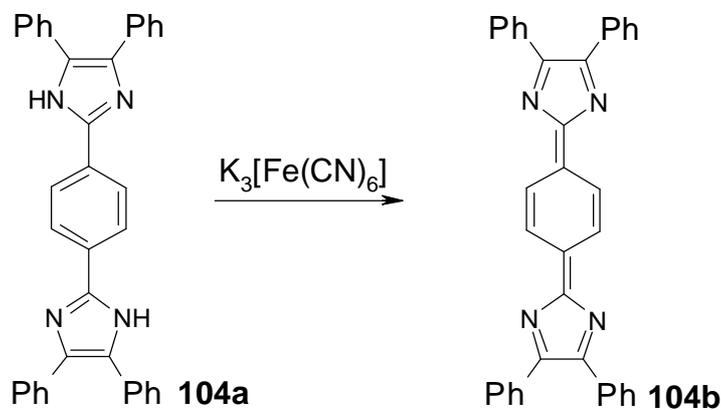


Abbildung 3.32 Oxidation von 104a mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

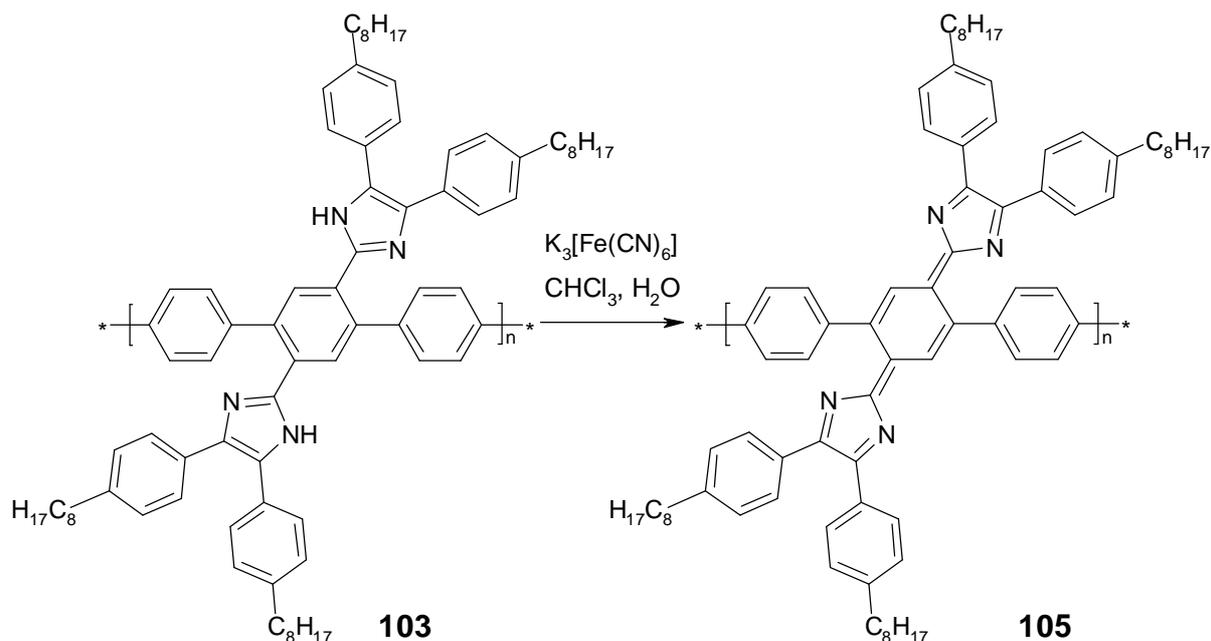


Abbildung 3.33 Oxidation von 103 zur Gewinnung der chinoiden Strukturen 105.

Polymer **105** weist dann auch entsprechend der blauen Farbe von **104b** eine blau-grüne Farbe in Lösung (1 mg /50 mL THF) und im Festkörper auf. Diese Absorption im roten Wellenlängenbereich zeigt sich deutlich in dem UV/VIS-Spektrum von **105**, in der neben den Banden bei 302 nm und 378 nm auch eine weitere bei 655 nm auftritt (Abbildung 3.34). Die ebenfalls in **103** auftretenden Absorptionsbanden bei 302 nm und 378 nm sind, wie bereits erwähnt, auf das Poly(*para*-phenylen)rückgrad und auf die Bisimidazolstruktur zurückzuführen. Der Intensitätsabbau der Bisimidazol-Bande bei 378 nm in **105** bei gleichzeitigem Anwachsen der Intensität der Bande bei 655 nm hat folglich ihre Ursache in der Umwandlung der 1,4-Bisimidazolphenylstruktur von **103** in die chinoiden Struktur von **105**. Dass dennoch eine Absorptionsbande bei 378 nm in **105** zu erkennen ist, weist daraufhin, dass die Oxidation von **103** nicht vollständig verlief.

Probleme mit der quantitativen Oxidation werden schon von **104a** berichtet, so gelang es den Autoren auch durch wiederholte Rekrystallisation nicht, **104b** rein zu erhalten.⁵⁰ Erschwerend bei der Oxidation und UV-Messung von **105** erweist sich die inhärente Instabilität dieser chinoiden Verbindungen, welche sich insbesondere in Lösung und unter UV-Licht in wenigen Minuten entfärben.⁴⁹⁻⁵¹ Von **104b** ist bekannt, dass diese Substanz als Oxidationsmittel wirkt und sich unter Oxidation z.B. des Lösungsmittels wieder in **104a** umwandelt.^{49,50} Das gleiche Erklärung dürfte auch für das strukturverwandte Polymer **105** zutreffen.

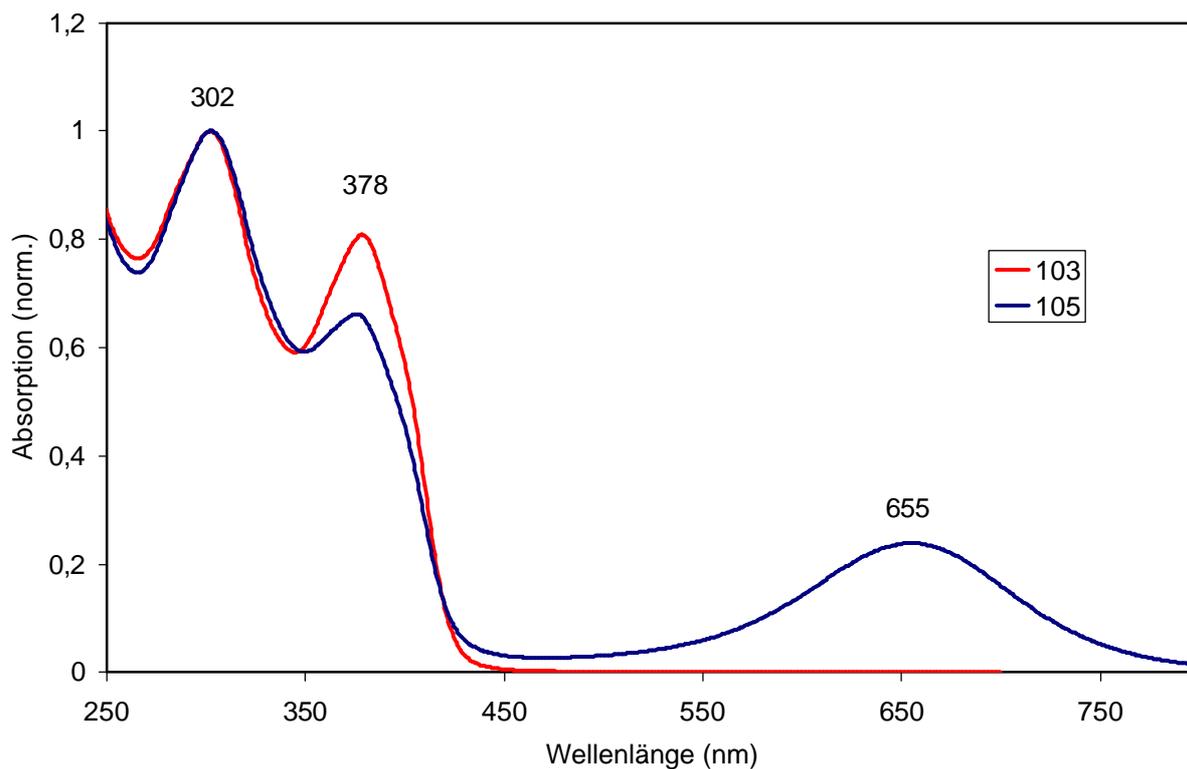


Abbildung 3.34 UV/VIS-Spektren von 103 und 105 in Lösung (THF).

Die Oxidierbarkeit der Bisimidazolbenzolstruktur spiegelt sich auch in CV-Messung eines Films von **103** wieder. Als Arbeitselektrode fungierten dabei dünne durch Auftropfen auf eine Platinelektrode gewonnene Polymerfilme (drop casted), welche in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt gegen eine Ag/Ag^+ -Referenzelektrode vermessen wurden. Die in Abbildung 3.35 wiedergegebene CV-Kurve von **103** zeigt eine irreversible Oxidation bei 975 mV und eine irreversible Reduktion bei -765 mV. Die irreversible Reduktion tritt allerdings nur auf, wenn zuvor eine Messung der Oxidationskurve erfolgte. Wird nur die Reduktionskurve vermessen, ist kein Reduktionssignal zu erkennen, sondern nur die Basislinie. Dieses Verhalten ist auf die Oxidation von **103** zu **105** zurückzuführen, welche sich (irreversibel) während der Messung des Oxidationspotentials ereignet. Während der Bestimmung der Reduktionskurve erfolgt hingegen die Rückreaktion von **105** zu **103**.

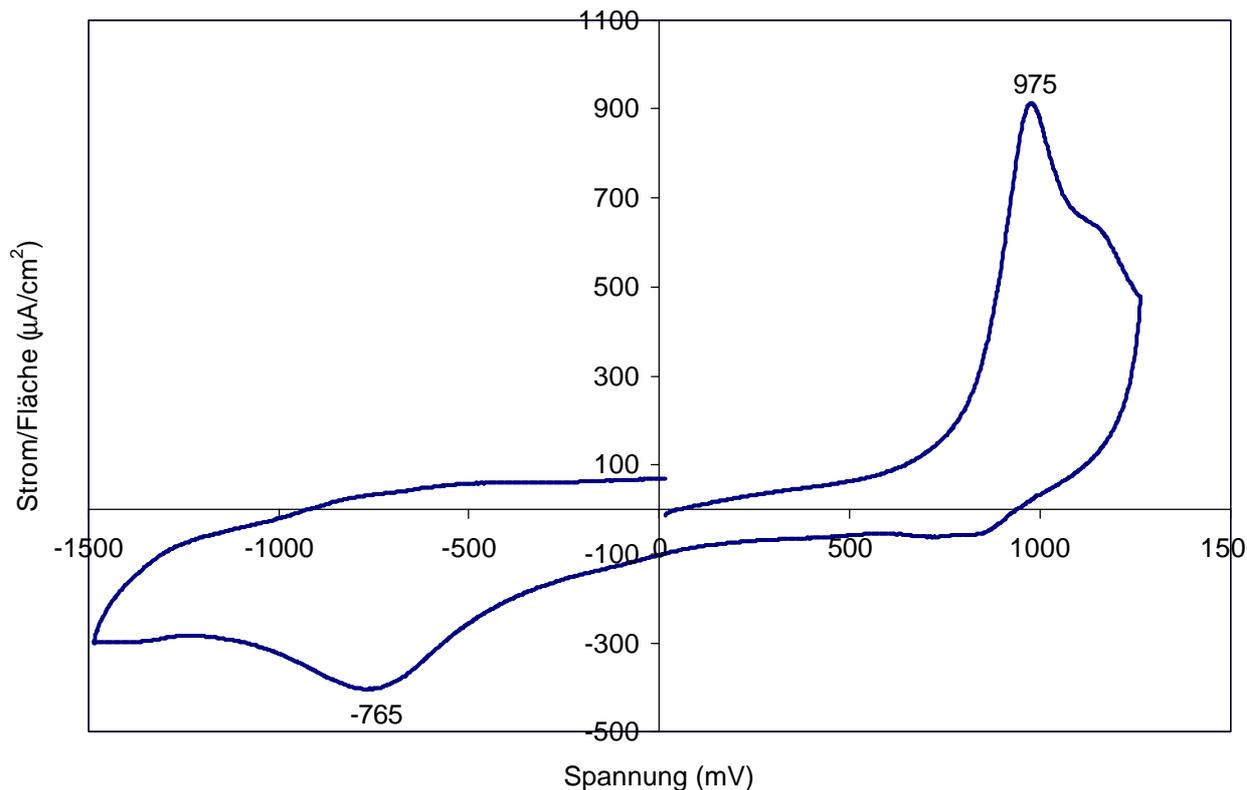


Abbildung 3.35 Cyclovoltammogramm von **103** als Film auf einer Platinelektrode mit Acetonitril als Lösungsmittel sowie Ammoniumperchlorat als Leitsalz.

Eine Bestimmung des HOMO-Niveaus bzw. Ionisationspotentials I_p von **103** lässt sich mit der empirischen Gleichung³⁷ $I_p = (E'_{ox} + 4,4) \text{ eV}$ aus dem Potential des Beginns der Oxidation erreichen, wobei E'_{ox} der Oxidationsbeginn relativ zu einer Ag/AgCl-Referenzelektrode darstellt. Mit einem Oxidationsbeginn von ca. 800 mV ergibt sich folglich ein Ionisierungspotential von $I_p = 5,2 \text{ eV}$. Aus der Differenz des Ionisierungspotentials und der optischen Bandlücke, welche 2,9 eV beträgt, kann dann die Elektronenaffinität E_a mit 2,3 eV bestimmt werden. Die Elektronenaffinität von **105** bestimmt sich dagegen aus dem Potential des Ansatzes der Reduktion mit der Gleichung $E_a = (E'_{red} + 4,4) \text{ eV}$, mit der man $E_a = 3,8 \text{ eV}$ erhält.

Aus den elektrochemischen und optischen Untersuchungen wird deutlich, dass die elektronischen und optischen Eigenschaften des Poly(*para*-phenylens) **103** von der eingebauten 1,4-Bisimidazolstruktur bestimmt werden. Die Bisimidazolstruktur führt verglichen mit alkoxy-substituierten PPP zu einer bathochromen Verschiebung der Emission, welche in Lösung und Film identisch ist. Bedingt durch die ungeschützte NH-Funktion besteht die Möglichkeit, **103** zu dem chinoiden Polymer **105** zu oxidieren, welches eine niedrige Bandlücke aufweist. Allerdings erweist sich die chinoiden Struktur von **105** als nicht

stabil, sondern geht eine Reduktion zum ursprünglichen Polymer **103** ein. Der Einfluss der 1,4-Bisimidazolstruktur auf die morphologischen Eigenschaften, d.h. auf das Packungsverhalten des Poly(*para*-phenylens), soll im nächsten Kapitel vorgestellt werden.

3.2.3.3 Morphologieuntersuchungen am Polymer 103

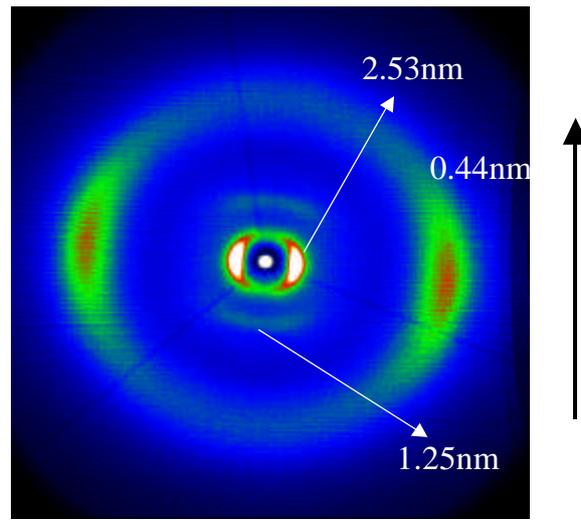


Abbildung 3.36 2D-WAXS-Aufnahme eines extrudierten Fadens von 103. Die Richtung des Fadens wird durch den Pfeil markiert.

Die Untersuchungen der morphologischen Eigenschaften erfolgte durch eine 2D-WAXS-Messung an einem Faden des Polymers **103**, in dem durch einen Extruder die Polymerketten orientiert worden waren. Die 2D-WAXS-Aufnahme in der Abbildung 3.36 zeigt ein asymmetrisches Streuungsbild mit einem senkrechten und zwei horizontalen Reflexen, was auf eine unterschiedliche Strukturausbildung in horizontaler und vertikaler Richtung hindeutet. Mittels der Bragg-Bedingung für ein Reflexionsmaximum der Ordnung n lassen sich aus den Winkeln die Abstände d zwischen den Streuzentren berechnen:

$$n\lambda = 2d \sin \alpha .$$

Aus der Bragg-Bedingung erhält man für den vertikalen, sich in Fadenrichtung befindenden Reflex einen Abstand d von 1,25 nm, während die beiden horizontalen Reflexe die Abstände 2,53 nm und 0,44 nm liefern. Da der Reflex des Abstandes von 1,25 nm sich entlang der Fadenrichtung befindet, muss dieser Reflex eine sich wiederholende Struktur entlang der Poly-*para*-Phenylenkette abbilden. Es handelt sich dabei um die Länge der

Wiederholungseinheit, die wie molekularmechanische Berechnungen (Spartan, AM1) am Monomer zeigen, ein Länge der Terphenyleinheit von 1,25 nm hat

Die beiden Abstände 2,53 nm und 0,44 nm stellen dementsprechend die Distanzen zwischen den Polymerketten dar, wobei der kleinere Wert von 0,44 nm den „Stacking“-Abstand auf Grund von Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen wiedergeben könnte. Bei dem Wert 2,53 nm handelt es sich um den Abstand zwischen den Poly-Paraphenylketten, die durch die Seitengruppen voneinander getrennt sind (Abbildung 3.37). Die Größe des Monomers mit gestreckten Alkylketten beträgt aber über 3,5 nm, somit muss eine teilweise Durchdringung der Alkylketten vorliegen.

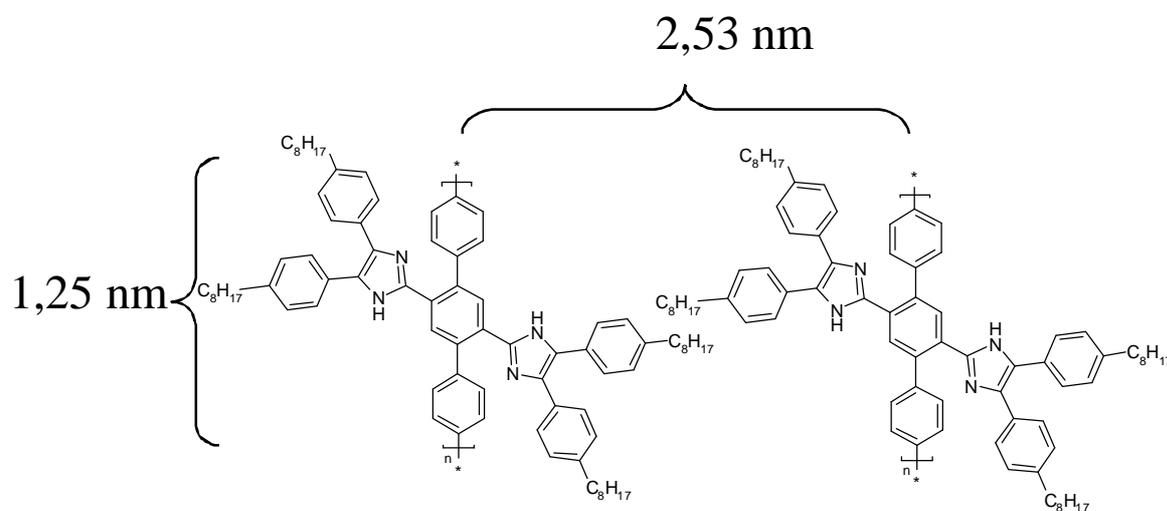


Abbildung 3.37 Schematische Illustration des Packungsverhaltens von 103.

Wie für kettensteife Polymere zu erwarten war, wird das steife Poly-Paraphenylrückgrad entlang der Extrusionsrichtung ausgerichtet. Dadurch zeigt das Polymer eine gut ausgebildete Orientierung der Polymerhauptachse entlang der Extrusionsrichtung und eine dazu senkrechte Anordnung der Imidazolseitengruppen. Es entsteht folglich eine Schichtstruktur, bei der zwischen den Poly(*para*-phenylen)ketten eine Schicht bestehend aus Imidazolringen und den löslichkeitsfördernden Octylphenylketten auftritt. Die Poly(*para*-phenylen)ketten wiederum sind übereinander gestapelt. Ob in dieser Struktur eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vorliegt, ist nicht festzustellen. Der Abstand zwischen den Poly(*para*-phenylen)ketten und somit auch zwischen den Imidazolringen ist mit 0,44 nm geringfügig zu groß für eine Wasserstoffbrückenbindung⁵² mit ca. 0,3 nm. Eine Verdrehung der Imidazolringe aus der Ebene des zentralen Phenylringes jedoch kann den Abstand verkürzen und so dennoch zu der Ausbildung von

Wasserstoffbrückenbindungen führen. Allerdings weist die relativ scharfe und hochenergetische NH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum von **103** bei 3426 cm^{-1} eher auf das Fehlen einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Imidazolringen benachbarter Polymerketten hin.

Neben dem ausgeprägten Stapelverhalten, welches für einen guten Ladungstransport wichtig ist, zeigt das Polymer **103** auch ein für elektronische Anwendungen wie OLED interessantes optischen Verhalten. Der Einbau der Bisimidazolstruktur in ein Poly(*para*-phenylen) führt zu der Bildung eines zweiten, senkrecht zur Polymerhauptkette befindlichen Chromophors. Die blaue PL dieses zweiten Chromophors bildet dann auch die Emission des Polymers, welche in Lösung und im Festkörper identisch ist. Die 1,4-Bisimidazolstruktur erlaubt es darüber hinaus, löslichkeitsfördernde Gruppen in ein Poly(*para*-phenylen) einführen, ohne eine Veränderung des optischen Verhalten zu verursachen. Für eine Anwendung in OLED wäre aber eine Schützung der freien NH-Funktionen der Imidazole notwendig, um eine ungewollte Oxidation in die chinoide Struktur während des OLED-Betriebes zu verhindern. Die Einführung einer Schutzgruppe wie z.B. einer Methylgruppe am Imidazolring würde aber auf Grund sterischer Wechselwirkungen zur Verdrehung⁵³ der Imidazolsubstituenten gegenüber dem zentralen Phenylring führen. Die Verdrillung des aromatischen Systems hat aber eine Verringerung der Konjugation und der Fluoreszenzquantenausbeuten zur Folge.⁴⁴ Durch die weiter oben vorgestellte Planarisierung der 1,4-Bisimidazole mit dem Para-Phenylenrückgrad hätte man die Möglichkeit, eine Verdrehung zu unterbinden und gleichzeitig die reaktive NH-Funktion der Imidazolringe zu schützen. Zu diesem Zweck wurde die Synthese des planarisierten Bisimidazol **94** so weiterentwickelt, dass ein polymerisierbares Monomer gewonnen werden kann (siehe im nachfolgenden Kapitel).

3.2.3.4 Synthese eines Polymers mit planarisierten Wiederholungseinheiten

Die Synthese eines Polymers mit Wiederholungseinheiten aus planarisierten Bisimidazolphenylen kann grundsätzlich durch zwei verschiedene Reaktionswege erreicht werden. Die eine Möglichkeit wäre die Darstellung eines Polymers aus Wiederholungseinheiten, die erst im Polymer zyklisiert werden, während die zweite Variante die Zyklisierung am Monomer vor der Polymerisation beinhaltet. Da die an niedermolekularen Substanzen erreichten Ausbeuten der Zyklisierung (70 – 80 %) zu niedrig

für eine polymeranaloge Reaktion sind, erfolgte die Darstellung des Polymers durch die Polymerisation von bereits planarisierten Monomeren.

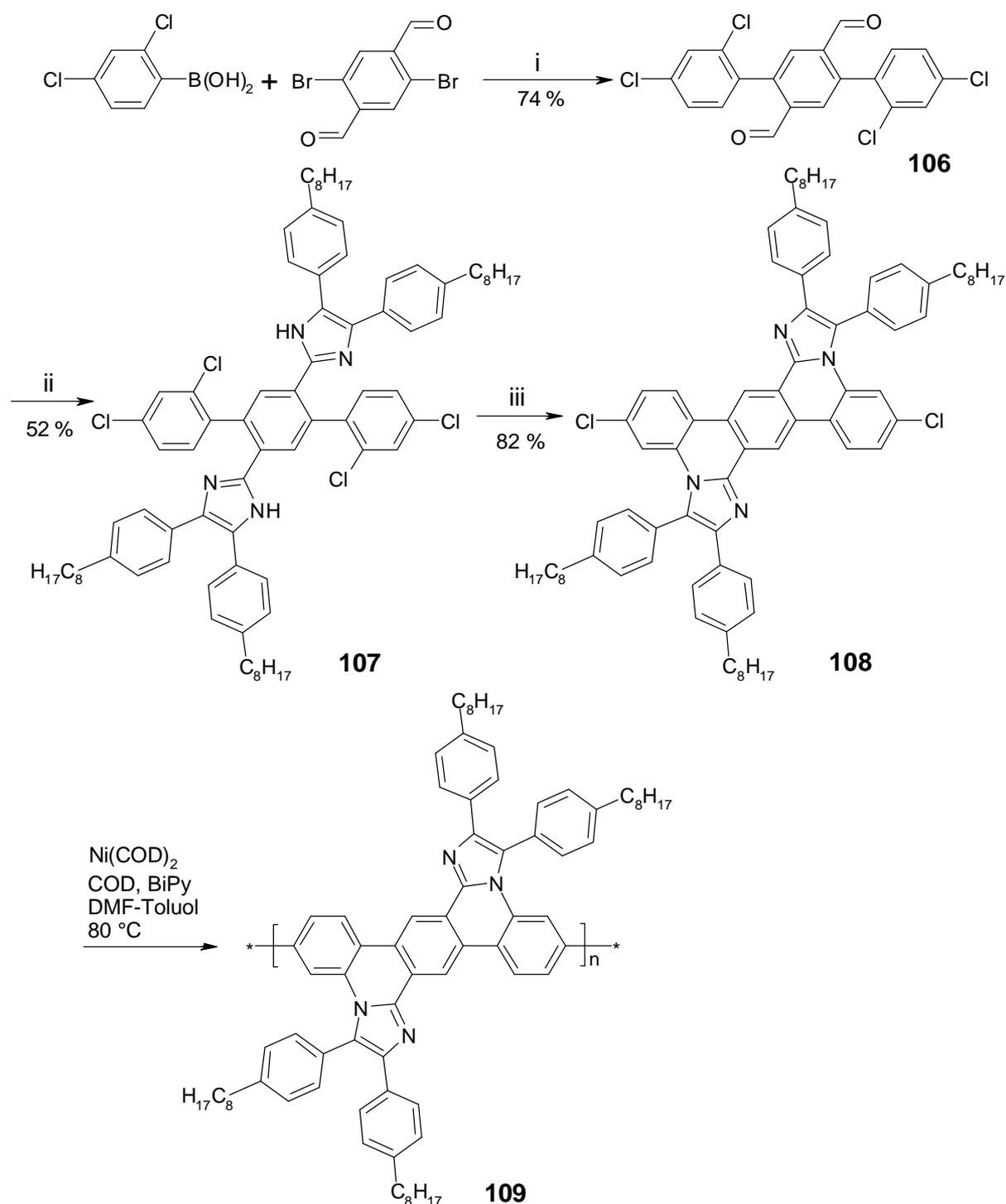


Abbildung 3.38 Syntheseweg des zyklisierten Monomers 108 und Versuch der Yamamoto-Polykondensation zur Darstellung von Polymer 109 ((i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , THF, 70 °C; (ii) NH_4Oac , AcOH, 120 °C; (iii) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PEt_3 , Toluol, 100 °C).

Die Darstellung des Monomers wurde analog den weiter oben vorgestellten Synthesen der zyklisierten 1,4-Bisimidazole durchgeführt. Im ersten Schritt erfolgte die Gewinnung der

Terphenyleinheit **106** durch eine Suzuki-Kupplung des 2,5-Dibromterephthalaldehyds mit 2,4-Dichlorphenylbromsäure in 74 % Ausbeute (Abbildung 3.38). Durch die Kupplung von 2,5-Dibromterephthalaldehyd mit 2,4-Dichlorphenylbromsäure wurden gleichzeitig die 2 Chlorsubstituenten für die intramolekulare Zyklisierungsreaktion und die 2 Chlorsubstituenten für die spätere Polymerisation in das Terphenylderivat eingeführt. Im Anschluss wurde durch die Kondensation mit **92** die 1,4-Bisimidazolstruktur von **107** gewonnen, welche in einer Ausbeute von 52 % gelang. Die intramolekulare Zyklisierung mit Pd(OAc)₂ und Triethylphosphin als Ligand ergab dann in analoger Weise wie bei der Planarisierung von **93** das zyklisierte Bisimidazol **108** in 80 % Ausbeute.

Eine Yamamoto-Polykondensation von **108** zur Gewinnung des Polymers **109** konnte allerdings nicht erfolgreich durchgeführt werden (Abbildung 3.38). Die „Ni-katalysierte“ Polykondensation lieferte gemäß der GPC-Messung als längstes Kupplungsprodukt das Dimer. Ähnlich zu der Polymerisation von **102** zum Polymer **103** ließ somit auch durch die Polymerisation von **108** kein hochmolekulares Polymer gewinnen. Auch von der Polymerisation anderer planarer Moleküle wie HBC sind Schwierigkeiten mit metallkatalysierten Polykondensationen bekannt. So ergibt die Yamamoto-Polykondensation von para-dibromsubstituiertem HBC, welches genauso wie **108** ein planarisiertes Terphenylensystem aufweist, ebenfalls nur Oligomere.⁵⁴ Die Bildung nur von Oligomeren bei der Polymerisation von HBC wird u.a. auf die große sterische Hinderung zwischen den HBC-Molekülen zurückgeführt. Die sterische Hinderung kann auch das Scheitern der Polymerisation von **108** verursacht haben.

3.3 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Kapitel über imidazolhaltige Poly(*para*-phenylene) und Discoten stellte die Entwicklung der Synthesen als auch erste Ergebnisse der optischen und morphologischen Untersuchungen an diesen neuen Materialien vor.

Als wichtigstes Resultat kann die Entwicklung einer Syntheseroute zur Gewinnung von planarisierten Bisimidazolen angesehen werden. Die Darstellung der Bisimidazole **94**, **99** und **100** gelang dabei in hohen Ausbeuten durch eine intramolekulare Buchwald-Reaktion zwischen den Imidazolringen und der zentralen Terphenyleinheit (Abbildung 3.39). Die Verwendung einer Buchwald-Reaktion bietet zudem den Vorteil, dass der Zugang zu

verschieden substituierten scheibenähnlichen Molekülen möglich ist, da die verwendeten Palladium-Katalysatoren eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen. Vorteilhaft bei der entwickelten Syntheseroute ist zusätzlich die kurze sowie schnelle Synthese der Discoten aus einem Terephthalaldehyd-Derivat und einem Benzil, die eine einfache sowie variable Einführung von löslichkeitsfördernden Alkylsubstituenten erlaubt.

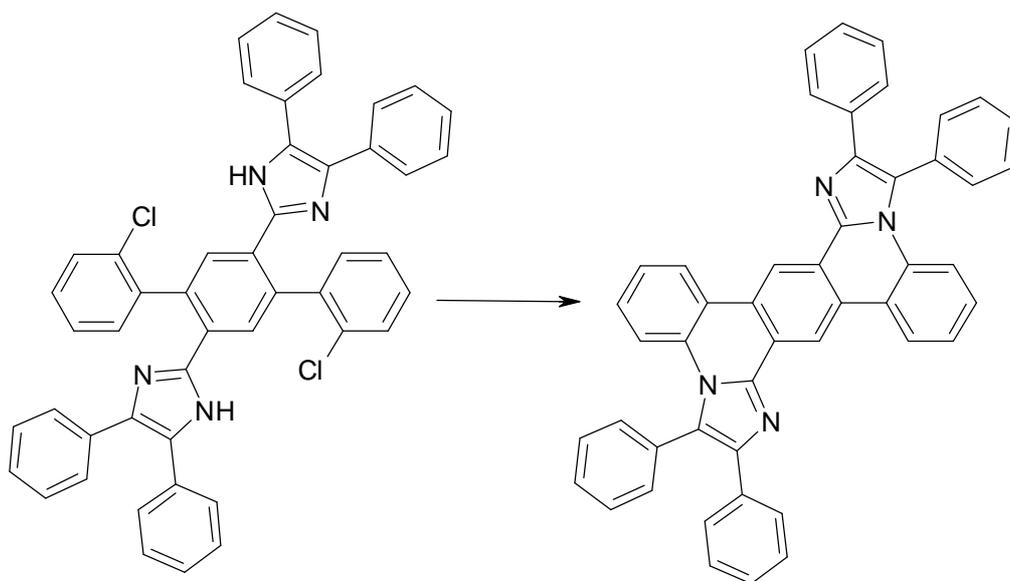


Abbildung 3.39 Im Verlauf dieser Arbeit entwickelte Zyklisierungsreaktion.

Als zusätzlichen positiven Aspekt der entwickelten Syntheseroute ist der Zugang zu einer völlig neuartigen Klasse an discotischen Materialien zu nennen, die eine Kombination aus Discoten auf der Basis von Benzolringen (wie z.B. HBC) mit Heteroaromaten darstellen. Die auf der in Abbildung 3.39 gezeigten Weise gewonnenen scheibenförmigen Moleküle **99** und **100** weisen dementsprechend auch auf Selbstanordnung zurückzuführende Überstrukturen auf. Die Scheiben aus planarisierten Bisimidazolen ordneten sich dabei auf Grund von π - π -Wechselwirkungen durch Stapelung zu Säulen an, die sich zusätzlich noch zu höheren Überstrukturen anordneten. Im Fall von **99** erfolgte so durch weitreichende Ordnung die Bildung von großen, hochgeordneten Sphärolithen, während bei **100** lange nadelförmige Überstrukturen ausgebildet wurden.

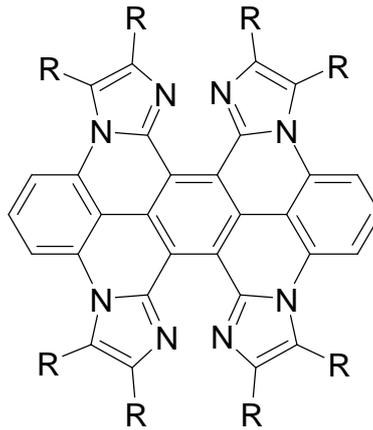


Abbildung 3.40 Hypothetisches Imidazolderivat mit vergrößertem p-System.

Das relativ kleine π -System in diesen Molekülen führte aber zu einem großen Abstand (0,45 nm) innerhalb der säulenförmigen Stapeln, so dass ein effizienter Ladungstransport innerhalb einer Säule nicht gewährleistet wird. Hier würde sich auch ein Ansatzpunkt für die Weiterentwicklung dieser discotischen Materialien bieten, indem das planarisierte System vergrößert wird. Ein Struktur wie in Abbildung 3.40 gezeigt, sollte dabei mehrere Vorteile gegenüber **99** sowie **100** in sich vereinen, so wäre nicht nur das planare π -System wesentlich größer, sondern es stünden auch eine größere Anzahl an löslichkeitsfördernden Seitenketten zur Verfügung. Zudem würden die zusätzlichen Verbrückungen einen positiven Einfluss auf die Stabilität der Moleküle haben, da die sterischen Wechselwirkungen der Wasserstoffsubstituenten in der Bay-Position der Terphenylgruppe wegfallen.

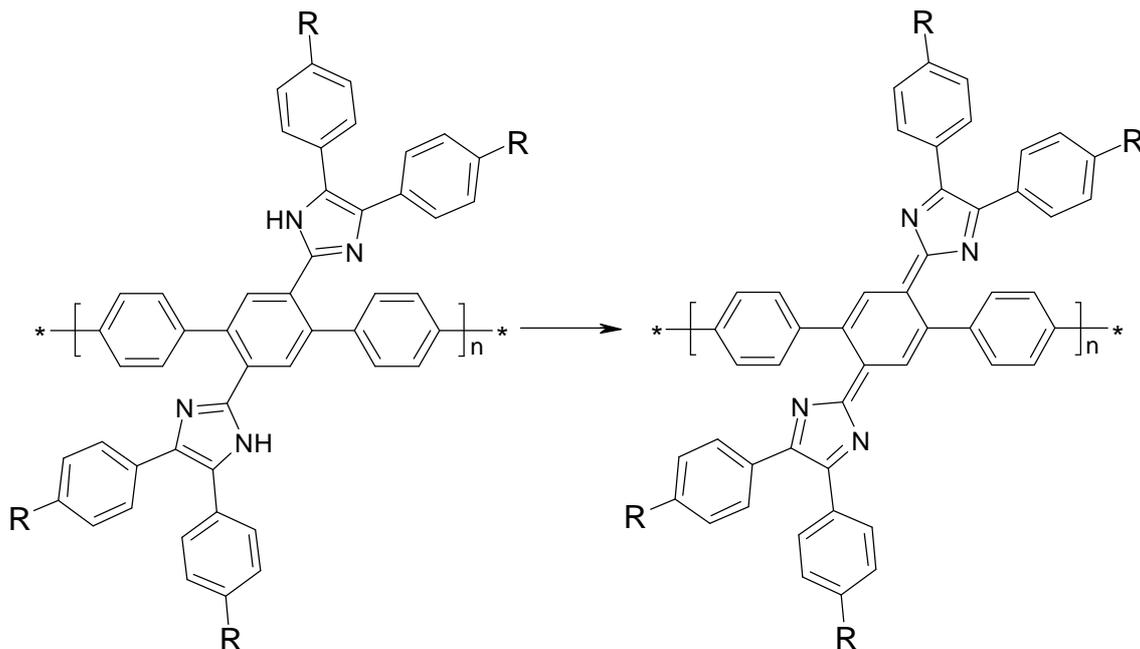


Abbildung 3.41 Oxidationsreaktion zur Gewinnung eines Polymers mit niedriger Bandlücke.

In dieser Arbeit konnte ebenfalls gezeigt werden, dass durch Abwandlung der Struktur von **94** ein Polymer gewonnen werden kann, welches einzigartige optische und elektronische Eigenschaften aufweist. Das Poly(*para*-phenylen) **103** zeigt nicht nur bedingt durch den zusätzlichen Bisimidazolchromophor eine intensive blaue Fluoreszenz, sondern lässt sich auch in ein Polymer mit niedriger Bandlücke umwandeln (Abbildung 3.41). Dieses Polymer **105**, welches sich einfach durch Oxidation aus **103** gewinnen lässt, weist entsprechend seiner kleinen Bandlücke ein Absorptionsmaximum bei 655 nm auf. Dadurch ergeben sich für **105** potentielle Anwendungsbereiche als Licht-absorbierendes Material in photovoltaischen Elementen.

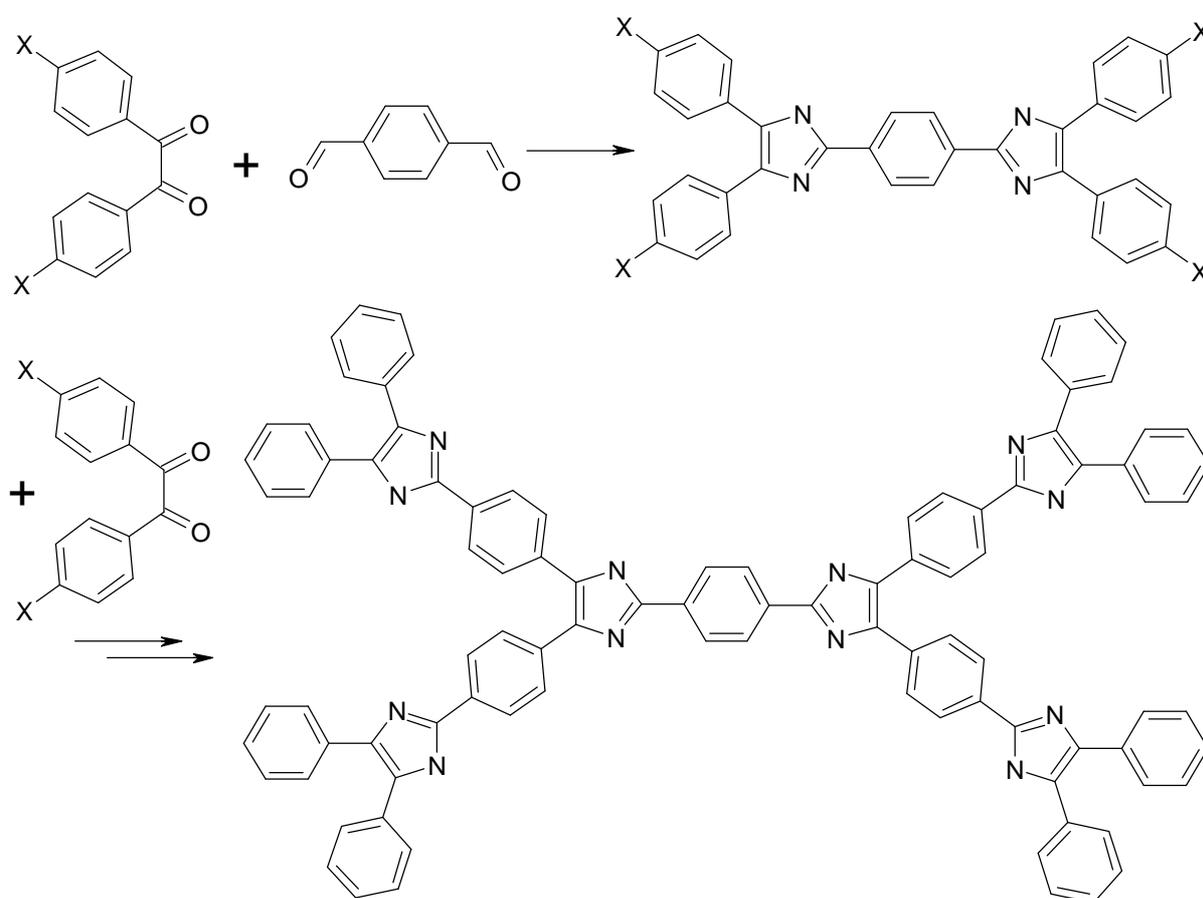


Abbildung 3.42 Mögliche Darstellung eines Dendrimers mit Triphenylimidazol als Verzweigungseinheit.

Die Struktur der Bisimidazoleinheiten bietet zudem durch Dendronisierung die Möglichkeit einer Veränderung der elektronischen und optischen Eigenschaften des Polymers **103** oder von verwandten, niedermolekularen Materialien. Die Bisimidazolstruktur bzw. die Triphenylimidazoleinheit stellt eine Verzweigungseinheit dar, somit ließe sich diese als AB₂-Baustein für die Synthese von neuartigen Dendrimern verwenden (Abbildung 3.42). Durch

eine Kondensationsreaktion von Benzaldehyden und entsprechend funktionalisierten Benzilen erhält man die Möglichkeit, funktionelle Gruppen in die Triphenylimidazoleinheit einzuführen, um ein weiteres Wachstum der Dendrimeräste zu ermöglichen. Auf diese Weise entsteht nicht nur ein synthetischer Zugang zu einer neuen Klasse an Dendrimeren, sondern auch zu hyperverzweigten Polymeren.

Die durchgeführten Darstellungen und die ersten Untersuchungen der Eigenschaften der bisimidazolhaltigen Polyphenylene und Discoten während dieser Arbeit zeigen, dass die Bisimidazoleinheit eine wertvolle Struktur für die Entwicklung von Materialien für organische Bauteile in der Elektronik darstellt. Der entwickelte Syntheseweg erlaubt zudem die Darstellung einer großen Anzahl an unterschiedlichen Strukturen, so dass die gewünschten optischen, elektronischen oder auch morphologischen Eigenschaften gezielt variiert werden können. Wie an dieser Zusammenfassung deutlich wird, stellen die in diesem Kapitel vorgestellten Synthesen und Modifizierungen von Substanzen auf der Basis von Bisimidazolen eine wertvolle Grundlage für die weitere Entwicklung von Materialien dieser neuen Substanzklasse dar. Das nachfolgende Kapitel wird sich im Gegensatz zu den beiden ersten Kapiteln nicht mit Poly(*para*-phenylenen) sondern mit der Darstellung von leitfähigen Polymeren auf der Basis von Polyanilin.

3.4 Literaturverzeichnis

- (1) McCauley, K. M.; Vrtis, J. M.; Dupont, J.; van der Donk, W. A. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 2403-2404.
- (2) Klapars, A.; Antilla, J. C.; Huang, X. H.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7727-7729.
- (3) Kiyomori, A.; Marcoux, J. F.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 2657-2660.
- (4) Old, D. W.; Harris, M. C.; Buchwald, S. L. *Organic Letters* **2000**, *2*, 1403-1406.
- (5) Wolfe, J. P.; Tomori, H.; Sadighi, J. P.; Yin, J. J.; Buchwald, S. L. *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 1158-1174.
- (6) Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 1144-1157.
- (7) Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 2413-2416.
- (8) Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 6359-6362.
- (9) Naylor, J. R. *Journal of the Chemical Society* **1952**, 4085-4086.
- (10) Drefahl, G.; Schmermer, W. *Journal Fur Praktische Chemie* **1964**, *23*, 225-233.
- (11) Laurent. *Journal für Praktische Chemie* **1845**, *35*, 461.
- (12) Radziszewski. *Chemische Berichte* **1882**, *15*, 1493.
- (13) Davidson, D.; Weiss, M.; Jelling, M. *Journal of Organic Chemistry* **1937**, *2*, 319-327.

- (14) Wang, J.; Mason, R.; VanDerveer, D.; Feng, K.; Bu, X. R. *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 5415-5418.
- (15) Babudri, F.; Fiandanese, V.; Marchese, G.; Punzi, A. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 7305-7308.
- (16) Olofson, R. A.; Kendall, R. V. *Journal of Organic Chemistry* **1970**, *35*, 2246-&.
- (17) Bissky, G.; Roschenthaler, G. V.; Lork, E.; Barten, J.; Medebielle, M.; Staninets, V.; Kolomeitsev, A. A. *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *109*, 173-181.
- (18) Breslow, R.; Hunt, J. T.; Smiley, R.; Tarnowski, T. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 5337-5342.
- (19) Davis, J. H.; Forrester, K. J.; Merrigan, T. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 8955-8958.
- (20) Neier, R., Ed. *Science of Synthesis, Five-Membered Heterocycles with Two Nitrogen or Phosphorus Atoms*, 2002; Vol. 12.
- (21) Frischkorn, H.; Schinzel, E. *Liebigs Annalen Der Chemie* **1984**, 1129-1136.
- (22) Kauffman, J. M.; Khalaj, A.; Litak, P. T.; Novinski, J. A.; Bajwa, G. S. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1994**, *31*, 957-965.
- (23) Curphey, T. J.; Prasad, K. S. *Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 2259-&.
- (24) van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenkotter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1469-1472.
- (25) Simpson, C. D.; Wu, J. S.; Watson, M. D.; Müllen, K. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 494-504.
- (26) Fechtenkötter, A.; Saalwachter, K.; Harbison, M. A.; Müllen, K.; Spiess, H. W. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 3039-3042.
- (27) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- (28) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Müllen, K.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2002**, *14*, 263-267.
- (29) van de Craats, A. M.; Stutzmann, N.; Bunk, O.; Nielsen, M. M.; Watson, M.; Müllen, K.; Chanzy, H. D.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 495-499.
- (30) Boden, N.; Bushby, R. J.; Clements, J.; Movaghar, B. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 2081-2086.
- (31) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 99-+.
- (32) Garnier, F.; Hajlaoui, R.; Yassar, A.; Srivastava, P. *Science* **1994**, *265*, 1684-1686.
- (33) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva, D. A.; Bredas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4436-4451.
- (34) Dodabalapur, A.; Torsi, L.; Katz, H. E. *Science* **1995**, *268*, 270-271.
- (35) Leonard, N. J.; Rapala, R. T.; Herzog, H. L.; Blout, E. R. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71*, 2997-3002.
- (36) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8074-8075.
- (37) Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2453-2455.
- (38) Bushey, M. L.; Hwang, A.; Stephens, P. W.; Nuckolls, C. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8157-8158.
- (39) Hutter, J. L.; Bechhoefer, J. *Journal of Crystal Growth* **2000**, *217*, 332-343.
- (40) Lever, L. J.; Kelsall, R. W.; Bushby, R. J. *Physical Review B* **2005**, *72*.
- (41) van de Craats, A. M.; Warman, J. M. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 130-133.
- (42) Macdonald, A.; Chan, K. W.; Nieman, T. A. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 2077-2082.
- (43) Marino, D. F.; Ingle, J. D. *Analytical Chemistry* **1981**, *53*, 294-298.

- (44) Feng, K.; Hsu, F. L.; Van DerVeer, D.; Bota, K.; Bu, X. R. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2004**, *165*, 223-228.
- (45) Park, N. G.; Lee, J. E.; Park, Y. H.; Kim, Y. S. *Synthetic Metals* **2004**, *145*, 279-283.
- (46) Chen, T. R. *Journal of Molecular Structure* **2005**, *737*, 35-41.
- (47) Shavaleev, N. M.; Bell, Z. R.; Easun, T. L.; Rutkaite, R.; Swanson, L.; Ward, M. D. *Dalton Transactions* **2004**, 3678-3688.
- (48) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Intl. Ed.* **1998**, *37*, 403-428.
- (49) Sakaino, Y.; Kakisawa, H.; Kusumi, T.; Maeda, K. *Journal of Organic Chemistry* **1979**, *44*, 1241-1244.
- (50) Shienok, A. I.; Marevtsev, V. S.; Maltsev, E. I.; Vannikov, A. V.; Cherkashin, M. I. *Bulletin of the Academy of Sciences of the Ussr Division of Chemical Science* **1985**, *34*, 2026-2030.
- (51) Cherkashin, M. I.; Chauser, M. G.; Shienok, A. I. *Bulletin of the Academy of Sciences of the Ussr Division of Chemical Science* **1982**, *31*, 340-341.
- (52) Northolt, M. G.; Vanaarts, J. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters* **1973**, *11*, 333-337.
- (53) Hallows, W. A.; Carpenter, G. B.; Pevear, K. A.; Sweigart, D. A. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1994**, *31*, 899-901.
- (54) Wu, J. *Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität* **2004**.

4 Kombination von Polyanilin mit einem Phthalimidfarbstoff

4.1 Synthese des Copolymers aus Phthalimidchromophor und 1,4-Phenylendiamin

Wie einleitend beschrieben, ist das Ziel dieses Kapitels die Synthese eines Polymeren bestehend aus einem Polyanilinrückgrad, bei dem jeder zweite Benzolring eine Imidfunktion trägt (Abbildung 4.1). Es handelt sich somit um ein alternierendes Copolymer aus p-Phenylendiamin- und Phthalimideinheiten. Dieses alternierende Copolymer lässt sich nicht mit der klassischen oxidativen Syntheseroute gewinnen, da diese nur die Darstellung statistischer Copolymere ermöglicht. Als mögliche Polymerisationsreaktion steht somit nur die Palladium-katalysierte Buchwald-Polykondensation zur Verfügung, in der ein Phenylendiamin mit ein Dibrombenzolderivat miteinander gekuppelt werden müsste. Für das Gelingen einer Buchwald-Kupplung ist es im allgemeinen von Vorteil, wenn das Amin elektronenreich und das Arylhalogenid elektronenarm ist.¹ In diesem Fall erfolgt eine schneller Einschub des Pd-Katalysatorsystems in die Aryl-Halogen-Bindung und ein schneller Angriff des Amins.

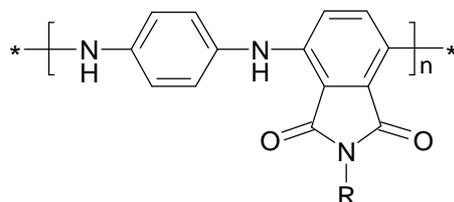


Abbildung 4.1. Polyanilin mit eingebautem Phthalimidchromophor.

Der elektronenarme Charakter der Imidstruktur des Chromophors gibt somit die Farbstoffkomponente als das Dibromid für die Buchwald-Polykondensation vor. Die Darstellung des para-verknüpften Polyanilinrückgrads erfordert somit die Synthese eines 3,6-Dibromphthalimides, d.h. eines Phthalsäurederivats, welches die beiden Bromsubstituenten para-Position zueinander trägt (Abbildung 4.2). In der Literatur wird die Gewinnung von 2,5-Dibromphthalsäureanhydrid (**110**) auf zwei verschiedenen Wegen beschrieben, entweder durch die Oxidation² von 1,4-Dibromnaphthalin oder durch die Bromierung^{3,4} von Phthalsäureanhydrid. Die Oxidation von 1,4-Dibromnaphthalin gelingt nur in sehr geringen Ausbeuten von ca. 10 %, ergibt aber einzig das eine gewünschte Strukturisomere mit den

Bromsubstituenten in der 3- und 6-Position. Bei der Bromierung von Phthalsäureanhydrid entstehen hingegen mehrere Strukturisomere, von denen das 3,6-Dibromphthalsäureanhydrid durch mehrmalige Rekrystallisation separiert werden muss. Für die Darstellung des 3,6-Dibromphthalsäureanhydrids wurden beide Reaktionswege getestet, schlussendlich stellte sich die Bromierung wegen der leichter in größeren Ansetzen durchführbaren Reaktion als die besser geeignete Variante heraus.

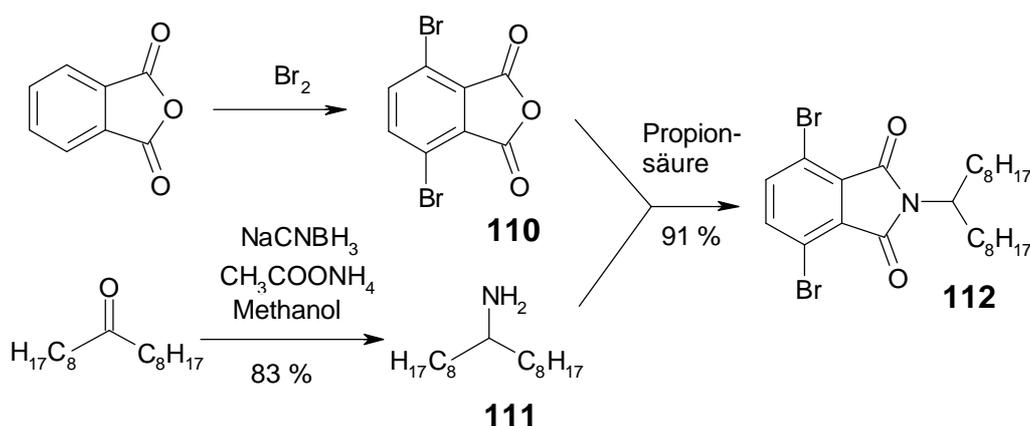


Abbildung 4.2. Syntheseweg zur Gewinnung des Monomers **112**.

Neben dem für die Polykondensation vorteilhaften elektronenarmen Charakter bietet die Phthalimidstruktur auch die Möglichkeit der Einführung von löslichkeitsfördernden Gruppen am Stickstoffatom des Phthalimids. Als löslichkeitsfördernde Gruppe eignen sich verzweigte Alkylketten, wie die von 1-Octylnonylamin (**111**), welches sich aus 9-Heptadecanon in 83 % Ausbeute darstellen ließ. Die Synthese des alkylierten Phthalimids **112** gelang dann in 91 % Ausbeute durch eine Kondensation des 3,6-Dibromphthalsäureanhydrid **110** mit **111** in Propionsäure (Abbildung 4.2).

Aus **112** und frisch sublimierten 1,4-Phenylendiamin (**113**) wurde anschließend durch eine Buchwald-Kondensation mit dem Katalysatorsystem bestehend aus $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ als Liganden und NaOt-Bu als Base das Polyanilin **114** gewonnen (Abbildung 4.3). Die Molekulargewichtsbestimmung des sehr gut in organischen Lösungsmitteln wie THF oder Dichlormethan löslichen Polymers ergab ein M_n von $7,3 \cdot 10^3$ g/mol bzw. $M_w = 1,47 \cdot 10^4$ g/mol (PS-Kalibration). Dies entspricht in etwa 15 Wiederholungseinheiten, d.h. 15 Phthalimid- und 15 Phenylendiamineinheiten. Auf Grund des Chromophors besitzt das Polymer **114** im Festkörper sowie in Lösung eine tief-rote Farbe und **114** ist zudem, anders als die Leucoemeraldin-Base von PANI, stabil gegenüber Luft.

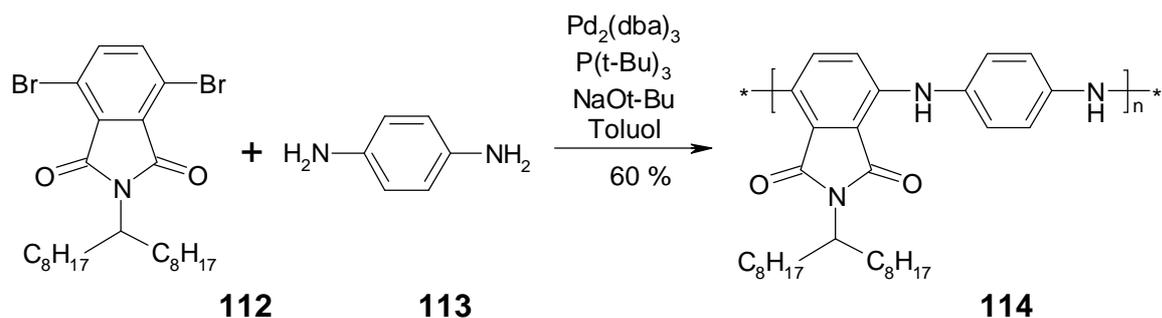


Abbildung 4.3. Pd-katalysierte Buchwald-Polykondensation zur Darstellung von 114.

Durch eine beträchtliche Bildung von zyklischen Oligomeren während der Polymerisation lag die Ausbeute des linearen Polymers nur bei 60 %. Über die Bildung von zyklischen Oligomeren bei der Synthese von Arylaminpolymeren berichteten ebenfalls Goodson und Hartwig⁵. Diese Autoren erreichten durch eine Erhöhung der Monomerkonzentrationen eine Zurückdrängung der Zyklisierungsreaktion, die gleiche Handlungsweise ergab auch bei der durchgeführten Polymerisation höhere Molekulargewichte. Die dennoch auftretenden Oligomere konnten durch eine Soxhlet-Extraktion mittels Aceton von dem Polymer getrennt werden, wodurch die Ausbeute des Polymers entsprechend niedriger ausfiel.

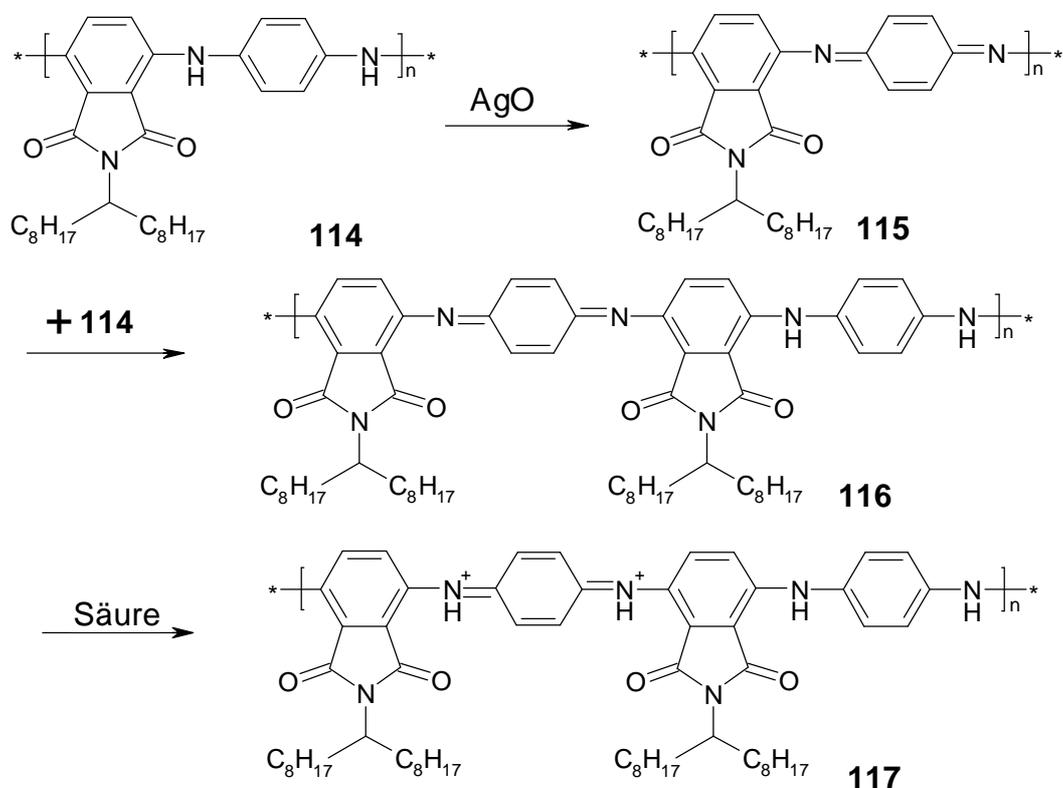


Abbildung 4.4 Syntheseweg zur Gewinnung des leitfähigen Emeraldin-Salzes 117 durch eine Oxidation von 114 mit AgO , anschließender Komproportionierung von 114 und 115 sowie Protonierung von 116.

Um die leitfähige Form des Polymers **114** zu erreichen, muss ähnlich wie bei Polyanilin die halboxidierte Emeraldin-Form dargestellt werden. Der elektronenarme Charakter auf Grund der Imidstruktur führt zwar zu einer wesentlich höheren Stabilität der Leucoemeraldin-Form **114**, erschwert aber auch die angestrebte Oxidation des Polymers. Oxidationsversuche mit Iod schlugen dementsprechend fehl, so dass ein wesentlich stärkeres Oxidationsmittel eingesetzt werden musste. Buchwald⁶ et al. beschreiben die Oxidation von Polyanilin mit Ag(II)O, welche die Pernigranilin-Form liefert. Die vollständige Oxidation von **114** erfordert im Anschluss die Komproportionierung von **114** und **115** zur Gewinnung der halboxidierten Spezies **116** (vgl. Abbildung 4.4). Dieser Darstellungsweg hätte den Vorteil, dass mit Sicherheit die halboxidierte Form **116** (Emeraldin-Form) gewonnen werden kann.

Die Oxidation von **114** mit AgO gelang in 87 % Ausbeute und lieferte, wie die IR-Spektren belegten, die vollständig oxidierte Form **115**. Aus der Pernigranilin-Base **115** wurde dann in einer Selbst-Reduktion/Oxidation (Komproportionierung) mit **114** die Emeraldin-Base **116** gewonnen. Die Komproportionierungsreaktion zur Darstellung von **116** erfolgte durch Vermengen der beiden Polymere **114** und **115** im Verhältnis 1 zu 1 in NMP und anschließendes Ausfällen des Polymers. Die erforderliche Protonierung des halboxidierten Polymers **116** zur Darstellung der leitfähigen Spezies **117** ließ sich nicht durchführen (Abbildung 4.4), auf die Gründe wird weiter unten näher eingegangen.

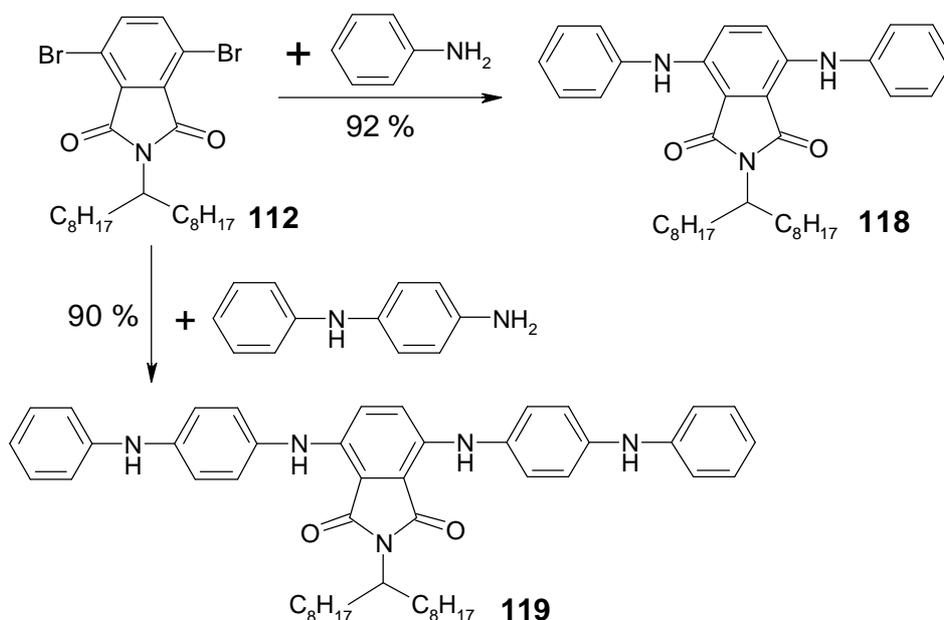


Abbildung 4.5. Synthese der Modellstruktur 119 aus 112 mittels Pd-katalysierter Buchwaldreaktion (jeweils Pd₂(dba)₃, P(*t*-Bu)₃, NaO-*t*-Bu).

Zum besseren Verständnis des Oxidationsverlaufes und zum Vergleich des optischen Verhaltens wurden zusätzlich die zwei Modellstrukturen **118** und **119** dargestellt. Die Synthese der beiden Modellstrukturen ist in Abbildung 4.5 gezeigt, wobei identische Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese des Polymers gewählt wurden. Beide Substanzen **118** und **119** konnten aus Buchwald-Kupplungen von **112** mit Anilin bzw. mit N-Phenyl-p-phenylendiamin in sehr guten Ausbeuten (**118** 92 % und **119** 90 %) gewonnen werden. Da beide Substanzen gute Löslichkeiten besitzen, konnte die Aufreinigung durch Säulenchromatographie erfolgen, welche **118** als oranges und **119** als tiefrotes Wachs lieferten.

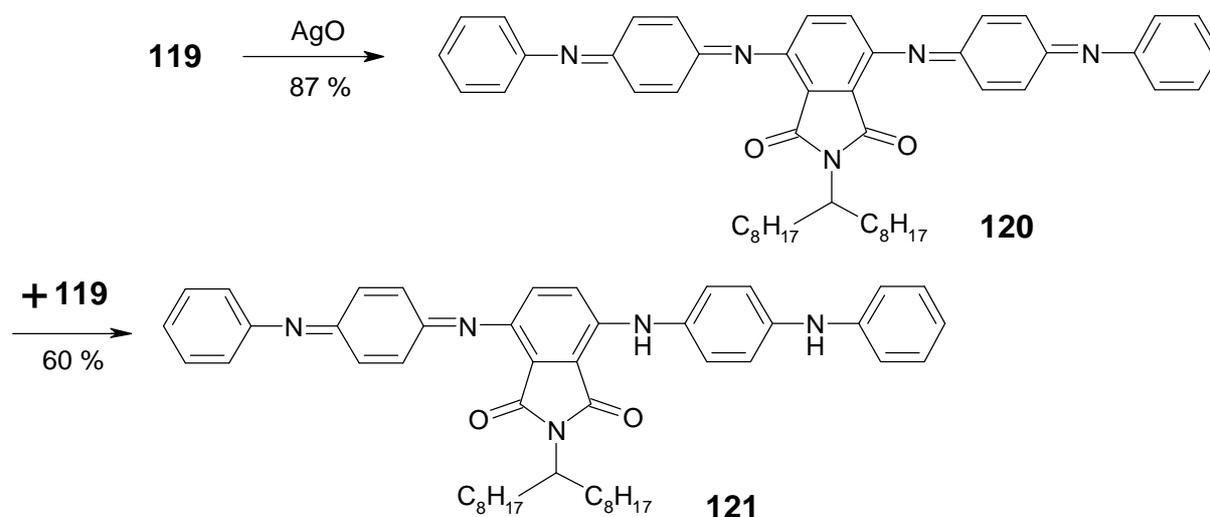


Abbildung 4.6. Oxidation und anschließende Komproportionierung zur Darstellung von Modellstruktur 121.

Analog zu der Oxidation des Polymers erfolgte die Oxidation der Modellstruktur **119**, welche in 87 % Ausbeute die vollständig oxidierte Form **120** ergab. Zur Gewinnung der halboxidierten Form wurde ebenfalls eine Komproportionierungsreaktion der reduzierten (**119**) und der oxidierten Strukturen (**120**) durchgeführt. Aus dieser Selbst-Reduktion/Oxidation konnte die halboxidierte Variante (**121**) der Modellstruktur in 60 % Ausbeute isoliert werden.

4.1.1 Strukturbestimmung von Polymer **114** und der oxidierten Derivate **115/116** im Vergleich mit den Modellstrukturen **119** - **121**

Die Modellstruktur **119** sowie die oxidierten Derivate **120** bzw. **121** wurden zur Charakterisierung der Oxidationsstufen des Polymers **114** sowie der oxidierten Varianten **115**

und **116** dargestellt. Modellsubstanz **119** konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie als die zu Leucoemeraldin analoge, d.h. vollständig reduzierte, Form identifiziert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **119** treten die NH-Protonen bei 5.77 ppm sowie 7.75 ppm auf, während im IR-Spektrum (Abbildung 4.7) deutlich die NH- und Benzolringschwingungen^{7,8} bei 1489 und 1514 cm^{-1} zu erkennen sind. Die starke Absorptionsbande bei 1678 cm^{-1} kann der Carbonylgruppe der Imidfunktion zugeordnet werden. Ein Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Polymers **114** mit den Spektren des Modellmoleküls **119** zeigt eindeutig, dass während der Polymerisation die Leucoemeraldin-Form **114** dargestellt wurde. So sind im IR-Spektrum von Polymer **114** (Abbildung 4.7) die selben charakteristischen Schwingungsbanden der NH-Beugeschwingungen (bei 1512 cm^{-1} und 1489 cm^{-1}) sowie der Carbonylschwingung (bei 1678 cm^{-1}) sichtbar, zusätzlich tritt auch eine deutlich sichtbare Bande der NH-Valenzschwingung bei 3359 cm^{-1} auf.

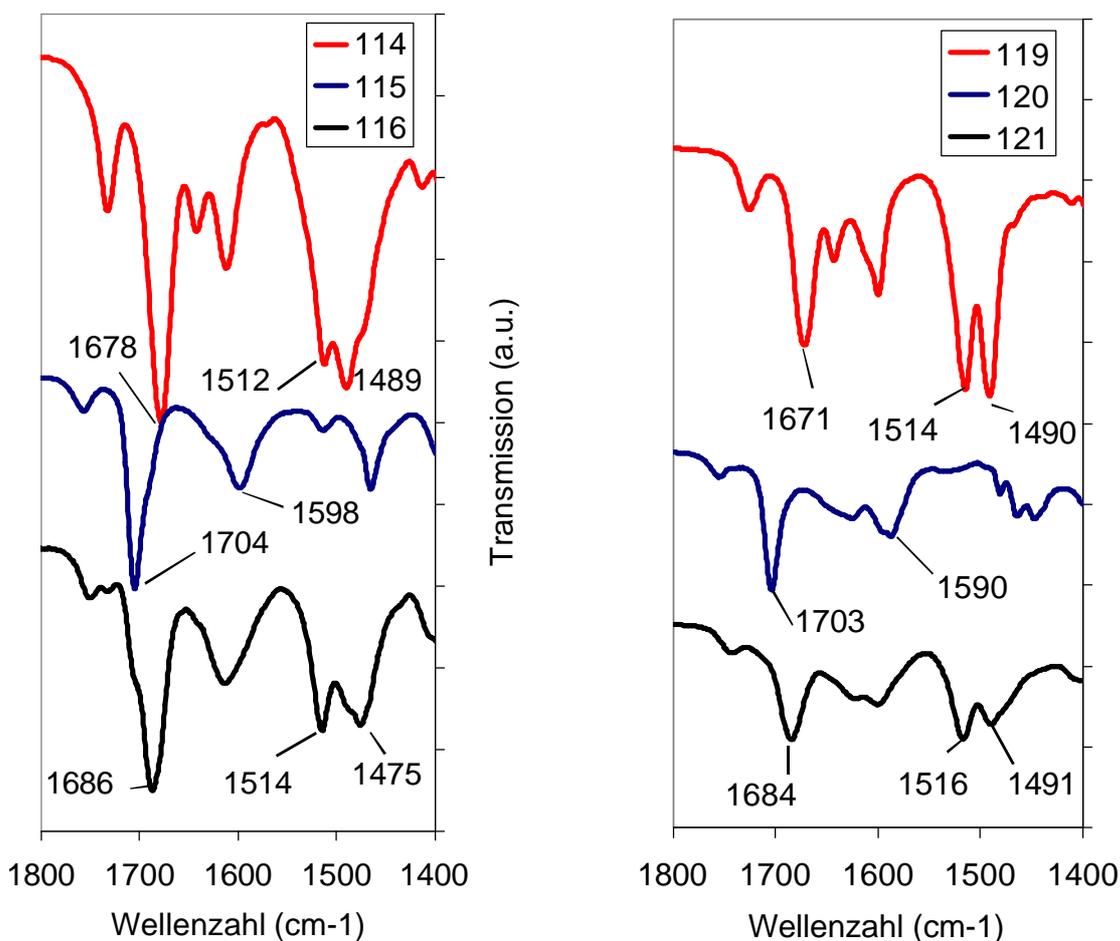


Abbildung 4.7. IR-Spektren der 3 Oxidationsstufen des Polymers (links) und der Modellstruktur (rechts).

Die Oxidation von **119** mit AgO liefert dann die vollständig oxidierte Form **120**, bei der zwei Benzolringe in der chinoiden Form vorliegen. Diese Oxidation von **119** zu **120** führt zu einer deutlichen Veränderung des IR-Spektrums, vor allem verschwinden die NH- und Benzolringsschwingungen und die Carbonylabsorption wird zu höheren Wellenzahlen verschoben (1703 cm^{-1} , Abbildung 4.7). Zusätzlich tritt eine neue Bande bei 1590 cm^{-1} auf, die in der Literatur⁸ der Streckschwingung der chinoiden Ringe⁹ zugeordnet wird. Das ^1H -NMR-Spektrum von **120** zeigt ebenfalls das Fehlen der NH-Protonen und überdies im Aromatenbereich eine Vielzahl an Signalen auf Grund der Koexistenz von Cis- und Trans-Isomeren. Ähnlich zu den Beobachtungen von MacDiarmid¹⁰ et al. an Tetraanilin (Emeraldin-Form) weist **120** ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit der gegenseitigen Umwandlung von Trans- und Cis-Isomeren auf. Diese Resultate belegen, dass **120** eindeutig in der zu Pernigranilin analogen, d.h. vollständig oxidierten, Struktur vorliegt. In **120** sind dementsprechend zwei Benzolringe zur chinoiden Form oxidiert. Ein sehr ähnliches Verhalten kann für das Polymer **115** festgestellt werden, bei dem nach der Oxidation die NH-Schwingungen verschwinden und zusätzlich eine Verschiebung der Carbonylabsorption zu höheren Wellenzahlen auftritt (1704 cm^{-1} , Abbildung 4.7). Wie bei **120** ist auch bei **115** eine Absorption der chinoiden Strukturen sichtbar (1589 cm^{-1}), was deutlich zeigt, dass sich **115** in dem gleichen Pernigranilin-Oxidationsgrad befindet wie **120**.

Die Komproportionierungsreaktion der Modellstrukturen **119** und **120** sollte die halboxidierte Modellstruktur **121** (Emeraldin-Oxidationsgrad) liefern. In der Tat belegen die IR- und ^1H -NMR-Spektren die Bildung einer definierten Substanz mit einer halboxidierten Struktur. Im IR-Spektrum von **121** sind die NH-Schwingungen bei 1516 cm^{-1} und 1491 cm^{-1} und eine einzelne Carbonylabsorption bei 1684 cm^{-1} zu erkennen. Diese Carbonylabsorption hat somit eine niedrigere Wellenzahl als die elektronenarme Struktur **120** (1703 cm^{-1}) aber eine höhere Wellenzahl als die elektronenreiche Substanz **119** (1671 cm^{-1}). Von Polymer **116** kann im IR-Spektrum ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet werden. Die Carbonylabsorption ist auf 1686 cm^{-1} verschoben und die NH-Schwingungen erscheinen bei 1514 cm^{-1} sowie 1475 cm^{-1} , wodurch **116** als ein zu Leucoemeraldin analoges Polymer identifiziert werden kann.

Durch den Vergleich der Polymere **114** bis **116** mit den Modellmolekülen **119** bis **121** konnte somit eindeutig eine Zuordnung des Oxidationsgrad der entsprechenden Polymere vorgenommen werden. Während **114** als vollständig reduziertes Polymer der Leucoemeraldin-Form von PANI entspricht, ist **115** mit dem vollständig oxidierten Rückgrad zu Pernigranilin analog. Bei **116** hingegen handelt es sich um eine zu Emeraldin vergleichbare

Substanz mit einem halboxidierten Rückgrad. Die optischen Eigenschaften der verschiedenen Oxidationsstufen des Polymers **114** im Vergleich zu den korrespondierenden Oxidationsstufen der Modellstruktur **119** zeigen ebenfalls deutliche Ähnlichkeiten, wie im folgenden Kapitel deutlich wird.

4.1.2 Veränderung der UV-VIS-Eigenschaften des Polymers **114** und der Modellstruktur **119** im Verlauf der Oxidation des Anilinrückgrades

Wie vorangehend gezeigt, kann die Leucoemeraldin-Form **114** mittels AgO zur Pernigranilin-Form **115** und durch eine Komproportionierungsreaktion zur Emeraldin-Form **116** oxidiert werden. Die Oxidation des Anilinrückgrades verändert aber nicht nur die Elektronendichte des Polymers sondern auch die Struktur des eingebauten Phthalimid-Farbstoffes. Da zur Struktur des Phthalimid-Farbstoffes auch die Stickstoffatome des Rückgrades gehören, sollte eine Veränderung der Fähigkeit dieser Stickstoffe als Elektronendonator aufzutreten auch direkt die optischen Eigenschaften des Farbstoffes beeinflussen. Dementsprechend erfolgte die Untersuchung der UV-Eigenschaften der verschiedenen Oxidationsstufen des Polymers (**114** bis **116**) und der Modellstruktur (**119** bis **121**) mittels UV/VIS-Spektroskopie in NMP (1 mg / 50 mL).

Das Polymer **114** zeigt in Lösung und im Festkörper eine tief-rote Farbe. In NMP-Lösung besitzt **114** zwei Absorptionsmaxima bei 350 nm und 510 nm (Abbildung 4.8), was einen Unterschied zu der Leucoemeraldin-Base von PANI¹¹ mit einem Maximum bei 343 nm darstellt. Diese kurzwellige Absorption wird in PANI dem π - π^* -Übergang der Benzolringe¹² zugeschrieben und ist deshalb in PANI und im Polymer **114** zu erkennen. Die langwellige Absorption von **114**, welche verantwortlich ist für die charakteristische rote Farbe, stammt somit von dem in die Polymerkette eingebauten Phthalimid-Chromophor. Die Modellsubstanz **119** zeigt ein analoges optisches Verhalten wie das Polymer **114**, so erscheint die langwellige Absorption ebenfalls bei 510 nm, wohingegen die kurzwellige Absorption in zwei Maxima bei 341 nm und 307 nm aufgespaltet und zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist (vgl. Abbildung 4.9).

Kapitel 4

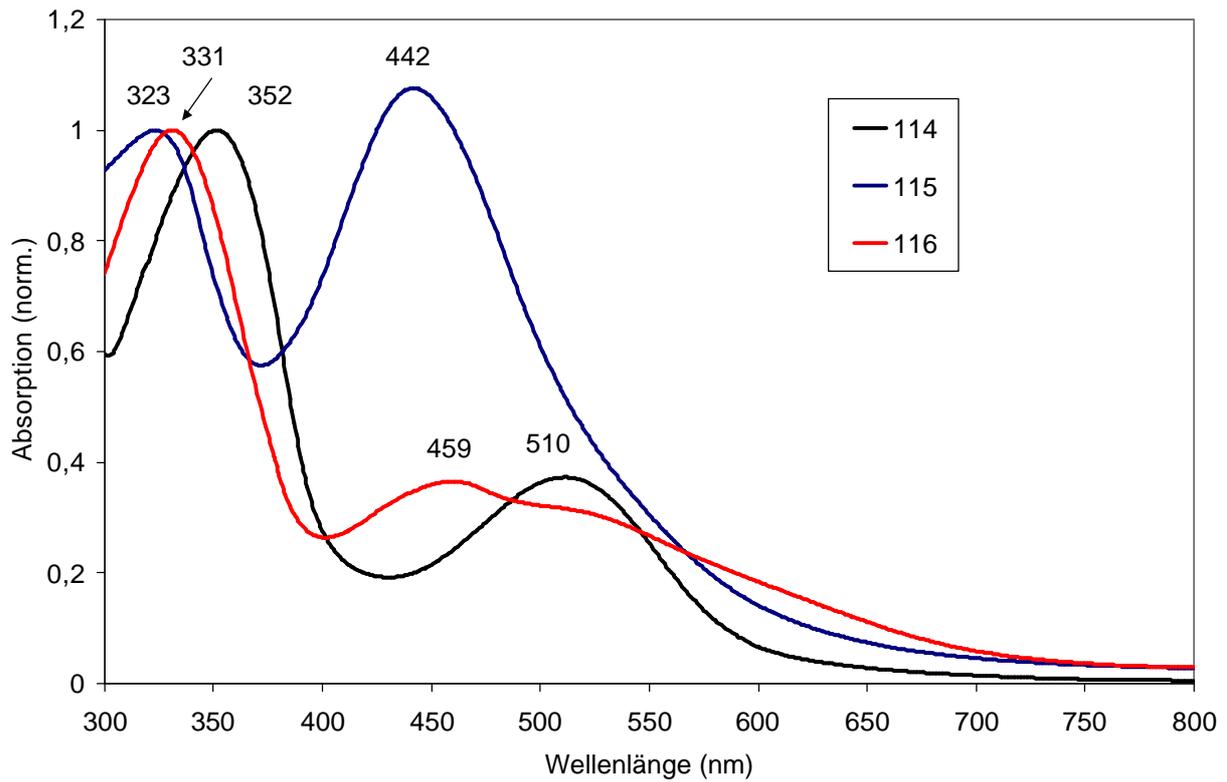


Abbildung 4.8 UV-Spektren der 3 Oxidationsstufen (114, 115 und 116) des Polymers in NMP.

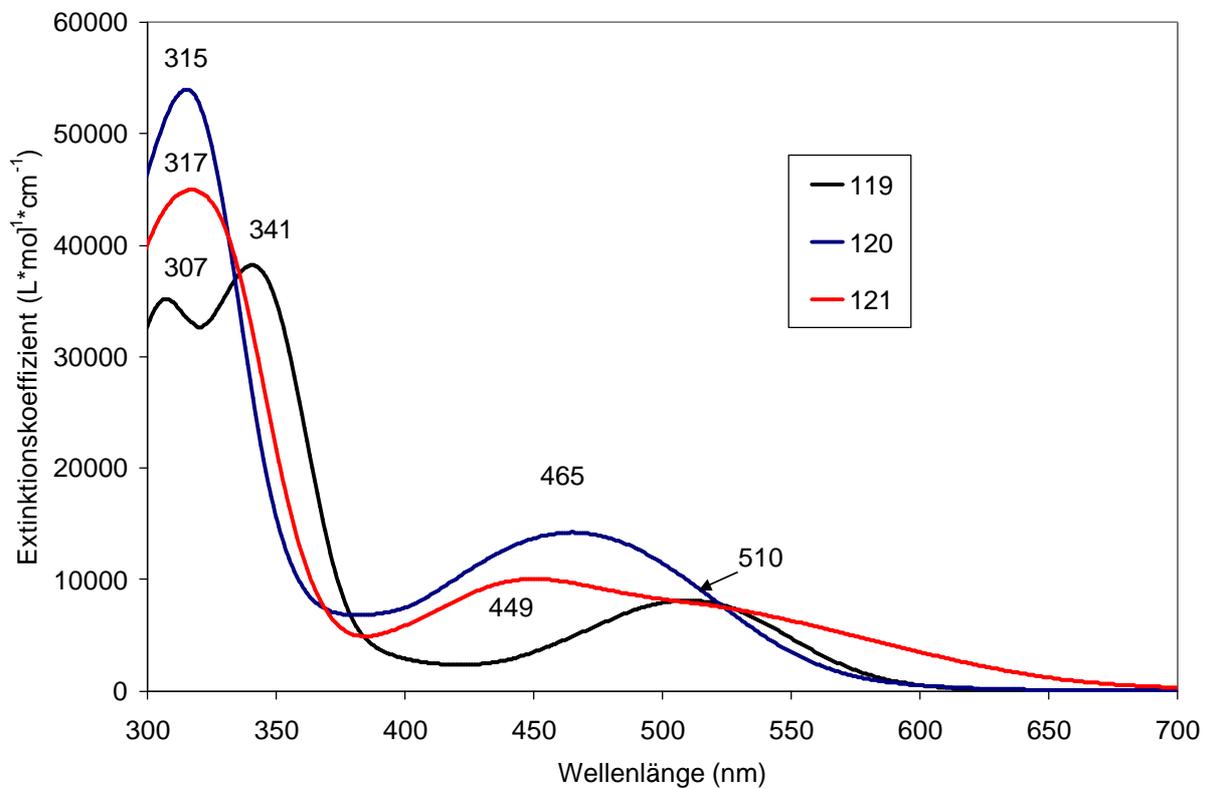


Abbildung 4.9 UV-Spektren der 3 Oxidationsstufen (119, 120 und 121) der Modellstruktur in NMP.

Durch Oxidation der Leucoemeraldin-Form **114** zur Pernigranilin-Form **115** werden die langwellige und die kurzwellige Absorptionsbande hypsochrom auf 442 nm bzw. 323 nm verschoben. Eine ähnliche hypsochrome Verschiebung der langwellige Absorptionsbande (auf 465 nm) tritt ebenfalls in Folge der Oxidation der Modellstruktur **119** zu **120** auf, wohingegen die kurzwelligen Banden von **119** durch eine einzelne Absorptionsbande bei 315 nm in **120** ersetzt werden. Diese hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande von **114** bzw. **119** im Vergleich zu **115** und **120** ist auf die wesentlich geringere Donatorfähigkeit der Stickstoffatome in den Rückgraden von **115** und **120** zurückzuführen. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich auch beim Übergang vom Phthalimidfarbstoff **I** zum Farbstoff **III** (Abbildung 4.10), bei dem die beiden Aminogruppen am Benzolring von **I** in Amidgruppen umgewandelt wurden.¹³ Die hypsochrome Veränderung der kurzwelligen Banden von **115** und **120** verglichen mit **114** und **119** entspricht hingegen dem Verhalten von PANI, wenn die Leucoemeraldin-Form (343 nm) in die Pernigranilin-Form (330 nm) oxidiert wird. Allerdings ist weder in **115** noch in **120** die für die Pernigranilin-Form von PANI typische rosa Farbe mit der Absorptionsbande¹¹ bei 530 nm zu erkennen. Dies kann auf die strukturellen Unterschiede von PANI und **115** (bzw. **120**), welches im Gegensatz zu PANI aus alternierenden Phthalimid- und Phenylendiamineinheiten besteht, zurückzuführen sein.

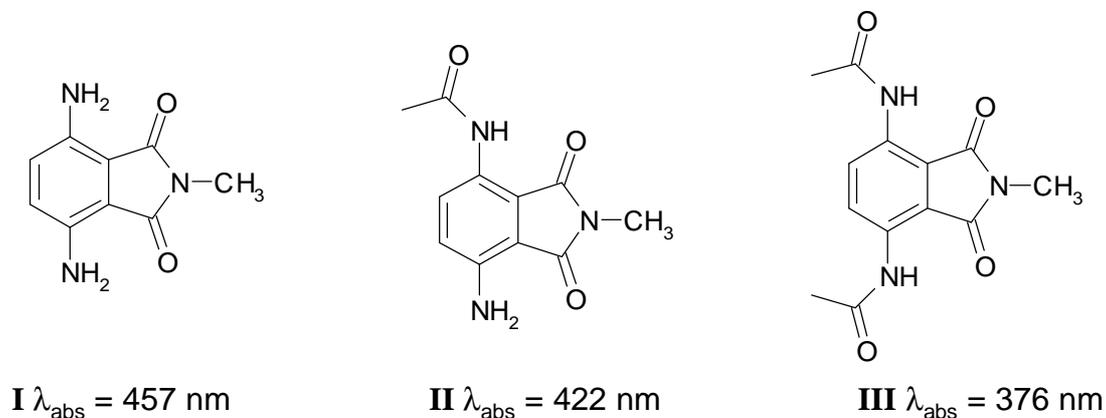


Abbildung 4.10 Veränderung des UV-Maximums von Phthalimidfarbstoffen durch sukzessive Umwandlung der Aminogruppen in Amide.

Die Leucoemeraldin-Formen **116** und **121** wurden, wie weiter oben dargestellt, durch Komproportionierung von **114** und **115** sowie **119** und **120** dargestellt. Beide Materialien (**116** und **121**) haben ähnliche Spektren mit einer Absorptionsbande bei kürzeren Wellenlängen (**116** 331 nm und **121** 317 nm) und eine sehr breite Bande bei 459 nm (**116**) und 449 nm (**121**). Die Lage des Absorptionsmaximum der Emeraldin-Form **116** (459 nm) zwischen den Maxima der Pernigraniline-Form **115** (442 nm) und der Leucoemeraldin-Form **114** (510 nm)

liegt in der unterschiedlichen Donatorfähigkeit der Stickstoffatome des Rückgrades in den drei verschiedenen Oxidationsstufen begründet. Die Stickstoffatome in **116** haben eine geringere Donatorfähigkeit als in **114**, was zu einer hypsochromen Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande führt. Im Gegensatz dazu hat **116** ein wesentlich elektronenreicheres Rückgrad als **115**, was in einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande resultiert. Die gleiche Veränderung im Absorptionsverhalten kann auch für die Phthalimidfarbstoffe **I** bis **III** in Abbildung 4.10 festgestellt werden.¹³ Die Phthalimidfarbstoffe **I** bis **III** zeigen ebenfalls eine graduelle Verschiebung der Absorptionsbande zu kürzeren Wellenlängen, wenn die beiden Aminogruppen am Benzolring in Amidgruppen umgewandelt werden.

Aus den UV-Spektren ist, wie zu erwarten war, eine deutliche Veränderung des optischen Eigenschaften des Polymers **114** in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad des Polymerrückgrads ersichtlich. Die verschiedenen Oxidationsstufen des Polyanilinrückgrads haben eine direkte Veränderung des zusätzlichen Phthalimidchromophors zur Folge, da die Oxidation des Rückgrades zu einer unterschiedlich Donatorfähigkeit der Stickstoffe führt. Aus dieser Strukturveränderung des Rückgrades resultiert somit unmittelbar eine Veränderung des Chromophors und seiner optischen Eigenschaften.

4.1.3 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von **114**

Die elektrochemischen Eigenschaften des Polymers **114** wurden durch CV-Messungen eines auf eine Platinelektrode aufgetropften Films bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz gegen eine Ag/Ag^+ -Referenzelektrode mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec.

Wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist, zeigt Polymer **114** zwei reversible Oxidationsstufen bei 0,79 V und 1,1 V. Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem der Leucoemeraldin-Base von PANI, welche ebenfalls zwei reversible Oxidationsstufen besitzt (0,2 V und 0,8 V vs. SCE, saure Lösung)¹⁴. Im Gegensatz zu PANI sind die Oxidationsstufen merklich zu höheren positiven Potentialen verschoben, was auf die Anwesenheit der Phthalimidfunktion an jedem zweiten Phenylring zurückzuführen ist. Diese elektronenarme Imidstruktur hat einen starken elektronenziehenden Effekt auf das Rückgrad von **114**, wodurch das Polymer wesentlich stabiler gegenüber der Oxidation wird. Das Auftreten einer Reduktionsstufe in der Reduktionskurve ist ebenfalls bedingt durch die Phthalimidstruktur.

Die Reduktion dieser Phthalimidgruppe erfolgt bei 1,68 V und ist ebenfalls vollständig reversibel.

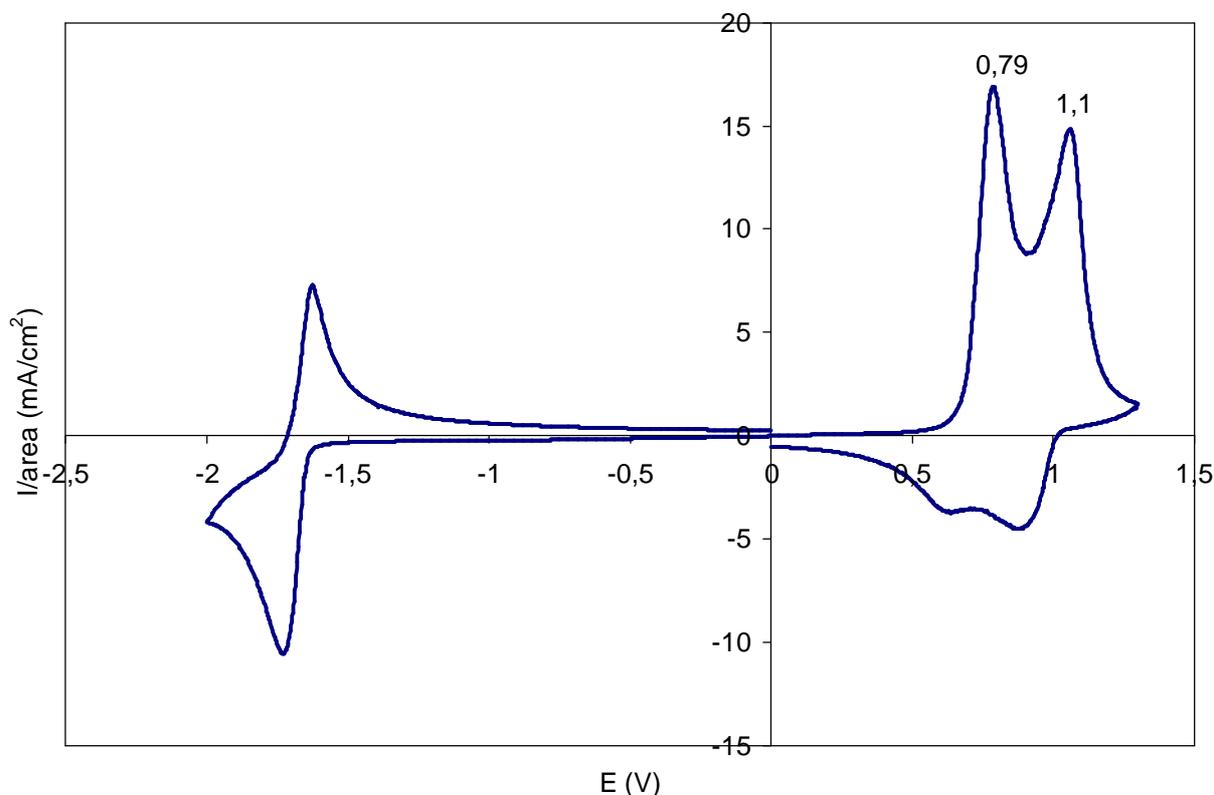


Abbildung 4.11. Cyclovoltammogramm eines Films von Polymer 114 in Acetonitril und Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz.

Wie in den vorherigen Kapiteln erwähnt, lassen sich aus dem Potential des Beginns der ersten Oxidationsstufe E'_{ox} sowie des Beginns der Reduktionsstufe E'_{red} das Ionisierungspotential I_p und die Elektronenaffinität E_a berechnen.¹⁵ Mittels der empirischen Gleichung $I_p = (E'_{\text{ox}} + 4,4) \text{ eV}$ sowie $I_p = (E'_{\text{red}} + 4,4) \text{ eV}$ ergibt sich aus dem gemessenen $E'_{\text{ox}} = 0,7 \text{ V}$ ein Ionisierungspotential von 5,1 eV und aus $E'_{\text{red}} = -1,57 \text{ V}$ eine Elektronenaffinität von 2,8 eV. Die elektrochemisch bestimmte Bandlücke beträgt demzufolge 2,3 eV, was in etwa identisch mit der aus dem UV-Spektrum bestimmten Bandlücke von 2,1 – 2,2 eV ist.

Entsprechend den Erwartungen ist das Polymer **114** wesentlich elektronenärmer als das entsprechende Homopolymer PANI in der LB-Form. Dies ist eine direkte Folge des Einbaus von elektronenarmen Phthalimidfunktionen in das PANI-Rückgrad. Die Phthalimidfunktionen ermöglichen zudem eine einfache Reduktion des Polymers **114**, was für eine Polyanilin in der Leucoemeraldin-Form einen ungewöhnlichen Befund darstellt. Das

Auftreten von zwei reversiblen Oxidationsstufen bestätigt darüber hinaus die erfolgte Darstellung der zwei Polymere **115** und **116**, welche die beiden unterschiedliche Oxidationsstufen darstellen. Das Polymer **116** sollte dabei der Emeraldin-Base von PANI entsprechen, und folglich könnte durch eine Protonierung dieser Base ein elektrisch leitfähiges Polymer gewonnen werden. Aber wie bereits weiter oben erwähnt gelang die Protonierung an **116** nicht. Auf die möglichen Ursachen und Lösungen diese Problems wird in den nachfolgenden Abschnitten eingegangen.

4.1.4 Protonierung der Emeraldin-Base **116** zur Darstellung des leitfähigen Polymers **117**

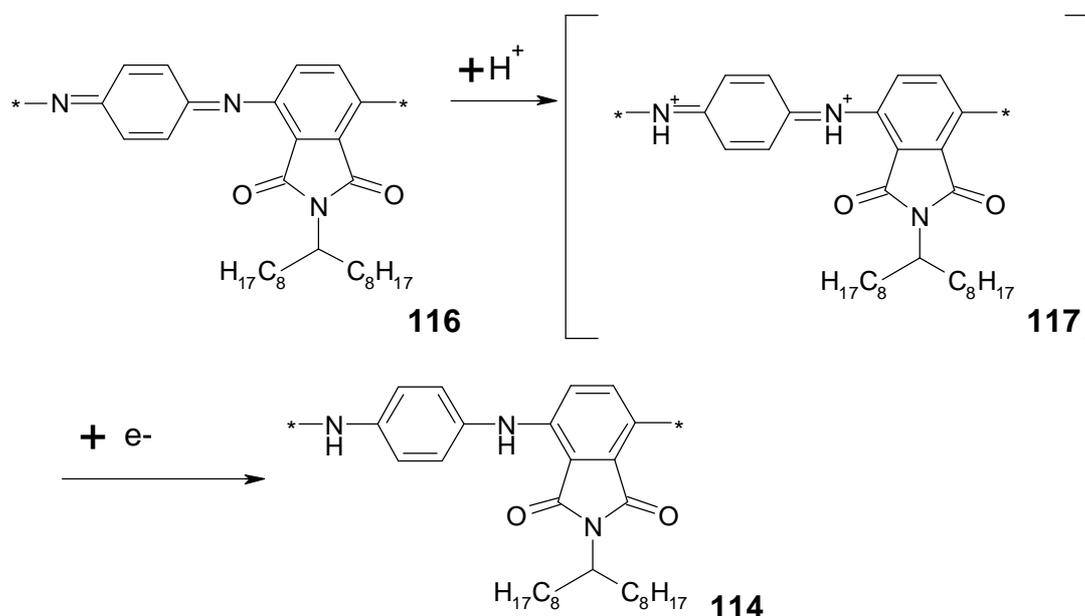


Abbildung 4.12. Mögliche Redoxreaktion im Verlauf der Protonierung von **114**.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist das Emeraldin-Salz, welches durch die Protonierung der Emeraldin-Base erhalten wird, die leitfähige Form von PANI. Die Gewinnung einer leitfähigen Form des dargestellten neuen Polyanilinderivats **114** erforderte folglich die Protonierung der Emeraldin-Base **116**. Mehrere Versuche wurden unternommen, um durch eine Protonierung mit Säuren wie z.B. p-Dodecylbenzolsulfonsäure aus **116** das Emeraldin-Salz **117** zu erhalten, alle Versuche scheiterten jedoch (Abbildung 4.12). Anstelle des erwarteten Emeraldin-Salzes konnte nur die Leucoemeraldin-Base **114** isoliert werden, d.h. während der Protonierung erfolgte eine Reduktion des Polymers **116**. Eine mögliche Ursache

könnte in dem verwendeten Oxidationsmittel AgO bzw. dessen reduzierten Produkten wie z.B. Silber liegen, welche zusammen mit dem Polymer nach der Oxidation ausgefällt wurden. Die Umsetzung mit einer Säure zur Protonierung bzw. Dotierung resultiert dann, auf Grund von redoxaktiven Silberspuren, in einer Reduktion des protonierten Polymers **117**. Weder Umfällung noch eine Soxhlet-Extraktion des Polymers mit Toluol ergab eine Verbesserung bei der Dotierungsreaktion, wahrscheinlich wird das sehr fein verteilte Silber mit durch den Filter gewaschen.

Da sich die für die Gewinnung des leitfähigen Polymers notwendige Dotierung nicht durchführen lies, wurde eine gezielte Veränderung des Struktur und somit der elektronischen Eigenschaften von **114** vorgenommen. Das Polymer **114** musste auf Grund des elektronenarmen Charakters mit dem sehr starken Oxidationsmittel AgO oxidiert werden, dessen Reaktionsprodukte dann die Dotierung des halboxidierten Polymers **116** verhinderten. Aus diesem Grund wurde versucht, gezielt die elektrischen Eigenschaften zu verändern.

4.1.5 Anpassung der elektronischen Eigenschaften

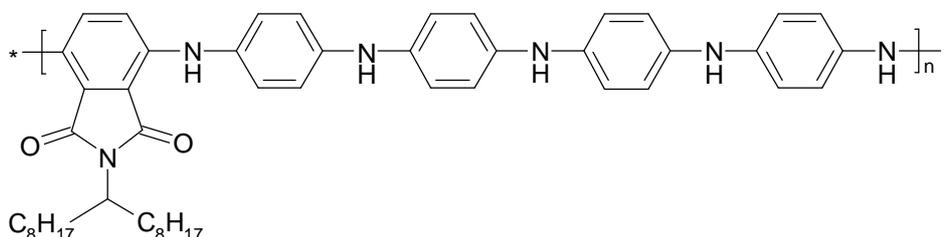


Abbildung 4.13. Polymer **122**.

Die Veränderung der Kombination aus Farbstoff und Polyanilin musste, um schwächere und leichter zu entfernende Oxidationsmitteln einsetzen zu können, hinsichtlich einer Erhöhung der Elektronendichte im Polymer erfolgen. Einen elektronenreicheren Charakter des Polymers aus Farbstoff und Polyanilin lässt sich durch die Erhöhung des Anilinateils und somit eine Verringerung der Anzahl an elektronenarmen Phthalimidgruppen erreichen (Abbildung 4.13). Längere Polyanilinbereiche auf dem Polymer **122** würden zudem eine bessere Delokalisation des Radikalkations der leitfähigen Spezies und somit eine erhöhte Stabilität der Spezies ermöglichen. Eine mögliche Ursache des Scheiterns der Dotierung könnte auch in einer fehlenden Delokalisation des Radikalkations infolge der Phthalimid-Funktionen liegen, weshalb eine räumliche Trennung der Phthalimidgruppen ebenfalls von

Vorteil wäre. Mehrere Autoren zeigten an Anilinoligomeren^{12,16} bzw. an Copolymeren mit Anilinoligomereinheiten¹⁷ durch Leitfähigkeiten bis $\sim 1 \text{ Scm}^{-1}$, dass für eine Delokalisation des Radikalkations und somit für ähnliche Eigenschaften wie PANI nur wenige Anilinwiederholungseinheiten notwendig sind.

Die Darstellung eines zu **114** analogen Polymers mit längeren Polyanilinbereichen erfordert in der Buchwald-Polykondensation die Verwendung von definierten Polyanilinoligomeren anstelle von p-Phenylendiamin (**113**). Da aber bereits p-Phenylendiamin keine hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff zeigt, würde die Darstellung von definierten Polyanilinoligomeren synthetisch kompliziert ausfallen. Buchwald⁶ et al. stellten in 1998 mehrere Anilinoligomere mit verschiedenen Längen durch wiederholte Kupplungs-, Schutzungs- und Entschützungs-schritte dar. Diese Darstellung von Oligoanilinen erschien aber auf Grund der langen Synthese wenig praktikabel für die Gewinnung des Polymers **122**. Dies bedeutete, dass das Phthalimid **112** durch ein anderes Monomer mit einem längeren Rückgrad ersetzt werden musste (Abbildung 4.14). Als geeignetes Synthon erwies sich Modellstruktur **118**, welche elektronenarm ist und über eine Anilinoligomerkette verfügt.

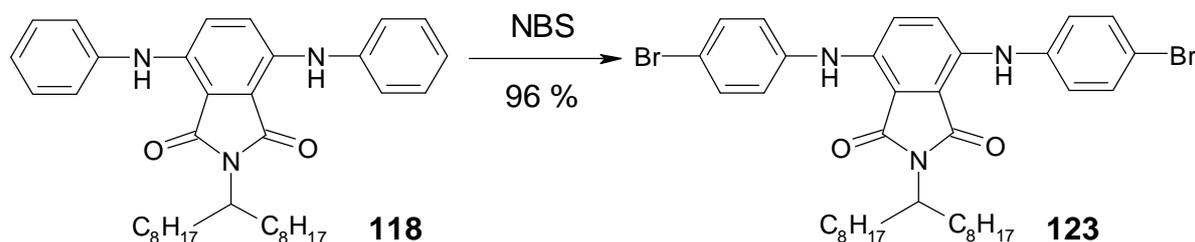


Abbildung 4.14. Bromierung von 118 mit NBS in Chloroform.

Zur Darstellung eines Monomers erfolgte die Bromierung von **118** mit NBS, welche in 96 % Ausbeute das endständig bromierte Monomer **123** ergab. Das zweite Monomer **124** konnte aus dem kommerziell erhältlichen Sulfat-Salz durch Neutralisation, Extraktion und anschließende Sublimation gewonnen werden.

Im Anschluss wurde **123** in einer Buchwald-Polykondensation zusammen mit **124** umgesetzt (Abbildung 4.15). Die Reaktionsbedingungen¹⁸ der gleich im Anschluss an die Sublimation durchgeführten Polymerisation wurden zu denen der Darstellung von **114** leicht abgewandelt, wodurch das Polymer **122** in 86 % Ausbeute gewonnen werden konnte. Das rot-schwarze Polymer **122** weist in Analogie zu PANI nur eine sehr geringe Löslichkeit auf, die entsprechend an dem löslichen Anteil von **122** durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC zeigte ein M_n von $1 \cdot 10^4$ g/mol und $M_w = 1,54 \cdot 10^4$ g/mol. Dieses

Molekulargewicht entspricht etwa 13 Wiederholungseinheiten, wobei 13 Phthalimideinheiten und 52 Anilineinheiten vorliegen sollten.

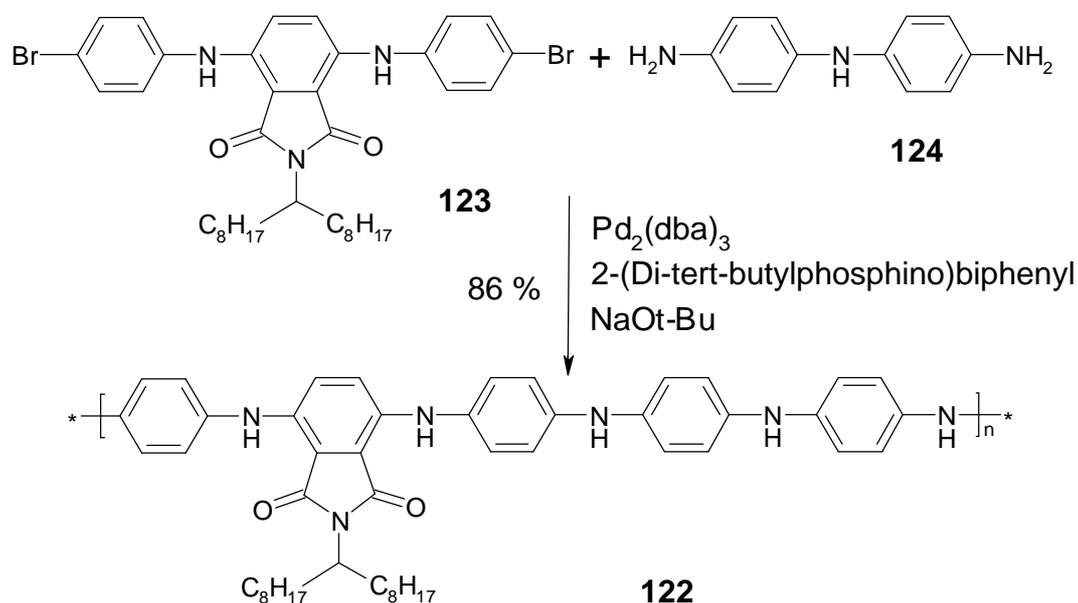


Abbildung 4.15. Buchwald-Polykondensation zur Darstellung von Polymer 122.

Für die anschließende Oxidation wurde als Oxidationsmittel $(NOPF_6)^{19}$ gewählt, das zudem als Nebenprodukt der Oxidation nur das gasförmige NO entwickelt. Formal entsteht als weiteres Nebenprodukt auch HPF_6 , welches aber anscheinend keine dotierende Wirkung auf das Polymer **125** hat und bei der Aufarbeitung möglicherweise ausgewaschen wurde. Wie Ray¹⁹ et al. berichteten, wird bei einem Zusatz von 2 Äquivalenten $NOPF_6$ pro Wiederholungseinheit bei PANI aus der LB-Form die halboxidierte EB-Form gebildet. Die gleiche Reaktion ergab die halboxidierte Form **125** (Abbildung 4.17), welche als fast unlöslicher schwarzer Feststoff isoliert werden konnte. Ähnlich wie bei den Polymeren **114** und **116** zeigen auch die IR-Spektren von **122** und **125** deutliche Unterschiede zwischen den beiden Oxidationsstufen (Abbildung 4.16). In Übereinstimmung mit Polymer **114** und **116** erfolgt bei der Oxidation der LB (**122**) zur EB (**125**) eine Verschiebung der Carbonylabsorption von 1674 cm^{-1} auf 1684 cm^{-1} . Neben der Veränderung der Absorptionsbande bei 1506 cm^{-1} , welche auf die NH-Beugeschwingung bzw. auf die Stretch-Schwingung der Phenylringe zurückzuführen ist, tritt im Spektrum der halboxidierten Form noch eine zusätzliche Bande bei 1593 cm^{-1} auf. Diese Bande wird in EB von PANI als die Stretch-Schwingung der chinoiden Benzolringe⁸ gedeutet und ist folglich auch in **125** wiederzufinden.

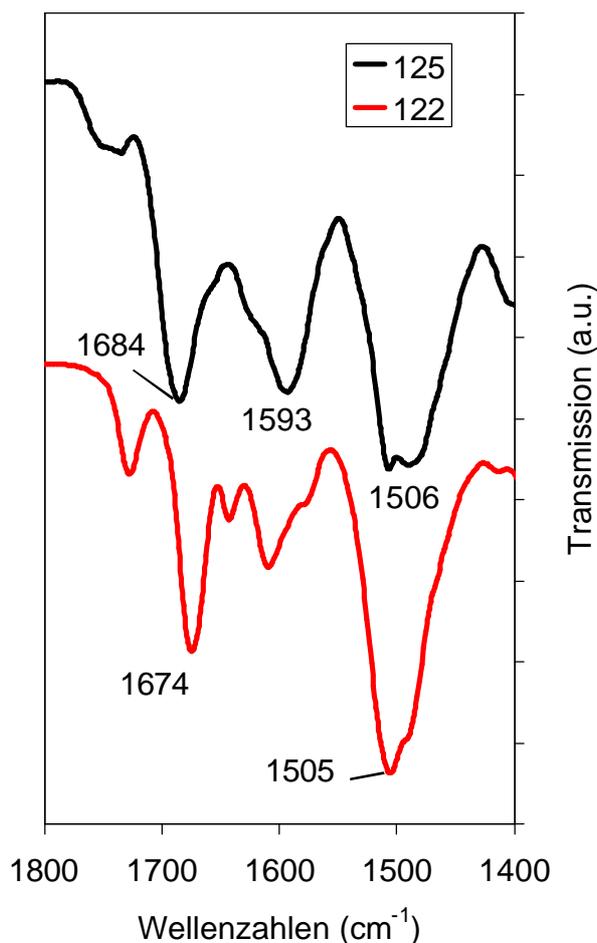


Abbildung 4.16. IR-Spektren von 122 und 125 in KBr-Presslingen.

Zur Dotierung wurde das halboxidierte Polymer **125** mit einem Überschuss p-Dodecylbenzolsulfonsäure mit einem Mörser innig vermischt und anschließend die löslichen Anteile mit Toluol extrahiert.²⁰ Dazu wurde das Polymer-Sulfonsäure-Gemisch mit Toluol versetzt und in einem Ultraschallbad für 1 h behandelt. Durch eine Filtration erfolgte dann die Abtrennung der unlöslichen Anteile von der grünen Lösung und durch eine Destillation des Lösemittels Toluol die Isolierung des dotierten Polymers **126**.

Das dotierte Polymer **126** weist genauso wie das Emeraldinsalz von PANI eine grüne Farbe auf, ist aber auf Grund des hohen Anteils an p-Dodecylbenzolsulfonsäure von öligere Konsistenz. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurde das Polymer **126** zwischen zwei Elektroden mit bekanntem Abstand aufgebracht und die Stromstärke bei unterschiedlichen Frequenzen des angelegtem Feld vermessen. Die Leitfähigkeitsmessung von **126** ergab einen halbleitenden Charakter des Polymers mit einer Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ S/cm (20 °C).

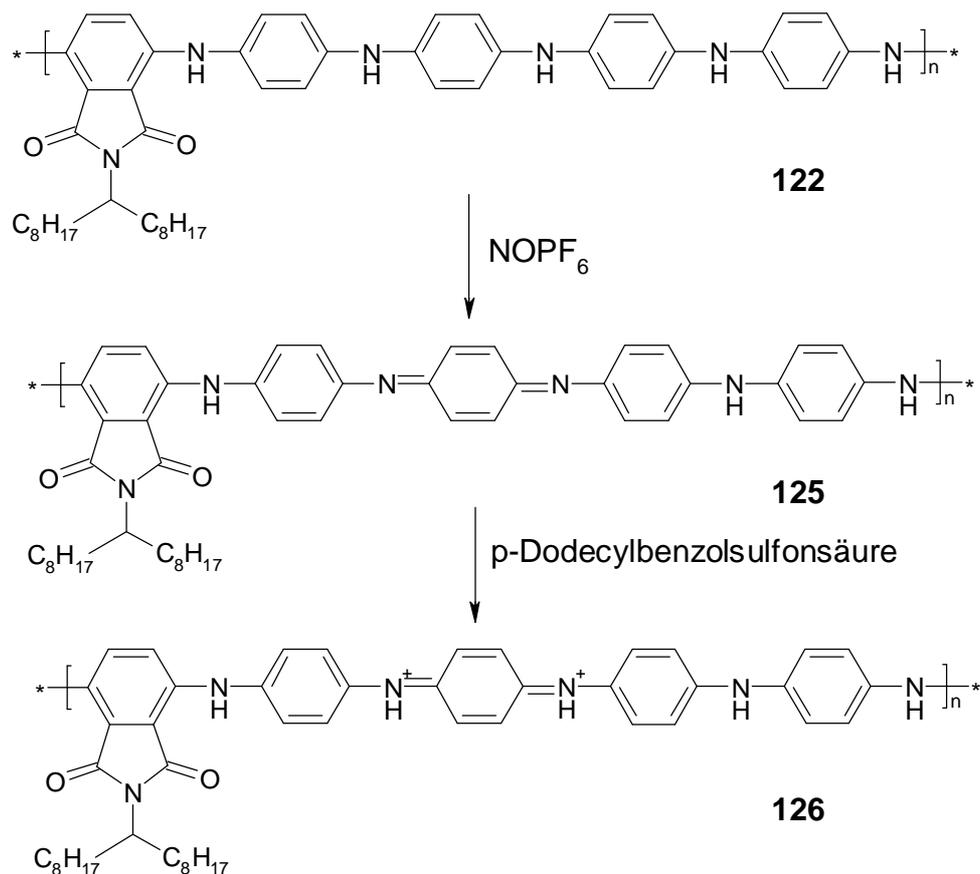


Abbildung 4.17. Oxidation von 122 mit NOPF₆ und anschließende Dotierung von 125 mit p-Dodecylbenzolsulfonsäure.

In welchem Maße die Veränderung des Oxidationsgrades und die Protonierung Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der Polymere haben, wird im nachfolgenden Kapitel untersucht.

4.1.6 Untersuchungen der optischen Eigenschaften von 122, 125 und 126

Die UV/VIS-Spektroskopie der Polymere **122** und **125** wurde in NMP (1 mg / 50 mL) durchgeführt, während die von **126** in Toluol erfolgte. Das Polymer **122** zeigt ähnlich zu dem von **114** in Lösung eine rötliche Farbe mit zwei Absorptionsmaxima (Abbildung 4.18), eines bei 352 nm und das zweite bei 529 nm, welches auf den zusätzlichen Phthalimidchromophor zurückzuführen ist. Anders als bei **114** erweist sich diese rote Farbe in Lösung als nicht stabil, sondern nach einigen Stunden verfärbt sich die Lösung violett. Das Polymer **122** wird auf Grund der elektronenreichen Anilinabschnitte vom Luftsauerstoff oxidiert, was zu einer

hypsochromen Verschiebung beider Absorptionsmaxima auf 504 nm bzw. 344 nm in **125** führt. Ein Vergleich der Spektren von **122** / **125** zu **114** bzw. **116** lässt eine Verringerung der Intensität der langwelligen Absorption und eine bathochrome Verschiebung der Maxima in **122** / **125** erkennen. Beide Effekte können auf die Verringerung des Phthalimidanteils zurückgeführt werden, wodurch der Einfluss des Phthalimids auf die elektronische Struktur des Polyanilinrückgrades reduziert und gleichzeitig die Donatorfähigkeiten der Amine aus der Hauptkette erhöht wird. Trotz des geringeren Anteils an Phthalimid ist die für die Emeraldin-Base von PANI typische Charge-Transfer-Bande^{12,21} bei 634 nm auch im Spektrum von **125** nicht als einzeln identifizierbare Bande zu erkennen.

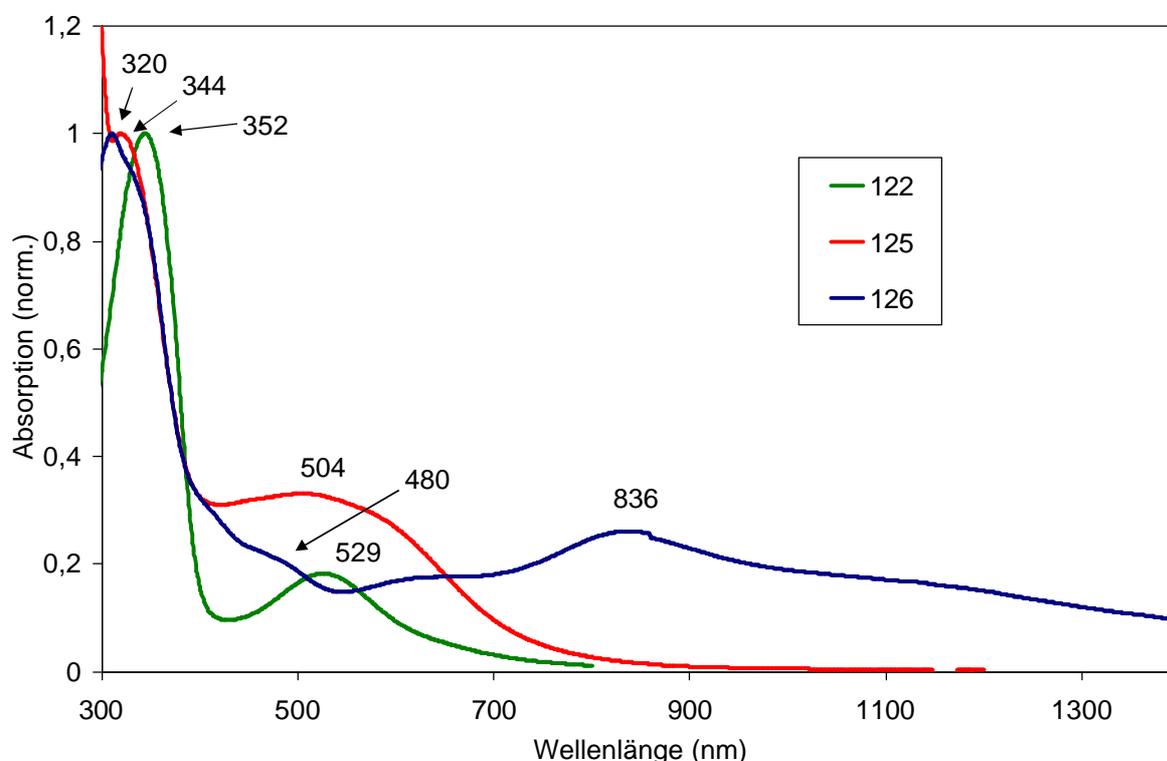


Abbildung 4.18 UV-Spektren von 122 und 125 in NMP sowie von 126 in Toluol.

Die Dotierung von **125** mit p-Dodecylphenylsulfonsäure verursacht dann eine deutliche Veränderung des UV/VIS-Spektrums. In Abbildung 4.18 erkennt man, dass die grüne Lösung von **126** über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1400 nm Licht absorbiert. Die UV-Maxima von **126** befinden sich nun bei 320 nm sowie 836 nm, während bei 480 nm sowie 650 nm zusätzliche Schultern zu erkennen sind. Dieses Absorptionsverhalten entspricht in etwa dem des Emeraldin-Salzes²² von PANI, welches

ebenfalls eine grüne Farbe und eine über den ganzen Wellenlängenbereich von 300 bis 1400 nm reichende Absorption zeigt.

Genauso wie bei der Oxidation von Polymer **114** zeigen auch die UV-Spektren von **122** und **125** eine ausgeprägte Veränderung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Oxidationsgrades des Polyanilinrückgrades. Jegliche Veränderung des Oxidationsgrads und damit in der elektronischen Struktur des Rückgrads hat einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften des Phthalimidfarbstoffes, was zu einem unterschiedlichen optischen Verhalten jeder Oxidationsstufe führt.

4.1.7 PL-Eigenschaften der Polymere 114 und 122

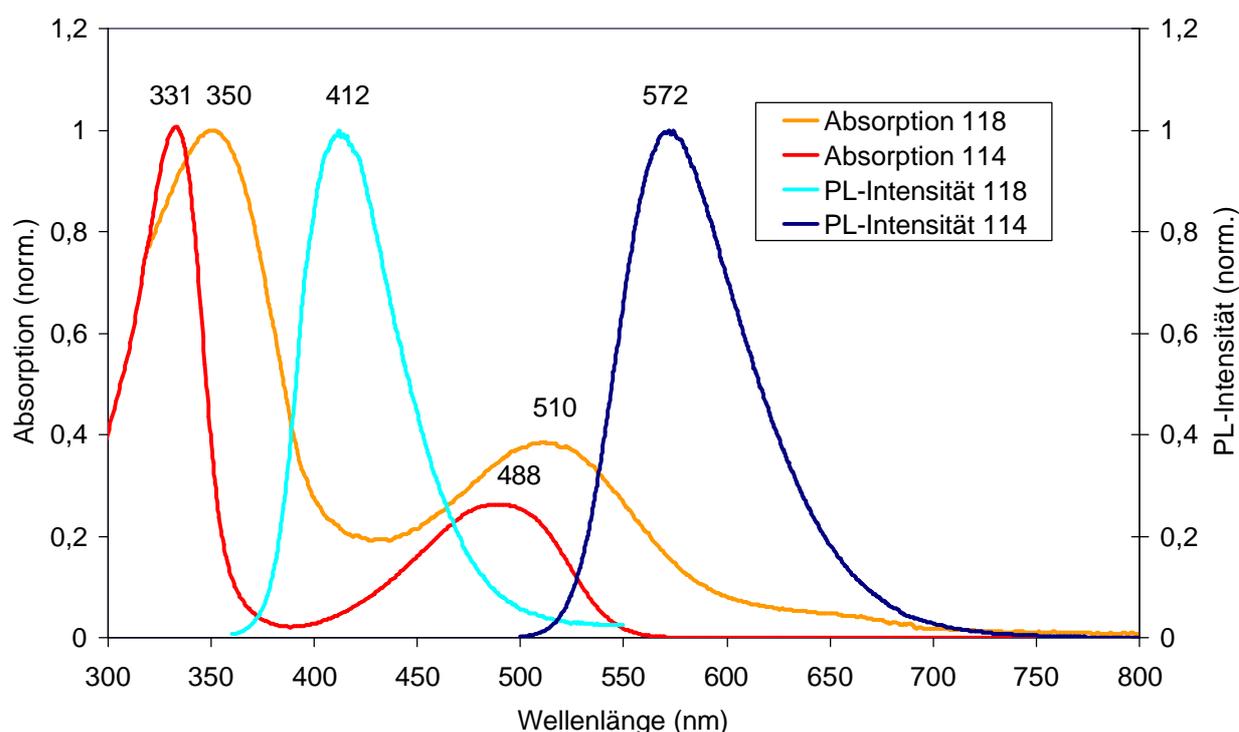


Abbildung 4.19 UV- und PL-Spektren von **114** und **118** in THF. Die Anregungswellenlängen sind 350 nm für **114** und 487 nm für **118**.

Der Phthalimidfarbstoff wurde aber nicht nur als eine optische Markierung des Oxidationsgrads der Polyanilinkette in die Polymere **114** und **122** eingeführt, sondern auch zur Verbesserung der PL-Eigenschaften von PANI. Aus diesem Grund erfolgte auch die Untersuchung des PL-Verhalten der Polymere **114** und **122** sowie der oxidierten Derivate mittels PL-Spektroskopie in Lösung (jeweils 1 mg Polymer in 50 mL NMP).

Entgegen den Erwartungen ist jedoch die PL des Phthalimidfarbstoffes in den Leucoemeraldin-Formen **114**, **119** und **122** vollständig gelöscht und alle drei Substanzen zeigen nicht die für 3,6-Diaminophthalimide typische orange Fluoreszenz¹³. Als Beispiel ist in Abbildung 4.19 das PL-Spektrum von **114** im Vergleich zu dem Spektrum der Modellsubstanz **118** abgebildet. Während **118** (1 mg / 50 mL THF) eine intensive orange Fluoreszenz mit dem Maximum bei 574 nm aufweist, besitzt **114** nur eine für das menschliche Auge zu schwache blaue PL-Emission mit dem Maximum bei 412 nm (PL-Maxima für **122** 393 nm und für **119** 402 nm). Dieses genau zwischen den beiden Absorptionsbanden erscheinende Fluoreszenzmaximum von **114** kann auf das Polyanilinrückgrad zurückgeführt werden. Die Leucoemeraldin-Base von PANI hat ebenfalls eine schwache blaue Fluoreszenz mit dem Maximum bei 408 nm, welche von den reduzierten Benzol-Amin-Einheiten stammt.²³⁻²⁵ Diese blaue Fluoreszenz wird aber in der Emeraldin-Form von PANI zum größten Teil durch die chinoiden Benzolringe gelöscht²³, was ebenfalls für die Polymere **115** und **119** beobachtet werden kann.

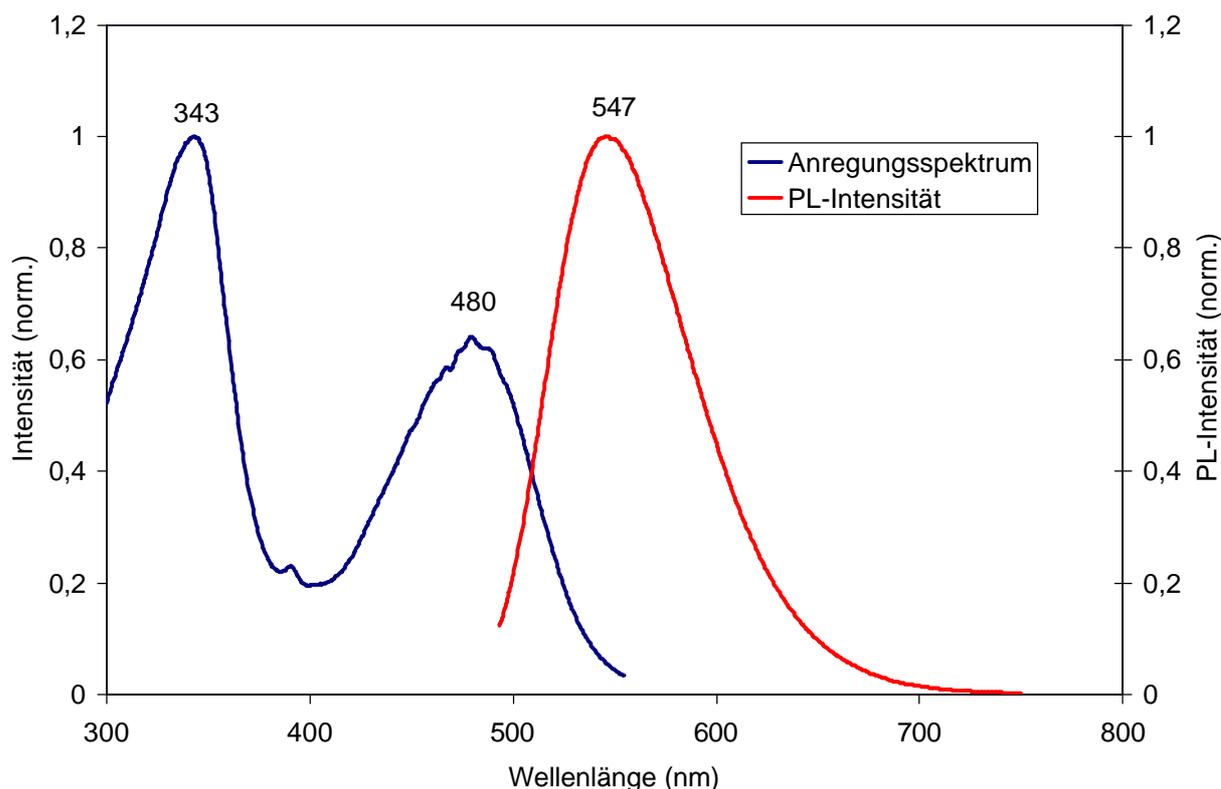


Abbildung 4.20 Anregungs- und PL-Spektrum von **126** in Toluol ($I_{\text{exc}}(\text{PL}) = 480 \text{ nm}$, $I_{\text{m}}(\text{Exc}) = 570 \text{ nm}$)

Im Gegensatz zu dem PL-Verhalten von **114** und **122** sowie dem der oxidierten Derivate **115** und **125** zeigt das protonierte Polymer **126** in Toluol-Lösung eine deutliche

gelbe Fluoreszenz (Abbildung 4.20). Unter Anregung mit Licht der Wellenlänge 480 nm weist **126** eine PL-Emission mit einem Maximum bei 547 nm auf. Das Anregungsspektrum dieser gelben PL-Emission hat zwei Maxima, das eine befindet sich bei 480 nm und das andere bei 343 nm. Die offenkundige Ähnlichkeit des Anregungsspektrums von **126** und des Absorptionsspektrums von **118** deutet darauf hin, dass die gelbe Emission von **126** auf den eingebauten Phthalimidfarbstoff zurückzuführen ist.

Der Einbau eines Phthalimidchromophors in das Rückgrad von Polyanilin ermöglicht es somit ein Polymer zu erhalten, das eine elektrische Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ S/cm und in der gleichen leitfähigen Form auch eine intensive gelbe Fluoreszenz besitzt. Dieses Verhalten unterscheidet sich wesentlich von den Eigenschaften des leitfähigen Emeraldin-Salz von PANI und kann eindeutig dem in **126** eingebauten Phthalimidgruppen zugeordnet werden. Wie bereits erwähnt, zeigt das Emeraldin-Salz von PANI abhängig von den Synthesebedingungen keine oder nur eine schwache blau-grüne Emission.²³ Dieses Verhalten macht PANI für den Einsatz in OLED als Emittermaterial ungeeignet, weshalb PANI vor allem als elektrischer Leiter bzw. Elektrodenmaterial²⁶ Verwendung in elektronischen Bauteilen findet. Die Einführung des Phthalimidfarbstoffes in die Polyanilinkette bietet folglich die Möglichkeit Leitfähigkeit und Emittereigenschaften in einem Polymer zu kombinieren und somit die Fluoreszenzeigenschaften des Emeraldin-Salzes von PANI zu verbessern.

4.1.8 Bildung eines Makrozyklus bei der Synthese von Polymer 114

Die Polymerisation zur Gewinnung von **114** verlief in Ausbeuten von nur ca. 60 %, da im Verlauf der Reaktion ein merklicher Anteil an zyklischen Produkten gebildet wurde. Sichtbar wurde das vermehrte Auftreten von zyklischen Produkten an der bimodalen Molekulargewichtsverteilung der Reaktionsmischung. Die GPC-Kurve von **114** wies neben dem breitem Maximum bei 10000 g/mol, welches von den linearen Polymerketten stammte, auch ein zweites sehr scharfes Maximum bei 2000 - 2100 g/mol auf (Abbildung 4.21). Dieses Auftreten eines zweiten Maximums bei niedrigeren Molekulargewichten konnte nur auf die Bildung von Makrozyklen zurückzuführen sein. Auf Grund der guten Löslichkeit der Oligomere in Aceton gelang es, diese zyklischen Oligomere zusammen mit den offenkettigen von dem hochmolekularen Polymer in einer Soxhlet-Extraktion zu trennen.

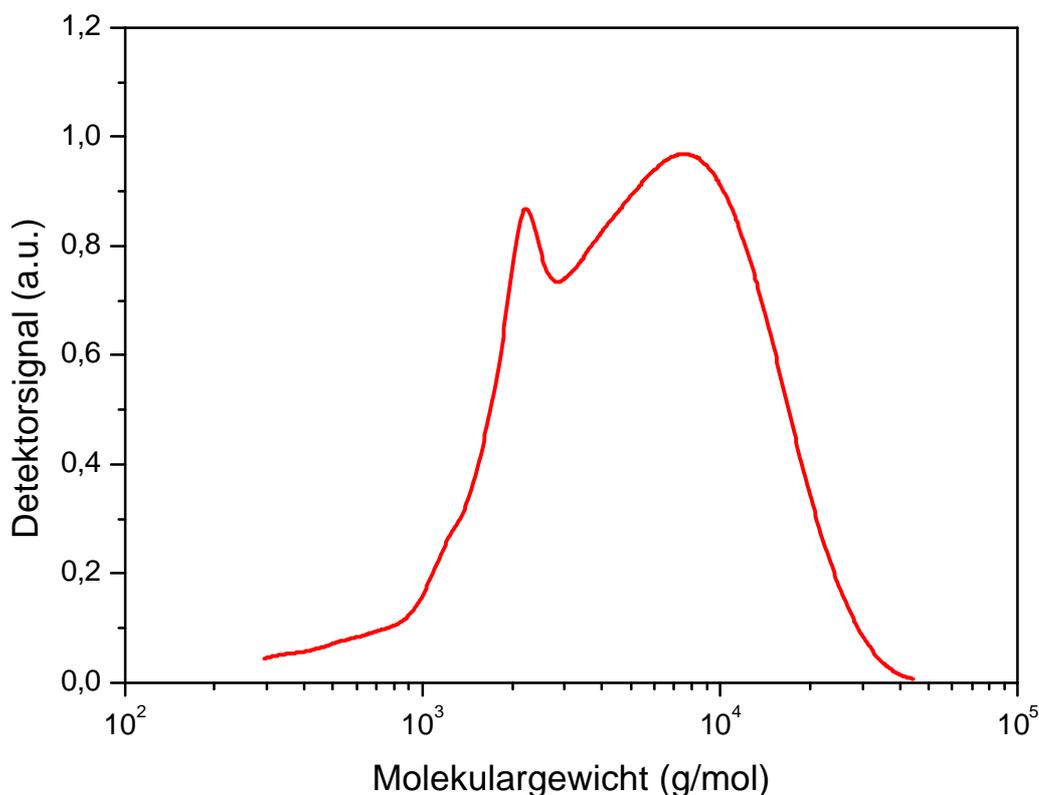


Abbildung 4.21 GPC-Kurve von Polymer 114 vor der Soxhlet-Extraktion der Oligomere.

Eine massenspektrometrische Untersuchung der Oligomere mittels FD-Massenspektrometrie (Field Desorption) zeigte, dass die isolierten Oligomere zyklische Strukturen haben. Der Makrozyklus **127** (Abbildung 4.22), welcher aus 4 Wiederholungseinheiten bestand, konnte anschließend durch Säulenchromatographie in ca. 40 mg isoliert werden. Die aus der Säulenchromatographie erhaltene reine Fraktion zeigte im FD-Massenspektrum ein Signal bei 1957,8 g/mol, wobei die Ringstruktur einen theoretischen Wert von 1958,84 g/mol besitzt (die Wiederholungseinheit hat ein Molekulargewicht von 489,71 g/mol). Die gleich große offene Struktur hat hingegen ein sehr ähnliches Molekulargewicht von 1960,86 g/mol. Beide Strukturen, d.h. die lineare und die zyklische, sollten aber unterschiedliche NMR-Spektren aufweisen.

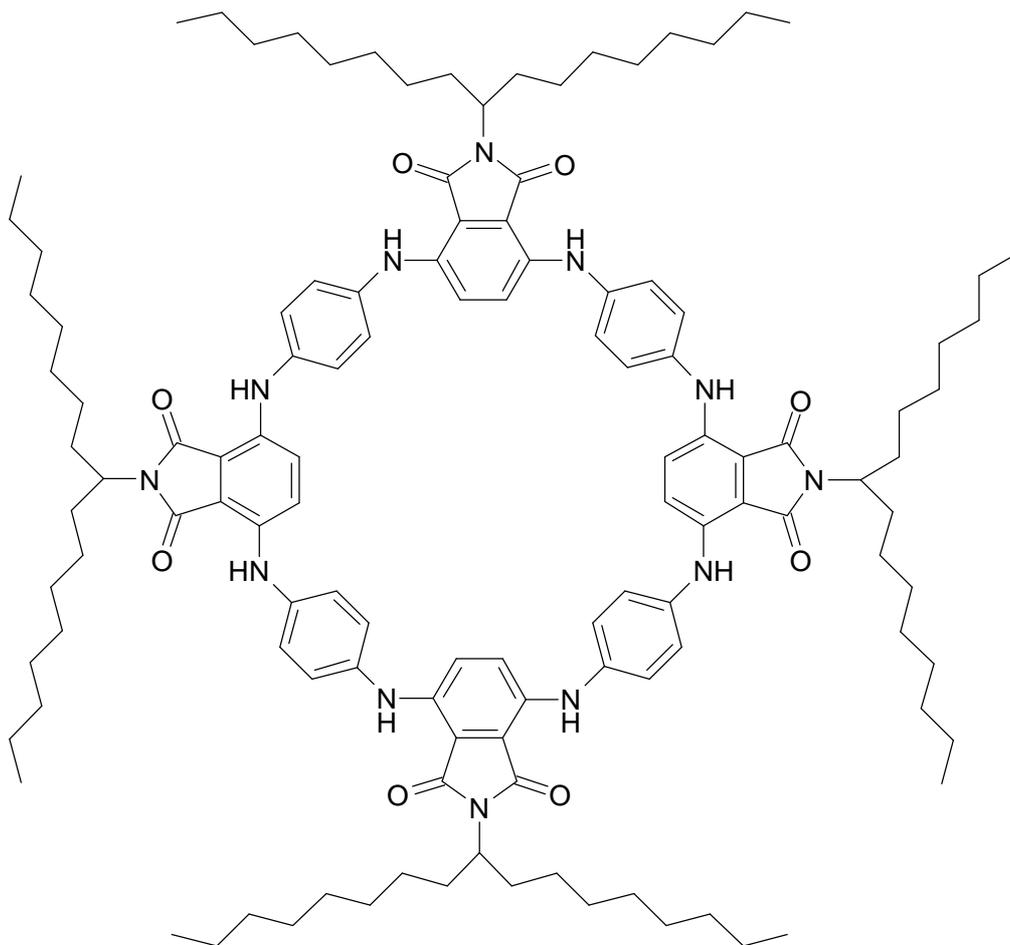


Abbildung 4.22 Makrozyklus 127.

Die Strukturuntersuchungen mittels NMR-Spektroskopie bestätigten dann die zyklische Struktur von **127**, so weist das ^1H -NMR-Spektrum im Tieffeldbereich nur drei Signale bei 7.21 ppm, 7.43 ppm und 7.90 ppm auf (Abbildung 4.23). Das Signal bei 7.90 ppm lässt sich der NH-Gruppe zuordnen, während die beiden anderen Signale die Resonanzen der zwei verschiedenen Aromatensignalen des Phthalimidrings und des Phenylendiaminrings sind. Da nur drei Singulets, d.h. keine Koppelung zwischen benachbarten Protonen im Tieffeldbereich und auch keine Signale von Endgruppen auftreten, muss folglich **127** eine zyklische Struktur haben. Das ^{13}C -NMR-Spektrum belegt die Struktur ebenfalls, so sind neben den Signalen der Alkylkette nur 5 Resonanzen der 5 unterschiedlichen aromatischen Kohlenstoffatome zu erkennen. Das Spin-Echo-Spektrum des Tieffeldbereiches in Abbildung 4.24 zeigt 2 aromatische CH-Gruppen, eine Carbonylgruppe und 3 weitere aromatischen Kohlenstoffatome, die nicht mit Protonen verbunden sind

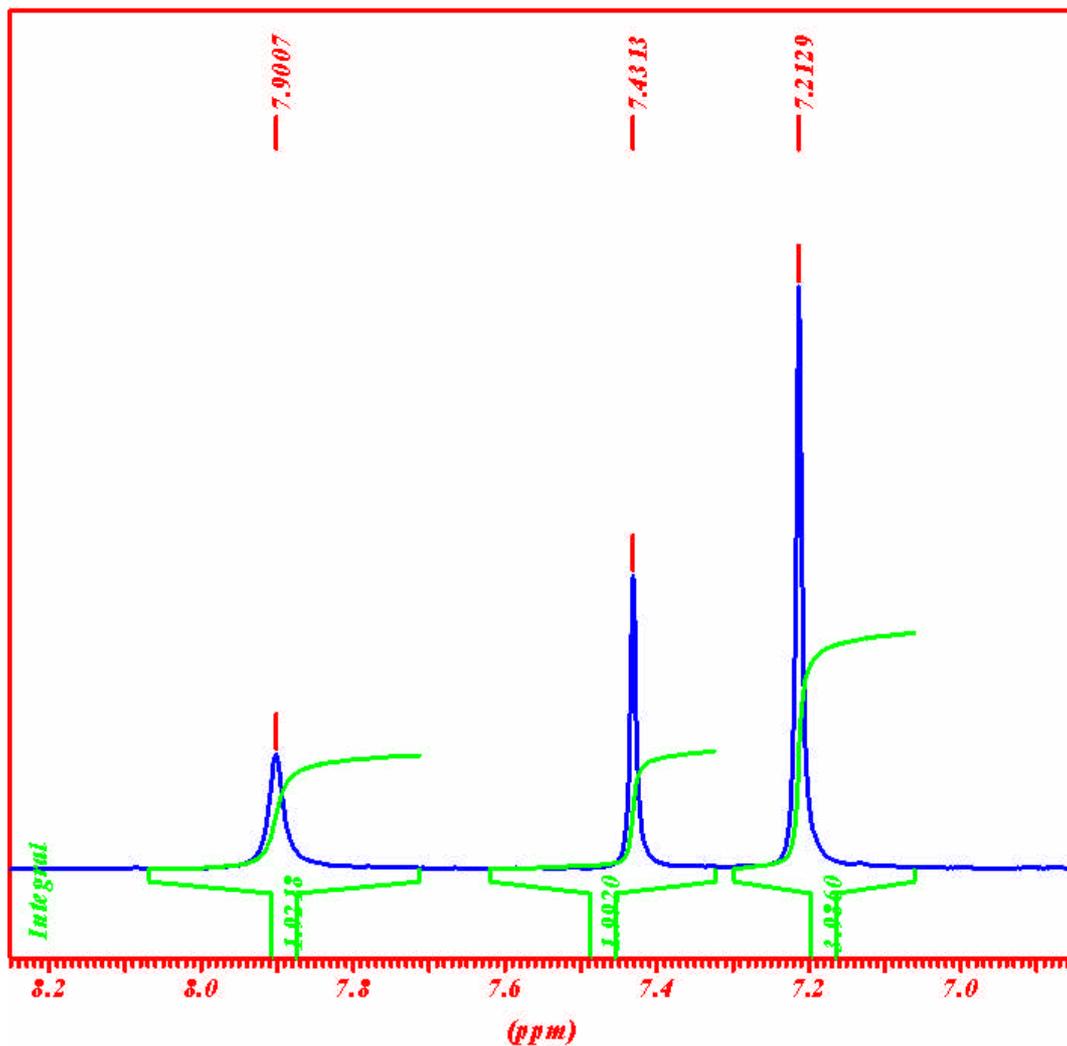


Abbildung 4.23 Tieffeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums von 127 (CD₂Cl₂, T = 293 K).

Das ¹H-NMR- sowie das ¹³C-NMR-Spektrum belegen somit eindeutig den zyklischen Charakter und in Verbindung mit dem FD-Massenspektrum, welches nur ein Signal bei 1957.8 g/mol zeigt, ließ sich die Struktur aus Abbildung 4.22 der isolierten Verbindung zuordnen.

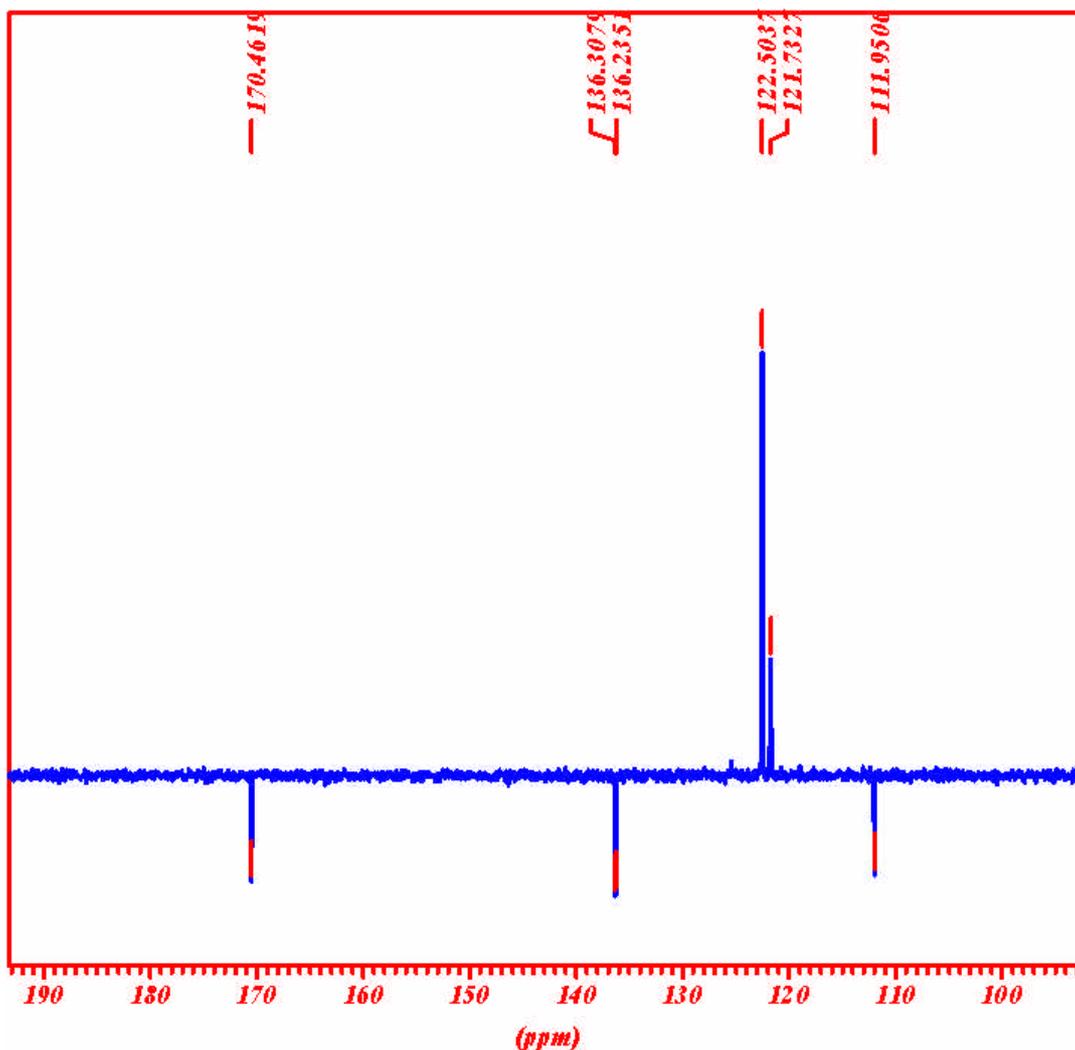


Abbildung 4.24. Tieffeldbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von **127** (CD_2Cl_2 , $T = 293\text{ K}$).

Makrozyklische Verbindungen fanden in letzter Zeit einige Beachtung in der wissenschaftlichen Forschung, da sich mit diesen Materialien etliche supramolekulare Strukturen wie röhrenförmige Kanäle, Wirt-Gast-Komplexe, flüssigkristalline Kristalle oder auch poröse Feststoffe realisieren lassen sollten.²⁷⁻²⁹ Zur Erforschung des Phasenverhaltens und der Möglichkeit einer gezielten Ausbildung von supramolekularen Überstrukturen wurden an **127** Untersuchungen der Morphologie durchgeführt.

4.1.8.1 Untersuchungen der Morphologie von Makrozyklus **127**

Die DSC-Kurve zeigte nur einen einzigen Phasenübergang bei $\sim 85\text{ °C}$, d.h. keine Ausbildung von Mesophasen beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand.

Auch in der POM-Mikroskopie ließen sich keine etwaigen Mesophasen feststellen und beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze trat ebenfalls keine Ausbildung von Überstrukturen durch weitreichende Selbstordnung auf. Infolgedessen wurde versucht, durch Ausrichten des Materials in einem Extruder eine Überstruktur zu erzeugen, welche sich dann mittels Röntgen-Untersuchungen (2D-WAXS) nachweisen lassen sollte.

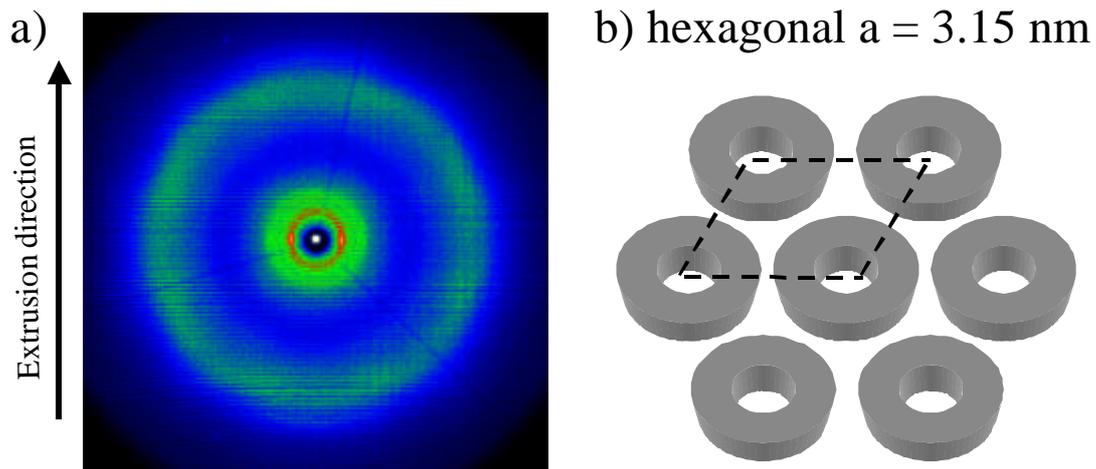


Abbildung 4.25. a) 2D-WAXS-Diffraktogramm eines extrudierten Fadens und b) schematische Darstellung des Packungsverhalten der Säulen von 127.

In Abbildung 4.25 ist das 2D-WAXS-Diffraktogramm eines extrudierten Fadens von **127** zu sehen, welches deutlich eine kolumnare Anordnung der Ringe im Festkörper zeigt. Die Ringe stapeln sich somit ähnlich wie viele discotische Materialien zu säulenförmigen Strukturen, während sich die aus den Ringen gebildeten Säulen in einer hexagonalen Packung anordnen. Die Kantenlänge der hexagonalen Packung beträgt 3,15 nm, was deutlich größer ist als die ca. 1,9 nm des aromatischen Kerns der Ringe. Folglich befinden sich die aus den Ringen bestehenden Säulen nicht im direkten Kontakt, sondern werden durch die Alkylketten der Phthalimidgruppen voneinander separiert. Aus dem Diffraktogramm ist ebenfalls zu erkennen, dass keine Reflexe einer Ordnung innerhalb einer Säule vorhanden ist. Dieses Fehlen an intrakolumnarer Korrelation kann auf den relativ flexiblen Charakter der Ringe zurückzuführen sein. Die Ringe können auf Grund der Stickstoffatome keine vollständig planare Form annehmen, was sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den Ringen verursacht. Die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Ringen führen dann auch dazu, dass im POM keine sichtbaren Strukturen auf Grund von Selbstordnung auftreten.

Die Stickstoffatome (sp^3) mit ihrem Winkel von 107° sind wahrscheinlich die Hauptursache für die Bildung der Ringe im Verlauf der Polymerisationsreaktion, da somit zwischen jedem Phenylring ein Knick in der wachsenden Polymerkette entsteht. Die Bildung von Makrozyklen im Verlauf dieser Polymerisation stellt aber keinen Sonderfall dar, so treten insbesondere bei klassischen³⁰ aber auch bei metallkatalysierten^{5,31} Polykondensationen Ringstrukturen als Nebenprodukte auf. Die Charakterisierung der Produkte beschränkte sich häufig auf MALDI-TOF-Spektrometrie von Mischungen verschieden großer Ringe, ohne dass in den meisten Fällen⁵ eine Isolierung einzelner Ringe gelang. Durch die Isolierung der Ringstruktur **127** konnte dann nicht nur eine Strukturbestimmung mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt werden (die Züchtung von Kristallen gelang nicht), sondern auch das morphologische Verhalten untersucht werden. Der Ring aus 4 Wiederholungseinheiten zeigte zwar, bedingt durch zu geringe Wechselwirkungen zwischen den Ringen, keine Überstrukturen durch Selbstorganisation, aber dennoch war eine gezielte Anordnung der Ringe durch äußere Kräfte möglich. Durch Extrudieren von **127** konnte die Ringe so angeordnet werden, dass eine Stapelung dieser Ringe in einer säulenförmigen Überstruktur gelang. Diese kolumnaren Strukturen zeigten dann ihrerseits eine übergeordnete Gliederung durch die Zusammenlagerung in einer hexagonalen Packung.

4.2 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Themengebiet der Kombination von Farbstoff und Polyanilin befasste sich mit der neuartigen Verknüpfung von Polyanilin und einem Farbstoff auf der Basis von 3,6-Diaminophthalimid. Ermöglicht wurde diese Kombination durch die ähnliche Struktur des Farbstoffs, welcher zwei Aminogruppen in para-Position zueinander aufweist, und von Polyanilin, welches aus para-verknüpften Anilinwiederholungseinheiten besteht. Der auf diese Weise erfolgte Einbau des Phthalimidchromophors direkt in das Polyanilinrückgrad hat drastische Konsequenzen auf das optische Verhalten der Polymere **114** und **122** bei Veränderung des Oxidationsgrades der Polyanilinkette. In beiden Polymeren variiert das Absorptionsverhalten dieses zusätzlich eingebauten Chromophors in Abhängigkeit des Oxidationsgrades der Polyanilinkette, wodurch die unterschiedliche Struktur und Elektronendonatorfähigkeit des Polymerrückgrades aufgezeigt wird.

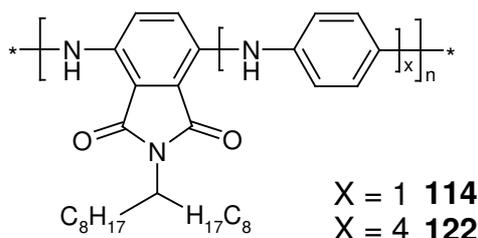


Abbildung 4.26 Polyaniline 114 und 122.

Im vollständig reduzierten LB-Zustand weisen die Polyaniline **114** und **122** (Abbildung 4.26) auf Grund der Phthalimid-Struktur eine rote Farbe mit Absorptionsmaxima bei 510 nm sowie 529 nm auf. Durch Oxidation verändert sich die Struktur des Polyanilinrückgrades und somit auch die elektronenschiebenen Eigenschaften bzw. der Einfluss der Stickstoffatome aus der Hauptkette auf die Phthalimidgruppe. In beiden halboxidierten EB-Formen **116** und **125** führt diese geringere Donatorfähigkeit der Stickstoffe zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima auf 459 nm sowie 504 nm, welche noch deutlicher in der vollständig oxidierten PB-Form **115** mit dem Absorptionsmaximum bei 442 nm ausfällt. In der protonierten Form **126** ist die Donatoreigenschaft der Stickstoffatome durch die Protonierung noch geringer, wodurch im Vergleich zu **125** noch eine weitere hypsochrome Verschiebung auf ca. 480 nm erfolgt. Allerdings wird das UV-Spektrum von **126** fast vollständig von der Absorption der Anilinstückchen dominiert, so dass die optischen Eigenschaften der Phthalimidgruppe kaum erkennbar sind. Einzig das Fluoreszenzspektrum der leitfähigen Form **126** zeigt deutlich das Vorhandensein des Phthalimidchromophors mit der gelben Fluoreszenz bei 547 nm.

Diese durch den eingebauten Farbstoff verursachte gelbe Fluoreszenz stellt **126** als ein einzigartiges Polyanilin-Derivat dar. Während PANI nur elektrische Leitfähigkeit und keine Fluoreszenz besitzt, weist **126** gleichzeitig Leitfähigkeit und eine intensive Fluoreszenz auf. Der Einbau des Phthalimidfarbstoffes in das Polyanilinrückgrad ermöglicht somit deutlich eine Verbesserung der Fluoreszenzeigenschaften von PANI in der leitfähigen Leucoemeraldin-Form.

Die Reduzierung der Phthalimidgruppen innerhalb der Polymerkette in **122** im Vergleich zu **114** führte zu einer signifikanten Veränderung der elektronischen Eigenschaften. Polymer **122** weist im Gegensatz zu **114**, welches sich nur mit starken Oxidationsmitteln oxidieren lässt, einen wesentlichen elektronenreicheren Charakter auf. So erfolgt schon mit Luftsauerstoff eine Oxidation an **122**. Die Verringerung der Phthalimideinheiten hatte aber den negativen Effekt des drastischen Rückgangs der Löslichkeit der Polymere infolge einer

geringeren Anzahl löslichkeitsfördernder Alkylketten sowie einer größeren Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten.

Eine Verbesserung der Löslichkeit und somit der Verarbeitbarkeit des Polymers **122** könnte durch eine Verwendung von BOC-geschützten 4,4'-Diaminodiphenylamin erreicht werden (Abbildung 4.27). So stellten Buchwald et al. ein mit BOC-Gruppen hemigeschütztes Polyanilin dar, welches eine gute Löslichkeit und filmbildende Eigenschaften aufwies.¹⁸ Die Entschützung sowie die Oxidation erfolgte an diesem Beispiel durch Erhitzen von Filmen an Luft bzw. in Säuren, wodurch gleichzeitig auch eine Dotierung gelang.

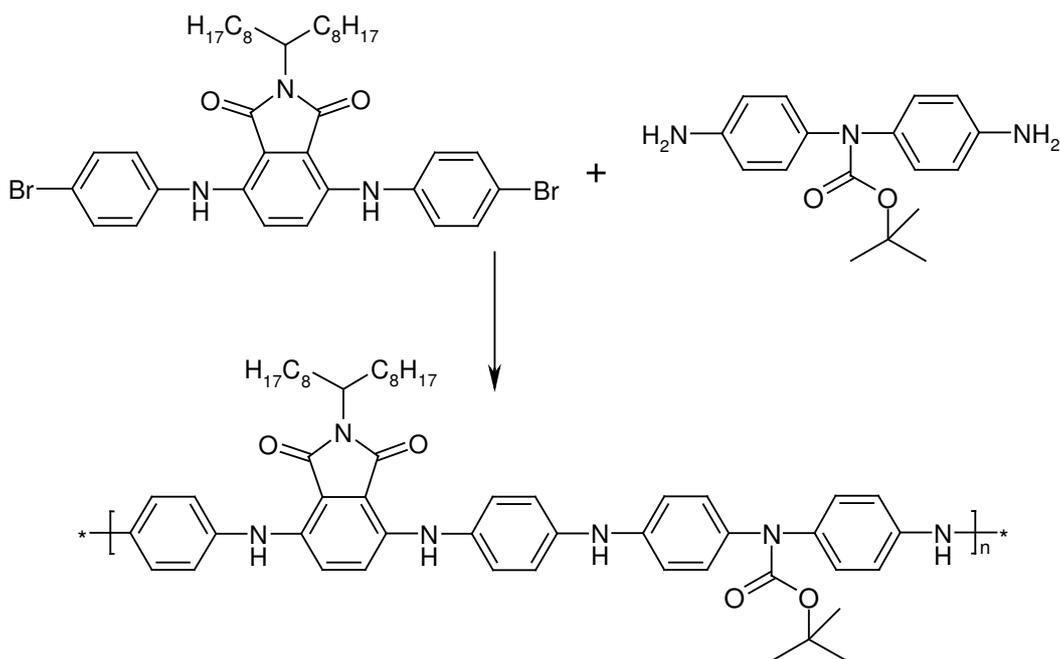


Abbildung 4.27 Verbesserung der Löslichkeit durch Einführung einer BOC-Schutzgruppe.

Das Monomer **123** bietet zudem die Möglichkeit zur Entwicklung weiterer Polymere. Die endständigen Bromfunktionen eignen sich für eine ganze Reihe an Polymerisationen, z.B. zur Darstellung von Homopolymeren mittels einer Yamamoto-Polykondensation oder zur Gewinnung von Copolymeren mittels Suzuki-Polykondensationen (Abbildung 4.28). Monomer **123** hat einige Vorteile vorzuweisen, so besitzt die Struktur eine relativ kleine Bandlücke mit einem UV-Absorptionsmaximum bei 488 nm und einen elektronenarmen Charakter. Somit wären Polymere von **123** als lichtabsorbierende Elektronenakzeptoren in Solarzellen geeignet. In OLED-Materialien hingegen würde der Einbau von **123** eine Verbesserung des Ladungsinjektion als auch eine Abstimmung der Emissionswellenlänge erlauben.

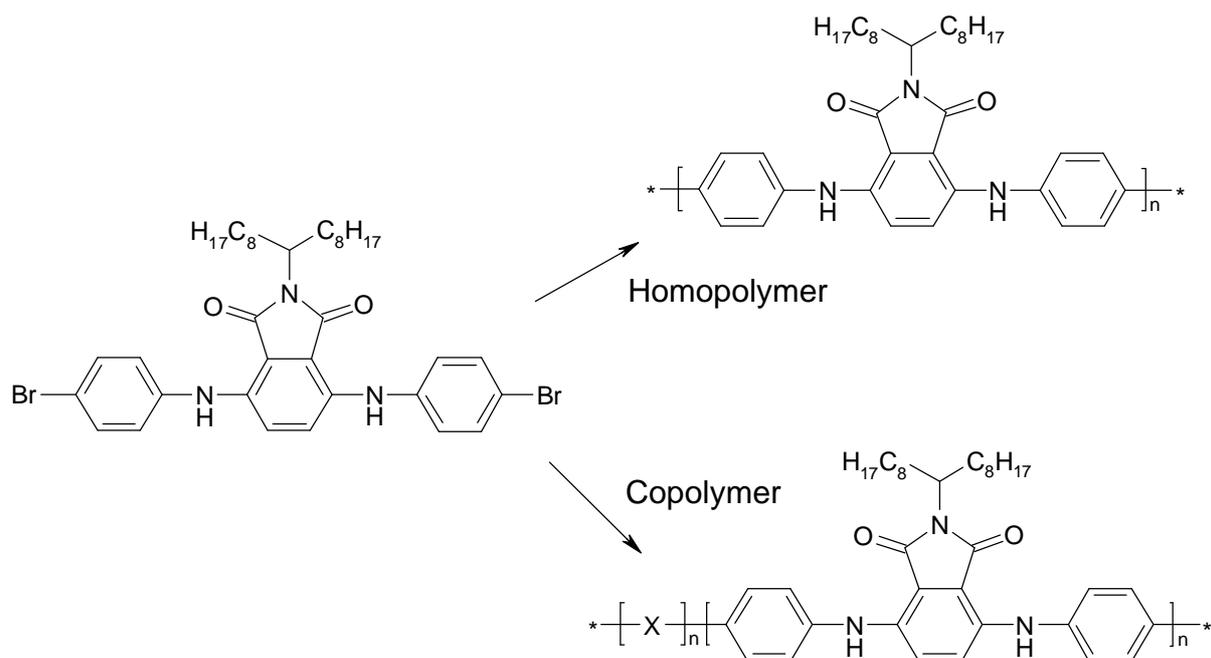


Abbildung 4.28. Neue Polymere auf der Basis von Monomer 123.

Wie an den Eigenschaften des Ringes **127** ersichtlich wurde, bietet die Struktur aus 3,6-Diaminophthalimiden auch die Gelegenheit größere Nanoobjekte durch Selbstordnungsprozesse zu gewinnen. Die beiden Aminsubstituenten an der Phthalimidgruppe, welche durch ihre strukturelle Fixierung mittels Wasserstoffbrücken zu den Carbonylgruppen die kreisförmige Anordnung der Wiederholungseinheiten verursachen, sollten nicht nur die Ausbildung von Ringen, sondern auch von helikalen Überstrukturen³² ermöglichen. Diese Phthalimidstruktur gestattet somit die Gewinnung einer Vielzahl an Nanoobjekten und supramolekularen Anordnungen, wie kolumnare Objekte für molekulare Drähte oder Kanäle sowie helikale Nanostäbchen.

Basierend auf dem heutigen Stand der Forschung und Entwicklung stellen konjugierte Polymere aber auch niedermolekulare organische Materialien vielversprechende Materialien für elektronischen Anwendungen dar. Die einfache, in großem Maßstab durchführbare Synthese als auch die vielfältigen chemischen Möglichkeiten der Anpassung der Materialien an die gewünschten Bedingungen lassen dabei organische Substanzen den anorganischen Gegenstücken als gleichwertig oder sogar überlegen erscheinen. Mit dieser Arbeit ist versucht worden, die synthetischen Grundlagen mehrerer vollkommen neuer Substanzklassen auf dem Gebiet der organischen Elektronik zu entwickeln.

4.3 Literaturverzeichnis

- (1) Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 1144-1157.
- (2) Severin, E. C. *Chemische Berichte*, 1119.
- (3) Allen, C. F. H.; Frame, G. F.; Wilson, C. V. *The Journal of Organic Chemistry* **1941**, *6*, 732-749.
- (4) Juvalata, N. *Patent Germany DE 50177* **1889**.
- (5) Goodson, F. E.; Hartwig, J. F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1700-1703.
- (6) Sadighi, J. P.; Singer, R. A.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 4960-4976.
- (7) *Es handelt sich bei dieser Schwingung um die Streckschwingung der Phenylendiamineinheit, d.h. des Benzolringes inklusive der beiden Amins substituenten.*
- (8) Tang, J. S.; Jing, X. B.; Wang, B. C.; Wang, F. S. *Synthetic Metals* **1988**, *24*, 231-238.
- (9) *Es handelt sich bei dieser Schwingung um die Streckschwingung der Einheit bestehend aus dem chinoiden Ring inklusive der beiden Imin substituenten.*
- (10) MacDiarmid, A. G.; Zhou, Y.; Feng, J.; Furst, G. T.; Shedlow, A. M. *Polymer Preprint* **1999**, *40*, 246-247.
- (11) Masters, J. G.; Sun, Y.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synthetic Metals* **1991**, *41*, 715-718.
- (12) Chen, R.; Benicewicz, B. C. *Synthetic Metals* **2004**, *146*, 133-137.
- (13) Reznikov, II; Veselova, T. V. *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1970**, *6*, 840-845.
- (14) Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; Macdiarmid, A. G. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1986**, *82*, 2385-2400.
- (15) Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2453-2455.
- (16) Lu, F. L.; Wudl, F.; Nowak, M.; Heeger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 8311-8313.
- (17) Ward, R. E.; Meyer, T. Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4368-4373.
- (18) Zhang, X. X.; Sadighi, J. P.; Mackewitz, T. W.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7606-7607.
- (19) Ray, A.; Asturias, G. E.; Kershner, D. L.; Richter, A. F.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, E141-E150.
- (20) Pron, A.; Osterholm, J. E.; Smith, P.; Heeger, A. J.; Laska, J.; Zagorska, M. *Synthetic Metals* **1993**, *57*, 3520-3525.
- (21) de Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G. *Synthetic Metals* **2004**, *146*, 1-10.
- (22) Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Synthetic Metals* **1993**, *57*, 3514-3519.
- (23) Shimano, J. Y.; MacDiarmid, A. G. *Synthetic Metals* **2001**, *123*, 251-262.
- (24) Chen, S. A.; Chuang, K. R.; Chao, C. I.; Lee, H. T. *Synthetic Metals* **1996**, *82*, 207-210.
- (25) Antonel, P. S.; Andrade, E. M.; Molina, F. V. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 3687-3692.
- (26) Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477-479.

Kapitel 4

- (27) Zhao, D. H.; Moore, J. S. *Chemical Communications* **2003**, 807-818.
- (28) Grave, C.; Schluter, A. D. *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, 3075-3098.
- (29) Mena-Osteritz, E.; Bauerle, P. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 243-+.
- (30) Kricheldorf, H. R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2302-2308.
- (31) Ostrauskaite, J.; Strohriegl, P. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 1713-1718.
- (32) van Gorp, J. J.; Vekemans, J.; Meijer, E. W. *Chemical Communications* **2004**, 60-61.

5 Experimenteller Teil

5.1 Instrumentelle Analytik

¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 250

Bruker AC 300

Bruker AMX 500

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind in δ -Werten in ppm unter Gebrauch der Protonen- oder Kohlenstoffsignale des Lösungsmittel als internem Standard angegeben.

Massenspektrometrie

FD: VG ZAB 2-SE-FPD (Messbereich: 110-3300 amu)

MALDI-TOF: Bruker Reflex II

Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

UV/VIS-Spektroskopie

Perkin-Elmer Lambda 9

Fluoreszenz-Spektroskopie

Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450W)

Spektrometer: SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212

IR-Spektroskopie

Nicolet FT-IR 320

Analytische Gelpermeationschromatographie (GPC/SEC)

PSS-GPC-Säulen; THF; Detektoren: SOMA UV-Detektor, RI-Detektor;

Die Kalibrierung erfolgte mit Poly(para-phenylen)-Standards und Polystyrol-Standards von PSS.

Thermogravimetrie (TGA)

Mettler TG 50

Differential scanning calorimetry (DSC)

Mettler DSC 30; Heizrate 10K/min

Elementaranalyse

C, H, N: Foss Heraeus Vario EL

5.2 Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Materialien

Die Reaktionen wurden soweit nicht anders angegeben unter Schutzgas (Argon) mittels Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden dazu ausgeheizt, evakuiert und mit Argon gespült.

Chemikalien und Lösungsmittel

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Aldrich, Merck, Lancaster, ABCR oder Fluka bezogen und in käuflicher Qualität (p.A., Chromasolv) eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden soweit erforderlich nach allgemein bekannten Literaturvorschriften absolutiert.

Chromatographie

Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit kieselgelbeschichteten Aluminiumplatten Alugram SIL G/UV₂₅₄ (0,25 mm Kieselgel) der Firma Machery-Nagel durchgeführt, und die Detektion der Substanzen erfolgte durch die Fluoreszenzlöschung bei 254nm.

Die präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel KG60 der Firma Merck mit der Korngröße 0,04-0,063mm als stationäre Phase durchgeführt.

Schutzgas

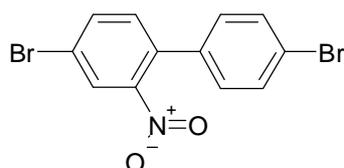
Für das Arbeiten und die Reaktionen unter Inertgas wurde getrocknetes, sauerstofffreies Argon verwendet (Trockentürme und BTS-Katalysator).

5.3 Synthesevorschriften

5.3.1 Carbazolpolymere

5.3.1.1 Synthese von 2,7-Dibromcarbazol

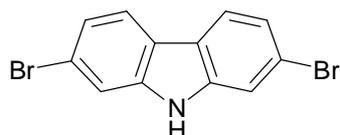
4,4'-Dibrom-2-nitro-biphenyl



Zu einer Lösung von 4,4'-Dibrombiphenyl (20 g, 0,064 mol) in Eisessig (300 mL) wurde bei 100 °C langsam eine Mischung von rauchender Salpetersäure (100%, 92,5 mL) und Wasser (7,5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 100 °C gerührt, in dieser

Zeit löste sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auf. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt und der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert. Eine Rekristallisation aus Ethanol ergab das Produkt als gelben Feststoff (21,52 g, 91 %). Schmp.: 125-127 °C [lit. 124 °C]. FD-MS: $m/z = 356.9 [M^+]$ (calcd. 357.00). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.06(\text{d}, J = 1.9 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.79(\text{dd}, J = 8.23 \text{ Hz}, J = 1.9 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.61(\text{d}, J = 8.53 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.33(\text{d}, J = 8.23 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.21(\text{d}, J = 8.85 \text{ Hz}, 2\text{H})$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.24, 135.54, 135.27, 134.10, 133.00, 132.01, 129.38, 127.24, 123.04, 121.81$. EA ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_2$: C, 40.37; H, 1.98; N, 3.92. Gefunden: C, 40.37; H, 1.96; N, 3.89.

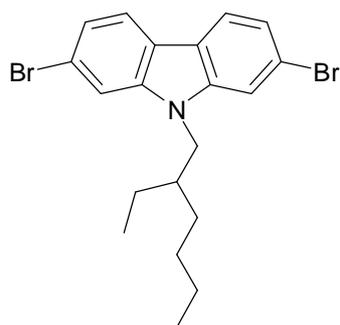
2,7-Dibromcarbazol (32)



Eine Lösung von 4,4'-Dibrom-2-nitro-biphenyl (20,77 g, 58,2 mmol) in Triethylphosphit (75 mL) wurde für 18 h unter Rückfluss und Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Triethylphosphit abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (5-20% Ethylacetat in Hexan). Das Produkt wurde als farblosen Feststoff erhalten (10,6 g, 56 %). Schmp.: 236-238 °C [lit.⁵ 233 -234 °C]. FD-MS: $m/z = 325.1 [M^+]$ (calcd. 324.02). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, Acetone- d_6): $\delta = 10.59(\text{sb}, 1\text{H}, \text{NH}), 8.07(\text{d}, J = 8.53 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.72(\text{d}, J = 1.58 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.35(\text{dd}, J = 1.58 \text{ Hz}, J = 8.53 \text{ Hz}, 2\text{H})$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, Acetone- d_6): $\delta = 141.97, 123.28, 122.58, 122.46, 119.93, 114.87$. EA ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}$: C, 44.35; H, 2.17; N, 4.31. Gefunden: C, 43.95; H, 1.92; N, 4.26.

5.3.1.2 Synthese der Monomere

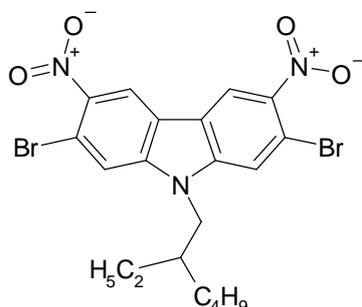
N-((2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol) (33)



Zu einer Lösung von 2,7-Dibromcarbazol (10 g, 31 mmol) in wasserfreiem DMF (100 mL) wurde langsam NaH (1,73 g, 60% w/w Dispersion in Mineralöl, 43 mmol) gegeben. Nach 30 min wurde die Lösung mit 2-Ethylhexylbromid (7,13 mL, 40 mmol) versetzt und für 18 h unter Argon bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Wasserzugabe beendet und mit Metylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach einer säulenchromatographischen Reinigung (10% Ethylacetat in Hexan) als farbloser Feststoff erhalten (12,9 g, 96 %). Schmp.: 105-108 °C. FD-MS: $m/z = 437.4 [M^+]$ (calcd. 437.22). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.93(\text{d}, J = 8.53 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.55(\text{d}, J = 1.58 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.35(\text{dd}, J = 1.58 \text{ Hz}, J = 8.22 \text{ Hz}, 2\text{H}), 4.09(\text{m}, 2\text{H}, \text{N-CH}_2), 2.02(\text{m}, 1\text{H}, \text{CH}), 1.31(\text{mb}, 8\text{H}, \text{Alkyl}), 0.90(\text{m}, 6\text{H}, 2 \cdot \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 142.29, 122.77, 121.79, 121.59,$

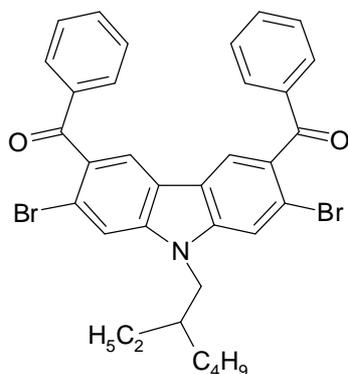
119.91, 112.76, 48.09, 39.49, 31.10, 28.92, 24.67, 23.39, 14.12, 11.01. EA ber. (%) für $C_{20}H_{23}Br_2N$: C, 54.94; H, 5.30; N, 3.20. Gefunden: C, 54.82; H, 5.42; N, 3.13.

N-((2-Ethylhexyl)-2,7-dibrom-3,6-dinitrocarbazol) (35)



N-((2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol) (1,5 g, 3,43 mmol) wurde mit Eisessig (7 mL) versetzt und auf 80 °C erwärmt. Dann wurde Salpetersäure (1,3 mL, 92,5%) hinzugegeben und die Temperatur auf 100 °C erhöht. Nach ~ 1h wurde Reaktionsmischung in Wasser geschüttet und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach einer säulenchromatographischen Reinigung (10% Ethylacetat in Hexan) und nach einer Rekristallisation aus Ethanol als gelber Feststoff erhalten (0,9 g, 58 %). Schmp.; 188-191 °C. FD-MS: $m/z = 526.2 [M^+]$ (calcd. 527.22). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.72(s, 2H)$, 7.71(s, 2H), 4.17(m, 2H, N- CH_2), 1.99(m, 1H, CH), 1.30(mb, 8H, Alkyl), 0.93(m, 6H, 2* CH_3). ^{13}C -NMR (75.46 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 143.72, 143.14, 120.92, 119.49, 115.92, 113.84, 48.45, 39.28, 30.65, 28.42, 24.26, 22.91, 13.95, 10.79$. EA ber. (%) für $C_{20}H_{21}Br_2N_3O_4$: C, 45.56; H, 4.01; N, 7.97. Gefunden: C, 45.66; H, 3.96; N, 7.89.

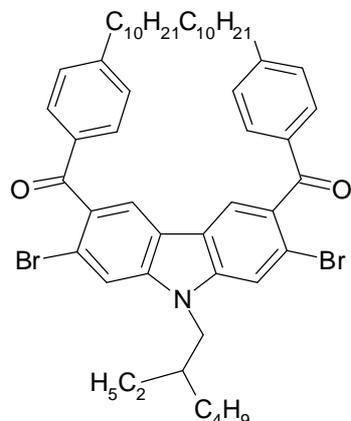
N-((2-Ethylhexyl)-2,7-dibrom-3,6-dibenzoylcarbazol) (50)



Zu einer Mischung von N-((2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol) (1 g, 2,28 mmol) und $AlCl_3$ (3,4 g, 25,5 mmol) in Nitrobenzol (14 mL) wurde bei 0 °C Benzoessäureanhydrid (1,54 g, 6,8 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 8 h gerührt und dann durch Eiszugabe beendet. Der anorganische Niederschlag wurde mit HCl (2M) gelöst und das Produkt mit Diethylether extrahiert (3x50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (20% Ethylacetat in Hexan) und Rekristallisation aus Ethylacetat als farbloser Feststoff erhalten (1.1 g, 76 %). Schmp.: 201-203 °C. FD-MS: $m/z = 645.1 [M^+]$ (calcd. 645.44). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.99(s, 2H)$, 7.83(d, $J = 7.26Hz$, 4H), 7.67(s, 2H), 7.57(m, 2H), 7.54(t, $J = 7.26Hz$, 4H), 4.15(m, 2H, N- CH_2), 2.06(m, 1H, CH), 1.35(mb, 8H, Alkyl), 0.92(m, 6H, 2* CH_3). ^{13}C -NMR (62.89 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 195.92, 142.77, 137.12, 133.38, 131.94, 130.34, 128.52, 122.14, 120.95, 118.18, 114.38, 48.05, 39.26$,

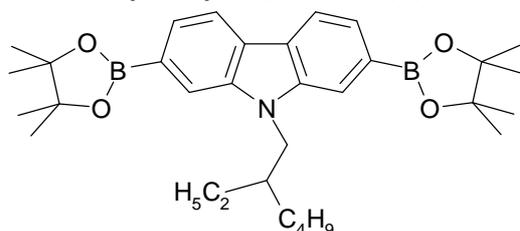
30.75, 28.53, 24.33, 23.00, 13.99, 10.88. EA ber. (%) für $C_{34}H_{31}Br_2NO_2$: C, 63.27; H, 4.89; N, 2.17. Gefunden: C, 63.28; H, 4.73; N, 2.19.

N-((2-Ethylhexyl)-2,7-dibrom-3,6-di(4-decylbenzoyl)carbazol) (51)



Zu einer Mischung von N-((2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol) (1 g, 2,28 mmol) und $AlCl_3$ (0,73 g, 5,5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (3 mL) wurde bei RT langsam 4-Decylbenzoylchlorid (1,35 g, 4,8 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei 50 °C gerührt und dann durch Eiszugabe beendet. Der anorganische Niederschlag wurde mit HCl (2M) gelöst und das Produkt mit Methylenechlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (10% Ethylacetat in Hexan) als gelblicher Feststoff erhalten (1.6 g, 75 %). Schmp.: 90-93 °C. FD-MS: $m/z = 925.00 [M^+]$ (calcd. 925.98). 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.00$ (s, 2H), 7.75(d, $J = 7.58$ Hz, 6H), 7.29(d, $J = 8.21$ Hz, 4H), 4.23(m, 2H, N- CH_2), 2.68(t, $J = 7.7$ Hz, 4H, Ar- CH_2), 2.13 (m, 1H, CH), 1.66-1.27(mb, 42H, Alkyl), 0.92(m, 12H, 4* CH_3). ^{13}C -NMR (75.47 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 196.05, 150.26, 143.51, 135.61, 132.95, 131.18, 129.40, 122.57, 121.77, 118.60, 115.18, 48.86, 40.05, 36.84, 32.72, 31.92, 31.51, 30.41, 30.37, 30.25, 30.13, 29.36, 25.14, 23.85, 23.49, 14.71, 14.62, 11.49$. EA ber. (%) für $C_{54}H_{71}Br_2NO_2$: C, 70.04; H, 7.73; N, 1.51. Gefunden: C, 69.96; H, 7.71; N, 1.45.

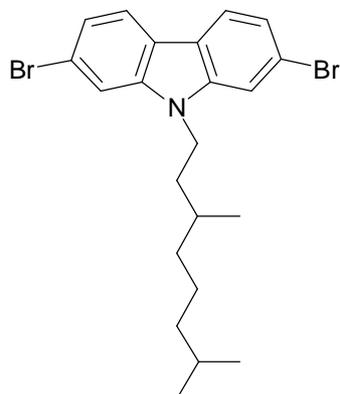
N-((2-Ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol) (34)



Zu einer Lösung von N-((2-ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol) (1 g, 2,29 mmol) in THF (18 mL) wurde bei -78 °C n-BuLi (3 mL, 1,6 M, in Hexan) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für ~ 30 min bei -78 °C gerührt und dann mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1,05 g, 5,4 mmol) schnell versetzt. Die Reaktion wurde langsam auf RT erwärmt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben und die Mischung mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (10% Ethylacetat in Hexan) als farbloser Feststoff erhalten (807 mg, 66 %). Schmp.: 236-238 °C. FD-MS: $m/z = 531.6 [M^+]$ (calcd. 531.36). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.11$ (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.66 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H),

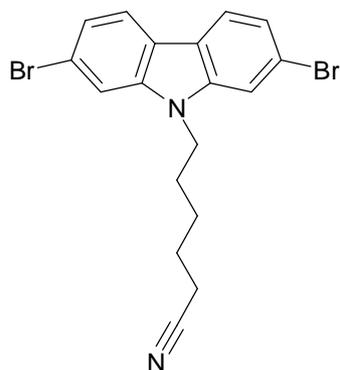
4.24 (m, 2H), 2.11 (m, 1H), 1.37(mb, 32H), 0.88(m, 6H). ^{13}C -NMR (62.89 MHz, CD_2Cl_2): δ^{\ominus} 141.29, 125.18, 125.01, 120.13, 116.02, 84.15, 47.57, 39.68, 31.07, 28.89, 25.14, 25.10, 24.84, 23.42, 14.27, 11.15. EA ber. (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{NO}_4$: C, 72.33; H, 8.92; N, 2.64; Gefunden: C, 72.38; H, 9.01; N, 2.59.

N-((3,7-Dimethyloctyl)-2,7-dibromcarbazol) (59)

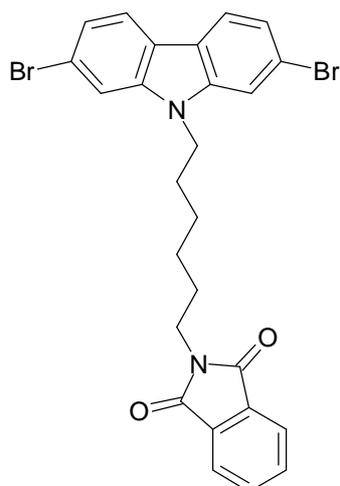


Die Alkylierung von 2,7-Dibromcarbazol (2 g, 6,17 mmol) mit 3,7-Dimethyloctylbromid (2,73 g, 12,3 mmol) wurde in der gleichen Weise wie bei **33** durchgeführt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (10% Ethylacetat in Hexan) als farbloser Feststoff erhalten (2,66 g, 92 %). FD-MS: $m/z = 464.9$ [M^+] (calcd. 465.28). ^1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ^{\ominus} 7.89(d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.51(s, 2H), 7.35(d, $J = 8.52$ Hz, 2H), 4.11(m, 2H, N- CH_2), 1.78 – 0.87(m, 19H). ^{13}C -NMR (62.89 MHz, CD_2Cl_2): δ^{\ominus} = 141.61, 122.75, 121.84, 121.63, 119.93, 112.34, 41.91, 39.53, 37.31, 35.72, 31.27, 28.38, 25.00, 22.81, 22.73, 19.83. EA ber. (%) für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}$: C, 56.79; H, 5.85; N, 3.01. Gefunden: C, 56.86; H, 5.80; N, 2.92.

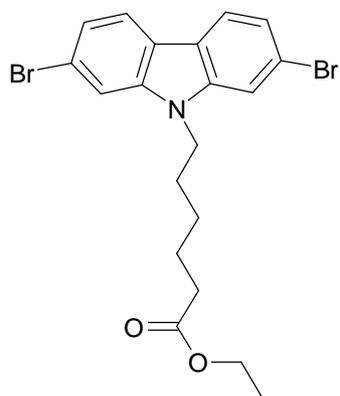
6-(2,7-Dibromcarbazol-9-yl)hexannitril (77)



Die Alkylierung von 2,7-Dibromcarbazol (2 g, 6,17 mmol) mit 6-Bromhexannitril (1,67 mL, 12 mmol) wurde in der gleichen Weise wie bei **33** durchgeführt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (20% Ethylacetat in Hexan) als farbloser Feststoff erhalten (2,13 g, 82 %). FD-MS: $m/z = 419.6$ [M^+] (calcd. 420.15). ^1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ^{\ominus} 7.91(d, $J = 8.52$ Hz, 2H), 7.51(d, $J = 1.57$ Hz, 2H), 7.35(dd, $J = 1.57$ Hz, $J = 8.22$ Hz, 2H), 4.21(t, $J = 7.25$ Hz, 2H, N- CH_2), 2.31 (t, $J = 6.92$ Hz, 2H), 1.93 – 1.46(m, 6H). ^{13}C -NMR (62.89 MHz, CD_2Cl_2): δ^{\ominus} = 141.61, 122.92, 121.91, 121.65, 120.00, 119.83, 112.35, 43.39, 28.44, 26.62, 25.60, 17.35. EA ber. (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2$: C, 51.46; H, 3.84; N, 6.67. Gefunden: C, 51.45; H, 3.87; N, 6.68.

N-(6-(2,7-Dibromcarbazol-9-yl)hexan)phthalimid (78)

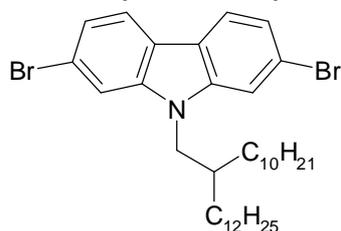
Die Alkylierung von 2,7-Dibromcarbazol (1,39 g, 4,29 mmol) mit N-(6-Bromhexyl)phthalimid (2 g, 6,44 mmol) wurde in der gleichen Weise wie bei **33** durchgeführt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (10% Ethylacetat in Hexan) als farbloser Feststoff erhalten (2,14 g 90 %). FD-MS: $m/z = 554.6$ [M^+] (calcd. 554.29). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.91(\text{d}, J = 8.2 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{Cz}), 7.79(\text{m}, 2\text{H}, \text{Imid}), 7.71(\text{m}, 2\text{H}, \text{Imid}), 7.56(\text{d}, J = 1.57 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{Cz}), 7.33(\text{dd}, J = 1.6 \text{ Hz}, J = 8.2 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{Cz}), 4.20(\text{t}, J = 7.25 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{N-CH}_2), 3.63(\text{t}, J = 6.95 \text{ Hz}, 2\text{H}), 1.85 - 1.36(\text{m}, 8\text{H})$. $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 168.62, 141.75, 134.18, 132.55, 123.28, 122.77, 121.83, 121.60, 119.93, 112.45, 43.67, 38.04, 28.99, 28.73, 27.06, 26.94$. EA ber. (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C, 56.34; H, 4.00; N, 5.05. Gefunden: C, 57.51; H, 4.02; N, 5.01.

6-(2,7-Dibromcarbazol-9-yl)hexansäureethylester (83)

2,7-Dibromcarbazol (1 g, 3,1 mmol) in DMF (10 mL, trocken) wurde langsam mit NaH (103 mg, 60 % in Mineralöl) versetzt und 30 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 6-Bromhexansäureethylester (0,7 mL, 3,94 mmol) versetzt und für 18 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Wasserzugabe beendet und in Methylchlorid aufgenommen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit einem Gemisch Hexan/Essigsäureethylester (5%) als Laufmittel gereinigt (farbloser Feststoff, 1,22 g, 84 %). Schmp.: 102 °C. FD-MS: $m/z = 467.3$ [M^+] (calcd. 467.20). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.93(\text{d}, J = 8.16 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.58(\text{d}, J = 1.57 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.36(\text{dd}, J = 8.16 \text{ Hz}, J = 1.57 \text{ Hz}, 2\text{H}), 4.21(\text{t}, J = 7.54 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{C(O)CH}_2), 4.08(\text{q}, J = 7.22 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{COCH}_2), 2.25(\text{t}, J = 7.54 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{C(O)CH}_2\text{CH}_2), 1.85(\text{p}, J = 7.54 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_2), 1.64(\text{p}, J = 7.22 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_2), 1.39(\text{m}, 2\text{H}, \text{CH}_2), 1.20(\text{t}, J = 7.22, 3\text{H}, \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 173.54,$

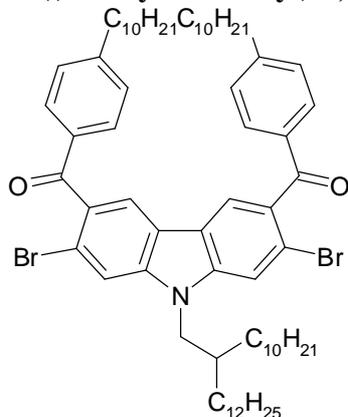
141.79, 122.84, 121.88, 121.66, 119.98, 112.47, 60.53, 43.62, 34.35, 28.83, 27.00, 25.00, 14.41. EA ber. (%) für $C_{20}H_{21}Br_2NO_2$: C, 51.42; H, 4.53; N, 3.00; Gefunden: C, 50.74; H, 4.55; N, 2.86.

N-(2-decyl-tetradecyl)-2,7-dibromcarbazol (62)



2,7-Dibromcarbazol (4 g, 12,3 mmol) wurde in wasserfreiem DMF (40 mL) gelöst und langsam unter Argon mit NaH (680 mg, 17,1 mmol, 60 % in Mineralöl) versetzt. Nach ~ 30 min wurde 2-Decylteradecylbromid (6,6 g, 15,8 mmol) zugegeben und dann die Reaktionsmischung für 18 h bei 70 °C unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser beendet, mit Methylenchlorid extrahiert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit Hexan als Laufmittel gereinigt (farbloses Öl, das langsam zu einem farblosen Feststoff erstarrt, 7,19 g, 88 %). Schmp.: 55 °C. FD-MS: $m/z = 661.2 [M^+]$ (calcd. 661.65). 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.91(d, J = 8.2 \text{ Hz}, 2H)$, $7.55(d, J = 1.58 \text{ Hz}, 2H)$, $7.34(dd, J = 8.2 \text{ Hz}, J = 1.58 \text{ Hz}, 2H)$, $4.07(d, J = 7.58 \text{ Hz}, 2H)$, $2.09(m, 1H)$, $1.21(m, 40H)$, $0.88(t, J = 6.65, 6H, CH_3)$. ^{13}C -NMR (62.89 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 142.30, 122.77, 121.78, 121.60, 119.91, 112.79, 48.32, 37.92, 32.33, 32.30, 32.01, 30.27, 30.03, 29.98, 29.90, 29.75, 29.71, 26.74, 23.08, 14.27$. EA ber. (%) für $C_{36}H_{55}Br_2N$: C, 65.35; H, 8.38; N, 2.12. Gefunden: C, 65.34; H, 8.43; N, 2.10.

N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-dibrom-3,6-bis(4-decylbenzoyl)carbazol) (64)

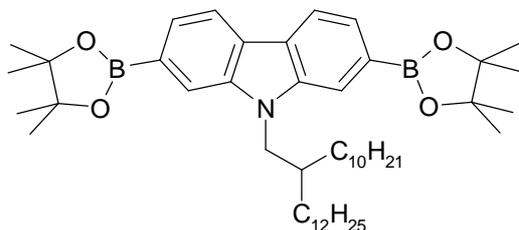


N-(2-Decyltetradecyl)-2,7-dibromcarbazol (1,5 g, 2,2 mmol), $AlCl_3$ (0,732 g, 5,5, mmol) und anhyd. 1,1,2,2-Tetrachlorethan (3 mL) wurden unter Argon bei RT mit 4-Decylbenzoylchlorid (1,33 g, 4,75 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h unter Argon bei 50 °C gerührt und dann mit Eis beendet. Das ausgefallene Aluminiumhydroxid wurde mit HCl (2 M) gelöst und die Mischung mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch mit einem Gemisch Hexan/Essigsäureethylester (10 %) als Laufmittel gereinigt (hellbraunes Wachs, 1,86 mmol, 85 %). FD-MS: $m/z = 1150.5 [M^+]$ (calcd. 1150.41). 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.00(s, 2H)$, $7.73(d, J = 8.85 \text{ Hz}, 6H)$, $7.28(d, J = 7.25 \text{ Hz}, 4H)$, $4.22(d, J = 7.25 \text{ Hz}, 2H, NCH_2)$, $2.67(t, J = 7.58 \text{ Hz}, 4H, PhCH_2)$, $2.17(m, 1H, CH)$, $1.62 - 1.25(m, 73 \text{ H}, \text{Alkyl})$, $0.87(m, 12 \text{ H}, CH_3)$. ^{13}C -NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 195.69, 149.89, 143.14, 135.20, 132.55, 130.74, 128.99, 122.17, 121.39, 118.17, 114.79, 48.70, 38.10, 36.41, 32.29, 32.03, 31.50, 30.32, 30.03, 29.98, 29.93, 29.82, 29.74$,

Kapitel 5

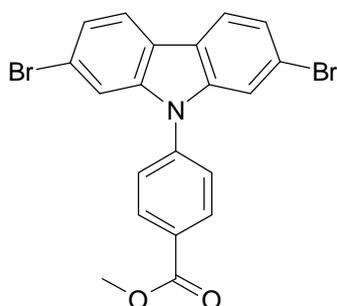
29.69, 26.80, 23.07, 14.25. EA ber. (%) für $C_{70}H_{103}Br_2NO_2$: C, 73.08; H, 9.02; N, 1.22. Gefunden: C, 73.00; H, 9.20; N, 1.23.

N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol) (65)

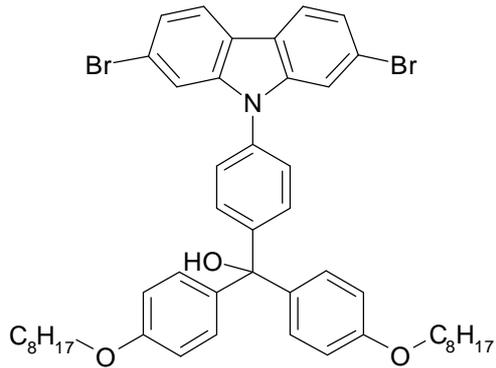


N-(2-Decyltetradecyl)-2,7-dibromcarbazol (1 g, 1,51 mmol) wurde in anhyd. THF (8 mL) gelöst und unter Argon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit n-BuLi (2,08 mL, 1,6 M) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 90 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0,704 mL, 3,63 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde langsam erwärmt (RT) und dann für 18 h gerührt. Nach der Zugabe von ges. NH_4Cl -Lösung wurde mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch mit einem Gemisch Hexan/Essigsäureethylester (5 %) als Laufmittel gereinigt (farbloses Wachs, 978 mg, 86 %). FD-MS: $m/z = 756.6 [M^+]$ (calcd. 755.79). 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.11(d, J = 7.58\text{ Hz}, 2H), 7.87(s, 2H), 7.61(d, J = 7.58\text{ Hz}, 2H), 4.27(d, J = 7.28\text{ Hz}, 2H, NCH_2), 2.18(m, 1H, CH), 1.38 - 1.21(m, 64\text{ H}, \text{Alkyl}), 0.87(m, 6\text{ H}, CH_3)$. ^{13}C -NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 141.28, 125.18, 124.98, 120.10, 116.05, 84.13, 47.81, 38.12, 32.31, 32.10, 30.30, 30.07, 29.95, 29.74, 29.78, 25.12, 23.07, 14.25$. EA ber. (%) für $C_{48}H_{79}B_2NO_4$: C, 76.28; H, 10.54; N, 1.85. Gefunden: C, 76.11; H, 10.46; N, 1.88.

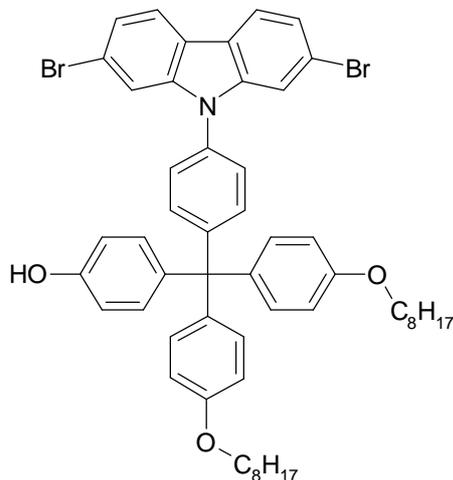
4-(2,7-Dibrom-carbazol-9-yl)-benzoesäuremethylester (72)



2,7-Dibromcarbazol (1 g, 3,08 mmol) wurde in anhyd. DMF (15 mL) vorgelegt und mit NaH (148 mg, 3,7 mmol, 60 % in Mineralöl) versetzt. Nach 30 min Rühren bei RT wurde p-Fluorbenzoesäuremethylester (0,6 mL, 4,62 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 d bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argon gerührt. Die Reaktion wurde abgekühlt, mit Wasser versetzt und die Mischung mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt aus DMF umkristallisiert (farbloser Feststoff, 917 mg, 65 %). Schmp.: $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. FD-MS: $m/z = 458.5 [M^+]$ (calcd. 459.14). 1H -NMR (250 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 8.37(d, J = 8.52\text{ Hz}, 2H), 8.21(d, J = 8.2\text{ Hz}, 2H), 7.86(d, J = 8.52\text{ Hz}, 2H), 7.62(d, J = 1.27\text{ Hz}, 2H), 7.51(dd, J = 8.2\text{ Hz}, J = 1.57\text{ Hz}, 2H), 3.98(s, 3H, OMe)$. ^{13}C -NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 166.29, 142.46, 141.49, 132.43, 130.96, 127.72, 124.92, 123.10, 122.66, 120.89, 113.85, 52.43$. EA ber. (%) für $C_{20}H_{13}Br_2NO_2$: C, 52.32; H, 2.85; N, 3.05. Gefunden: C, 52.21; H, 2.93; N, 3.14.

[4-(2,7-Dibrom-carbazol-9-yl)-phenyl]-bis-(4-octyloxy-phenyl)-methanol (73)

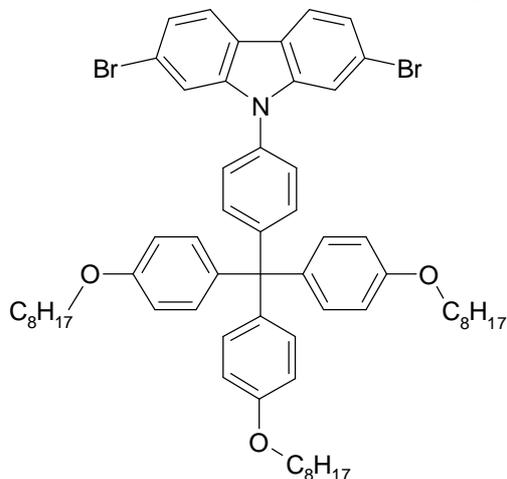
p-Bromooctylbenzol (2,73g, 9,58 mmol) wurde in anhyd. THF (15 mL) vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Dann wurde langsam n-BuLi (5,99 mL, 9,58 mmol, 1,6 M) zugegeben und die Mischung für 45 min im Trockeneisbad gerührt. Danach wurde 4-(2,7-Dibrom-carbazol-9-yl)-benzoesäuremethylester (2 g, 4,35 mmol) in 50 mL anhyd. THF unter Trockeneiskühlung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Erwärmen auf RT 18 h gerührt, mit Wasser versetzt und mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (5 % EE in Hexan) gesäubert (farbloser glasartiger Feststoff, 2,52 g, 70 %). FD-MS: $m/z = 841.3$ [M^+] (calcd. 839.76). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.99(\text{d}, J = 8.2 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.56(\text{m}, 4\text{H}), 7.41(\text{m}, 4\text{H}), 7.26(\text{d}, J = 8.85 \text{ Hz}, 4\text{H}), 6.90(\text{d}, J = 8.85 \text{ Hz}, 4\text{H}), 3.97(\text{t}, J = 6.62 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{OCH}_2), 2.89(\text{s}, 1\text{H}, \text{OH}), 1.74(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}_2), 1.30(\text{m}, 20 \text{ H}, \text{Alkyl}), 0.88(\text{t}, J = 6.95 \text{ Hz}, 6\text{H}, \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 158.92, 148.14, 142.27, 139.28, 135.44, 130.01, 129.44, 126.54, 123.92, 122.11, 121.87, 120.24, 114.22, 113.49, 81.57, 68.50, 32.21, 29.75, 29.67, 29.63, 26.42, 23.04, 14.24$. EA ber. (%) für $\text{C}_{47}\text{H}_{53}\text{Br}_2\text{NO}_3$: C, 67.22; H, 6.36; N, 1.67. Gefunden: C, 68.09; H, 6.20; N, 1.63.

4-[[4-(2,7-Dibrom-carbazol-9-yl)-phenyl]-bis-(4-octyloxy-phenyl)-methyl]-phenol (74)

[4-(2,7-Dibrom-carbazol-9-yl)-phenyl]-bis-(4-octyloxy-phenyl)-methanol (1,5 g, 1,78 mmol) und Acetylchlorid (3 mL, 37,4 mmol) wurden zusammen für 24 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Acetylchlorid abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Dann wurde der Rückstand mit Phenol (1,84 g, 19,6 mmol) versetzt und für 3 Tage bei 120°C gerührt. Das Phenol wurde im Anschluss an einer Kugelrohrdestillationsanlage abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch (5 % Ethylacetat in Hexan) gesäubert (elfenbeinfarbener Feststoff, 1,07 g, 66 %). Schmp.: 88°C . FD-MS: $m/z = 915.3$ [M^+] (calcd. 915.86). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.98(\text{d}, J = 8.45 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.57(\text{s}, 2\text{H}), 7.41(\text{m}, 6\text{H}), 7.14(\text{m}, 6\text{H}), 6.81(\text{2d}, J = 8.77 \text{ Hz}, J = 8.77 \text{ Hz}, 6\text{H}), 5.47(\text{s}, 1\text{H}, \text{OH}), 3.95(\text{t}, J = 6.57 \text{ Hz},$

4H, OCH₂), 1.77(m, 4H, CH₂), 1.71(m, 20H, Alkyl), 0.88(t, J = 6.9 Hz, 6H, CH₃). ¹³C-NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.74, 154.47, 148.41, 142.25, 139.51, 139.26, 134.25, 133.06, 132.59, 132.35, 125.96, 123.90, 122.08, 121.84, 120.21, 114.69, 113.72, 113.51. EA ber. (%) für C₅₃H₅₇Br₂NO₃: C, 69.51; H, 6.27; N, 1.53. Gefunden: C, 69.55; H, 6.09; N, 1.45.

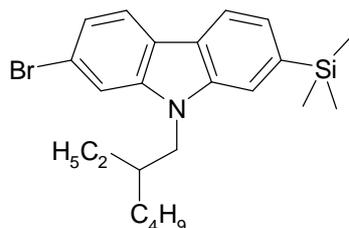
2,7-Dibrom-9-{4-[tris-(4-octyloxy-phenyl)-methyl]-phenyl}carbazol (75)



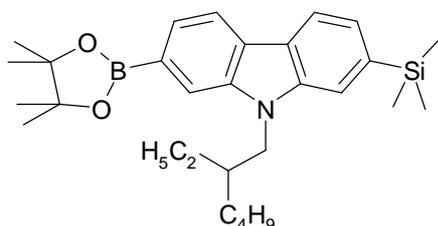
In THF (7 mL) wurde 4-[[4-(2,7-Dibrom-carbazol-9-yl)-phenyl]-bis-(4-octyloxy-phenyl)-methyl]-phenol (400 mg, 0,43 mmol) vorgelegt und unter Argon mit KOH (1 Pellet) sowie Octylbromid (0,084 ml, 0,48 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde unter Rückfluss für 18 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt und mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde mittels einer Kugelrohrdestillation vom Octylbromid getrennt und dann säulenchromatographisch (5 % EE in Hexan) gesäubert (farbloser Feststoff, 427 mg, 95 %). Schmp.: 136 °C. FD-MS: m/z = 1030.0 [M⁺] (calcd. 1028.07). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.99(d, J = 5.97 Hz, 2H), 7.58(s, 2H), 7.42(m, 6H), 7.17(d, J = 6.92 Hz, 6H), 6.84(d, J = 6.57 Hz, 6H), 3.95(t, J = 6.27 Hz, 6H, OCH₂), 1.77(m, 6H, CH₂), 1.30(m, 30H, Alkyl), 0.88(t, J = 5.97 Hz, 9H, CH₃). ¹³C-NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.73, 148.46, 142.26, 139.30, 134.23, 133.06, 132.34, 125.96, 123.89, 122.09, 121.84, 120.20, 113.70, 113.51, 68.38, 63.26, 32.22, 29.75, 29.71, 29.63, 26.45, 23.04, 14.24. EA ber. (%) für C₆₁H₇₃Br₂NO₃: C, 71.27; H, 7.16; N, 1.36. Gefunden: C, 71.82; H, 7.10; N, 1.27.

5.3.1.3 Oligomersynthesen

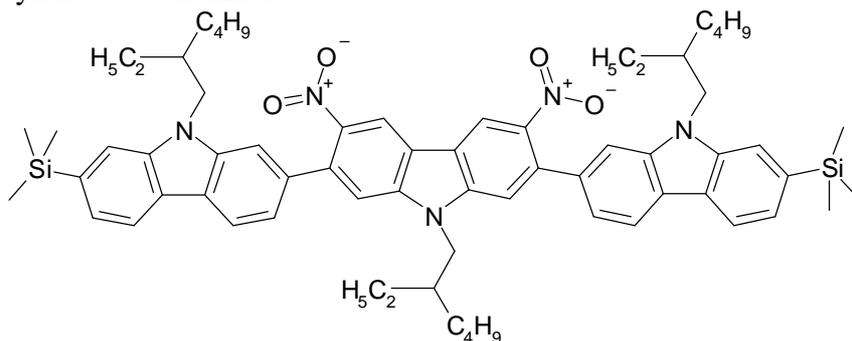
4-Brom-4'-methoxy-2-nitrobiphenyl und 2-Brom-7-methoxycarbazol (**42**) wurden entsprechend der Literaturvorschrift von Patrick et al. dargestellt.¹ 1,4-Dibrom-2,5-dinitrobenzol wurde entsprechend der Vorschrift aus der Doktorarbeit von A. Kistenmacher dargestellt.

2-Brom-9-(2-ethylhexyl)-7-trimethylsilanylcarbazol (38)

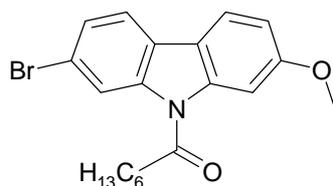
2,7-Dibromcarbazol (2 g, 4,57 mmol) wurde in THF (25 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dann wurde n-Butyllithium (2,86 mL, 4,57 mmol) und nach 1,5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ Trimethylchlorsilan (0,69 mL, 5,48 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht langsam erwärmt, anschließend durch Wasserzugabe beendet und mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Hexan) gesäubert (farbloser Feststoff, 1,71 g, 87 %). FD-MS: $m/z = 428.9\text{ [M}^+]$ (calcd. 430.51). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.05(\text{d}, J = 7.75\text{ Hz}, 1\text{H}), 7.95(\text{d}, J = 8.38\text{ Hz}, 1\text{H}), 7.56(\text{m}, 2\text{H}), 7.40(\text{d}, J = 7.74\text{ Hz}, 1\text{H}), 7.31(\text{dd}, J = 5.97\text{ Hz}, J = 1.58\text{ Hz}, 1\text{H}), 4.16(\text{d}, J = 5.06\text{ Hz}, 2\text{H}), 2.05(\text{m}, 1\text{H}), 1.36(\text{m}, 8\text{H}), 0.90(\text{m}, 6\text{H}), 0.36(\text{s}, 9\text{H})$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 143.24, 142.13, 139.56, 125.48, 124.16, 123.17, 123.06, 122.92, 121.00, 120.71, 115.44, 113.52, 48.54, 40.82, 32.28, 30.21, 25.88, 24.54, 15.36, 12.21, 0.45$. EA ber. (%) für $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{BrNSi}$: C, 64.17; H, 7.49; N, 3.25. Gefunden: C, 64.11; H, 7.53; N, 3.20.

9-(2-Ethyl-hexyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-7-trimethylsilanyl-carbazol (39)

2-Brom-9-(2-ethylhexyl)-7-trimethylsilanylcarbazol (1 g, 2,32 mmol) wurde in THF (18 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dann wurde n-Butyllithium (1,60 mL, 2,56 mmol) und nach 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0,57 mL, 2,79 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht langsam erwärmt, anschließend durch Wasserzugabe beendet und mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (10 % Ethylacetat in Hexan) gesäubert (farbloser Feststoff, 788 mg, 54 %). FD-MS: $m/z = 477.2\text{ [M}^+]$ (calcd. 477.58). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.21(\text{m}, 2\text{H}), 8.07(\text{s}, 1\text{H}), 7.80(\text{m}, 2\text{H}), 7.52(\text{d}, J = 7.75\text{ Hz}, 1\text{H}), 4.38(\text{d}, J = 4.58\text{ Hz}, 2\text{H}), 2.25(\text{m}, 1\text{H}), 1.52(\text{m}, 20\text{H}), 1.05(\text{m}, 6\text{H}), 0.54(\text{s}, 9\text{H})$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 141.55, 141.18, 138.69, 125.62, 125.37, 123.98, 123.65, 120.54, 120.12, 116.09, 114.51, 84.22, 60.70, 47.42, 40.05, 31.50, 29.29, 25.39, 25.08, 23.64, 14.52, 11.40, -0.44$. EA ber. (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{BNO}_2\text{Si}$: C, 72.94; H, 9.29; N, 2.93. Gefunden: C, 73.35; H, 9.17; N, 2.71.

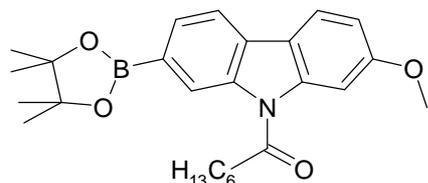
Synthese des **Trimer 40**

N-((2-Ethylhexyl)-2,7-dibrom-3,6-dinitrocarbazol) (350 mg, 0,66 mmol) und 9-(2-Ethylhexyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-7-trimethylsilyl-carbazol (700 mg, 1,46 mmol) wurden in entgastem THF (6 mL) gelöst und dann mit entgaster K_2CO_3 -Lösung (2 mL, 2M) versetzt. Dazu wurde $Pd(PPh_3)_4$ (35 mg) gegeben und die Reaktionsmischung unter Argon für 22 h bei 80 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt, mit DCM extrahiert (3 x) und die organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch mit einem Gemisch Hexan/Essigsäureethylester (5 %) als Laufmittel gereinigt (616 mg, 87 %). FD-MS: $m/z = 1068.3 [M^+]$ (calcd. 1068.62). 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.82$ (s, 2H), 8.24(d, $J = 7.88$ Hz, 2H), 8.18(d, $J = 7.58$ Hz, 2H), 7.71(s, 2H), 7.64(s, 2H), 7.57(s, 2H), 7.57(s, 2H), 7.50(d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.38(d, $J = 7.90$ Hz, 2H), 4.31(d, $J = 6.95$ Hz, 6H, NCH_2), 2.18(m, CH), 1.47(m, 24H, CH_2), 0.95(m, 18H, Alkyl), 0.48(s, 9H, $SiCH_3$). ^{13}C -NMR (75.47 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 100 °C): $\delta = 144.03$, 143.90, 141.54, 141.49, 138.51, 137.56, 136.79, 124.23, 123.24, 122.82, 121.27, 120.92, 120.15, 119.42, 118.77, 114.38, 113.40, 109.24, 48.56, 47.59, 40.02, 39.73, 31.53, 31.17, 29.32, 28.92, 24.89, 24.59, 23.49, 23.42, 14.26, 14.15, 11.20, 11.04, -0.66. EA ber. (%) für $C_{66}H_{85}N_5O_4Si_2$: C, 77.97; H, 7.53; N, 7.58. Gefunden: C, 78.25; H, 7.20; N, 7.33.

1-(2-Brom-7-methoxy-carbazol-9-yl)-heptan-1-on (43)

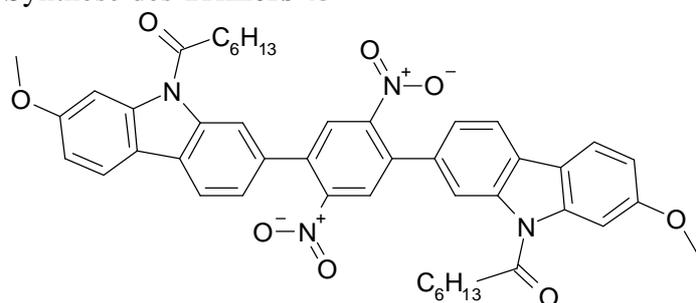
2-Brom-7-methoxycarbazol (2 g, 7,2 mmol) wurde in wasserfreiem DMF gelöst und langsam unter Argon mit NaH (432 mg, 18 mmol) versetzt. Nach ~ 30 min wurde Heptylsäurechlorid (2,24 mL, 14,45 mmol) zugegeben und dann die Reaktionsmischung für 18 h bei 70 °C unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser beendet, mit Methylenechlorid extrahiert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit einem Gemisch Hexan/Essigsäureethylester (10 %) als Laufmittel und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt (farbloser Feststoff, 2,74 g, 85 %). FD-MS: $m/z = 389.8 [M^+]$ (calcd. 388.31). 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.30$ (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.79(d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.70(d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.63(d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.40(dd, $J = 1.5$ Hz, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.92(dd, $J = 2.2$ Hz, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.83(s, 3H, OMe), 3.99(t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $C(O)CH_2$), 1.80(p, $J = 7.2$ Hz, 2H, $C(O)CH_2CH_2$), 1.41(mb, 6H), 0.83(t, $J = 6.9$, 3H, CH_3). ^{13}C -NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 173.57$, 160.40, 140.24, 139.70, 126.88, 125.70, 120.74, 120.28, 119.76, 119.49, 119.30, 111.32, 102.23, 56.11, 39.42, 32.10, 29.23, 24.91, 22.94, 14.19. EA ber. (%) für $C_{20}H_{22}BrNO_2$: C, 61.86; H, 5.71; N, 3.61. Gefunden: C, 61.91; H, 5.67; N, 3.54.

1-[2-Methoxy-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-carbazol-9-yl]-heptan-1-on (44)



Ein Schlenkrohr wurde mit **43** (3 g, 7.73 mmol), Bis(pinacolato)diboron (2.28 g, 8.97 mmol) sowie Kaliumacetat (3.54 g, 36 mmol) befüllt und inertisiert. Dann wurden wasserfreies Toluol (90 mL) und Pd(dppf) (100 mg) zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei 80 °C unter Inertgas gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion durch Wasserzugabe beendet, mit Methylchlorid extrahiert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit einem Gemisch Hexan/Essigsäureethylester (10 %) als Laufmittel und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt (farbloser Feststoff, 2.97 g, 88 %). FD-MS: $m/z = 436.2 [M^+]$ (calcd. 435.38). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.34(\text{s}, 1\text{H}), 7.74(\text{m}, 3\text{H}), 7.64(\text{d}, J = 7.5 \text{ Hz}, 1\text{H}), 6.84(\text{dd}, J = 2.2 \text{ Hz}, J = 8.4 \text{ Hz}, 1\text{H}), 3.78(\text{s}, 3\text{H}, \text{OMe}), 2.98(\text{t}, J = 7.2 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{C}(\text{O})\text{CH}_2), 1.78(\text{m}, 2\text{H}, \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2), 1.27(\text{m}, 18\text{H}), 0.82(\text{t}, J = 6.9, 3\text{H}, \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 173.79, 160.59, 140.88, 138.47, 129.94, 129.35, 122.38, 120.91, 119.78, 118.68, 111.43, 102.22, 84.28, 56.02, 39.46, 32.12, 29.30, 25.14, 25.09, 23.02, 14.27$. EA ber. (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{BNO}_4$: C, 71.73; H, 7.87; N, 3.22. Gefunden: C, 72.04; H, 7.79; N, 3.23.

Synthese des Trimers 45

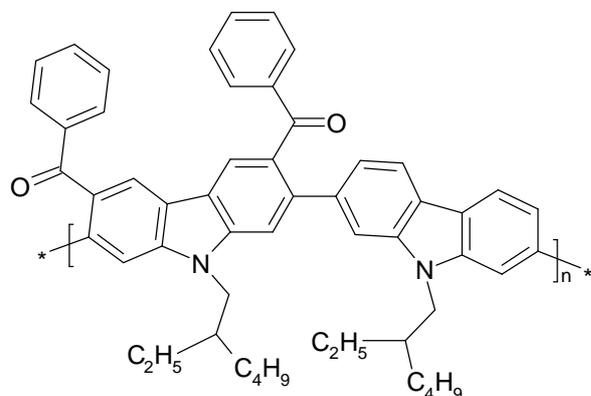


1,4-Dibrom-2,5-dinitrobenzol (700 mg, 2,15 mmol) und 1-[2-Methoxy-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-carbazol-9-yl]-heptan-1-on (1,92 g, 4,4 mmol) wurden in entgastem Toluol (20 mL) gelöst und dann mit entgaster K_2CO_3 -Lösung (6 mL, 2M) versetzt. Dazu wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (40 mg) gegeben und die Reaktionsmischung unter Argon für 18 h bei 70 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt, mit DCM extrahiert (3 x) und die organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, und das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert (823 mg, 50 %). FD-MS: $m/z = 782.1 [M^+]$ (calcd. 782.9). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.31(\text{s}, 2\text{H}), 8.06(\text{s}, 2\text{H}), 8.03(\text{d}, J = 7.9 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.97(\text{d}, J = 8.53 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.75(\text{s}, 2\text{H}), 7.41(\text{d}, J = 7.9 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.05(\text{d}, J = 8.53 \text{ Hz}, 2\text{H}), 3.94(\text{s}, 6\text{H}, \text{OCH}_3), 3.11(\text{t}, J = 7.27 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{C}(\text{O})\text{CH}_2), 1.91(\text{p}, J = 7.27 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{CH}_2), 1.38(\text{mb}, 12\text{H}, \text{Alkyl}), 0.91(\text{t}, J = 6.64 \text{ Hz}, 6\text{H}, \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): $\delta = 173.48, 160.92, 150.79, 140.90, 139.24, 136.82, 132.36, 127.65, 123.67, 121.11, 119.71, 119.48, 116.38, 111.88, 102.65, 56.31, 39.23, 31.79, 29.05, 24.97, 22.61, 14.05$. EA ber. (%) für $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8$: C, 70.57; H, 5.92; N, 7.16. Gefunden: C, 69.80; H, 6.04; N, 6.72.

5.3.1.4 Polymersynthesen

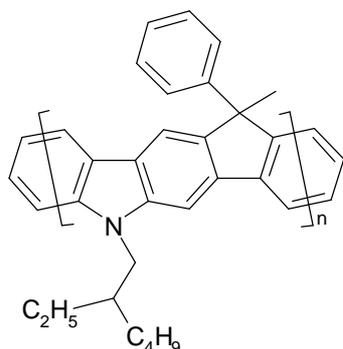
Die Elementaranalysen der Polymere liefern in den meisten Fällen zu niedrige Anteile für Kohlenstoff, was auf eine unvollständige Verbrennung (Rußen) während der Analyse zurückgeführt werden kann.

Poly(*N*-(2-ethylhexyl)-3,6-dibenzoyl-2,7-carbazol-*alt*-*N*-(2-ethylhexyl)-2,7-carbazol) (**52**)



N-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibrom-3,6-dibenzoylcarbazol (607 mg, 0,94 mmol), *N*-(2-Ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol (500 mg, 0,94 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (43 mg, 0,038 mmol) wurden in einer entgasten Mischung von wässriger K₂CO₃-Lösung (2 M, 3,5 mL) und THF (5 mL) gelöst. Die Reaktion wurde unter Rückfluss für 5 Tage gerührt und dann in eine Mischung von Methanol/HCl (250 mL / 50mL[2M]) gegeben. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen (gelber Feststoff, 660 mg, 91 %). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.55-7.20 (br m, 20H), 4.32 (br s, 2H, N-CH₂), 3.92 (br s, 2H, N-CH₂), 2.22 (br s, 1H, CH), 1.84 (br s, 1H, CH), 1.43-0.79 (br m, 28H, alkyl). EA ber. (%) für (C₅₄H₅₄N₂O₂)_n: C, 85.00; H, 7.13; N, 3.67. Gefunden: C, 83.48; H, 7.21; N, 3.37. FT-IR (KBr): 2955, 2924, 2854, 1658, 1597, 1461, 1377, 1268, 1066 cm⁻¹. GPC (PS-Standard): M_n = 4300 g/mol, M_w = 9200 g/mol, D = 2.1. GPC (PPP-Standard): M_n = 3600 g/mol, M_w = 6500 g/mol, D = 1.8. UV/VIS: λ_{max}^{abs} = 330 nm, PL: λ_{max}^{em} = 436 nm (THF).

Synthese von **54**:

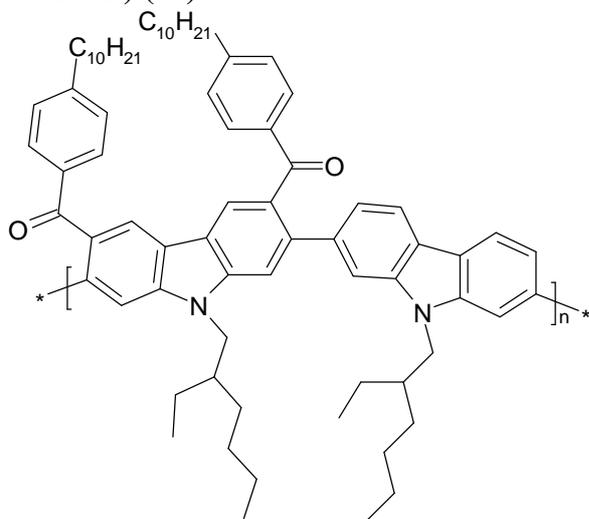


a) Eine Lösung von **52** (100 mg) in THF (20 mL) wurde auf -78 °C abgekühlt, schnell mit MeLi (2,65 mL, 4,25 mmol, 1,6 M) versetzt und dann langsam über 18 h auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Ethanol, Wasser und HCl beendet und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt (gelber Feststoff, 97 mg, 94 %). ¹H-NMR (250 MHz, THF-d₈): δ ≠ 8.91 (br s), 7.82 – 6.78 (br m), 4.19 (br s, N-CH₂), 2.61-0.87 (br m, alkyl). FT-IR (KBr): 3547, 2955, 2924, 2856, 1601, 1456, 1375, 1321, 1249, 1066, 698, 455

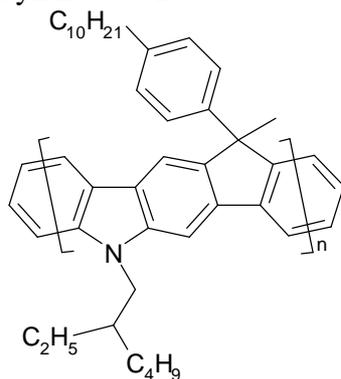
cm⁻¹. GPC (PS-Standard): $M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 10000$ g/mol, $D = 2.0$. GPC (PPP-Standard): $M_n = 4000$ g/mol, $M_w = 7100$ g/mol, $D = 1.8$.

b) Das Produkt aus a) wurde in Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit BF₃·Et₂O (1 mL, 8,1 mmol) versetzt. Nach 5 min wurde die Reaktion durch Ethanolzugabe (20 mL) beendet und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt (gelber Feststoff, 84 mg, 88 %). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.95 - 7.21 (br m), 4.11 (br s, N-CH₂), 3.60 (br s, N-CH₂), 2.51-0.83 (br m, alkyl). EA ber. (%) für (C₅₆H₅₈N₂)_n: C, 88.61; H, 7.70; N, 2.73; Gefunden: C, 87.81; H, 8.01; N, 3.50. GPC (PS-Standard): $M_n = 5400$ g/mol, $M_w = 10500$ g/mol, $D = 2.0$. GPC (PPP-Standard): $M_n = 4300$ g/mol, $M_w = 7200$ g/mol, $D = 1.7$. UV/VIS: λ_{max}^{abs} = 469 nm, λ_{max}^{em} = 471 nm (THF).

Poly(N-(2-ethylhexyl)-3,6-bis(4-decylbenzoyl)-2,7-carbazol-*alt*-N-(2-ethylhexyl)-2,7-carbazol) (53)

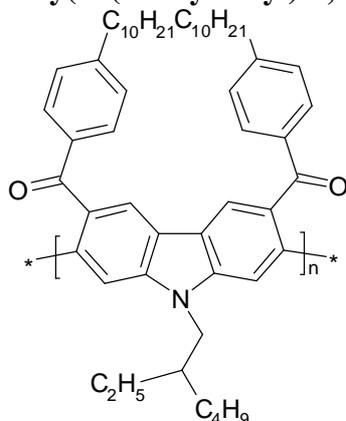


N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-dibrom-3,6-bis(4-decylbenzoyl)carbazol) (1g, 1,08 mmol), N-(2-Ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol (604 mg, 1,08 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (62 mg, 0,038 mmol) wurden in einer entgasten Mischung von wässriger K₂CO₃-Lösung (2 M, 3,5 mL), Toluol (5 mL) und 1-Butanol (1 mL) gelöst. Die Reaktion wurde unter Rückfluss für 3 Tage bei 80 °C gerührt und dann in eine Mischung von Methanol/HCl (250 mL / 50mL[2M]) gegeben. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und die Oligomere mittels einer Soxhlet-Extraktion durch Aceton entfernt (hellgrauer Feststoff, 1,02 g, 90 %). ¹H-NMR (250 MHz, THF-d₈): δ = 8.55 - 7.07 (br m, 18H), 4.48 (br s, 2H, N-CH₂), 4.01 (br s, 2H, N-CH₂), 2.53 - 1.91 (br m, 6H, CH and Ar-CH₂), 1.72 - 0.88 (br m, 66H, alkyl). EA ber. (%) für (C₇₄H₉₄N₂O₂)_n: C, 85.17; H, 9.08; N, 2.68; Gefunden: C, 83.26; H, 8.96; N, 2.61. FT-IR (KBr): 2957, 2925, 2853, 1659, 1600, 1458, 1325, 1262, 1200, 1176 cm⁻¹. GPC (PS-Standard): $M_n = 17000$ g/mol, $M_w = 27000$ g/mol, $D = 1.6$. GPC (PPP-Standard): $M_n = 12000$ g/mol, $M_w = 17000$ g/mol, $D = 1.4$. UV/VIS: λ_{max}^{abs} = 382 nm, PL: λ_{max}^{em} = 427 nm (THF).

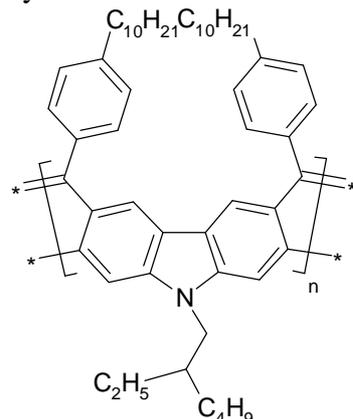
Synthese von **55**:

a) Das Polymer **53** wurde in der gleichen Weise mit Methyllithium umgesetzt wie Polymer **52**. Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert (200 mg, 98 %). FT-IR (KBr): 3550, 2957, 2924, 2852, 1601, 1457, 1321, 1248, 1193, 1075 cm^{-1} . GPC (PS-Standard): $M_n = 17000$ g/mol, $M_w = 32000$ g/mol, $D = 1.9$. GPC (PPP-Standard): $M_n = 12000$ g/mol, $M_w = 19200$ g/mol, $D = 1.6$.

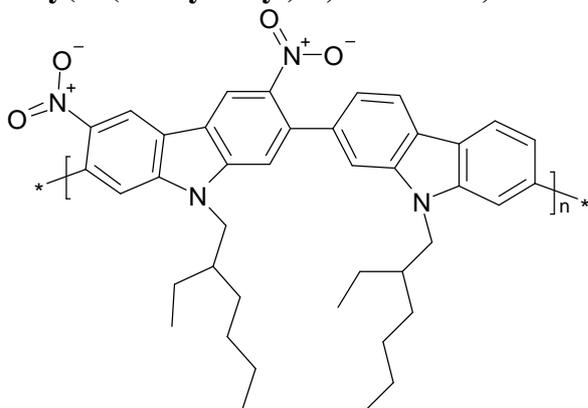
b) Der Ringschluss an dem Polymer aus Teilreaktion a) wurde mit der gleichen Methode wie bei **52** durchgeführt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff isoliert (164 mg, 83 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta \neq 7.75 - 6.66$ (br m), $4.27 - 3.67$ (br m, N- CH_2), 3.14 (br s), $2.53 - 0.78$ (br m, alkyl). EA ber. (%) für $(\text{C}_{76}\text{H}_{98}\text{N}_2)_n$: C, 87.80; H, 9.50; N, 2.69; Gefunden: C, 82.56; H, 9.70; N, 2.25. GPC (PS-Standard): $M_n = 13500$ g/mol, $M_w = 23000$ g/mol, $D = 1.7$. GPC (PPP-Standard): $M_n = 9700$ g/mol, $M_w = 14500$ g/mol, $D = 1.5$. UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 472$ nm, PL: $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 473$ nm (Chloroform).

Poly(N-(2-ethylhexyl)-3,6-bis(4-decylbenzoyl)-2,7-carbazol) (**56**)

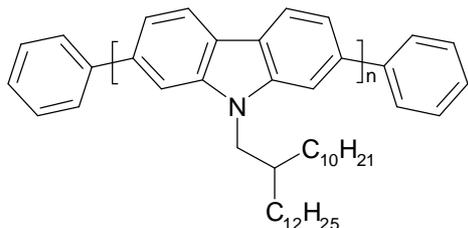
Bis-(1,5-cyclooctadiene)-nickel(0) (713 mg, 2,59 mmol), Cyclooctadiene (0,247 mL, 2,59 mmol) und 2',2'-Bipyridyl (380 mg, 2,43 mmol) wurden in wasserfreiem DMF (8 mL) sowie Toluol (5 mL) gelöst. Diese Katalysatormischung wurde für 30 min bei 80 °C gerührt und dann mit einer Lösung von N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-dibrom-3,6-bis(4-decylbenzoyl)carbazol) (1 g, 1,08 mmol) in wasserfreiem Toluol (11 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann für 5 Tage in der Dunkelheit bei 80°C gerührt. Das Polymer wurde in einer Mischung aus Methanol/konz. HCl (1:1) ausgefällt, 2 h gerührt und dann abfiltriert. Anschließend wurden mittels Soxhlet-Extraktion die Oligomere entfernt (Aceton) und das Polymer als gelber Feststoff erhalten (766 mg, 93 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta \neq 8.95-7.03$ (br m, 12H), 3.77 (br s, 2H), $2.38-0.42$ (br m, 57H). EA ber. (%) für $(\text{C}_{54}\text{H}_{71}\text{NO}_2)_n$: C, 84.65; H, 9.34; N, 1.83. Gefunden: C, 81.11; H, 9.46; N, 2.07. FT-IR (KBr): 2922, 2853, 1656, 1597, 1457, 1257, 587 cm^{-1} . GPC (PS-Standard): $M_n = 21,000$ g/mol, $M_w = 99,000$ g/mol, $D = 4.7$. GPC (PPP-Standard): $M_n = 14900$ g/mol, $M_w = 50300$ g/mol, $D = 3.4$. UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 338$ nm, PL: $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 438$ nm (THF).

Synthese von **57**:

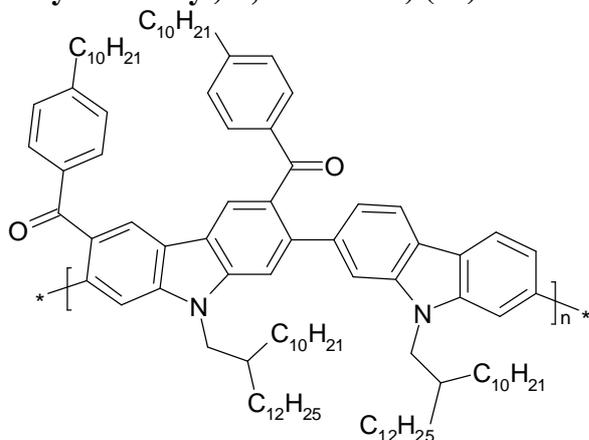
Zu einer Suspension von Tricyclohexylzinn-sulfid (443 mg, 5,73 mmol) und **56** (100 mg) in Dioxan (10 mL) wurde unter Argon Bortrichlorid (0,52 mL, 0,52 mmol, 1 M in Hexan) hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt und dann in Methanol geschüttet. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und mit HCl (2M), Ethanol sowie Aceton gewaschen (brauner Feststoff, 82 mg, 85 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.58-6.59 (br m), 4.37 (br m, N- CH_2), 2.53-0.80 (br m, Alkyl). EA ber. (%) für $(\text{C}_{54}\text{H}_{71}\text{N})_n$: C, 88.34; H, 9.75; N, 1.91. Gefunden: C, 78.98; H, 9.21; N, 1.85. FT-IR (KBr): 2921, 2849, 1600, 1463, 1284, 1176, 836 cm^{-1} . GPC (PS-Standard): M_n = 11,000 g/mol, M_w = 61,000 g/mol, D = 5.5. GPC (PPP-Standard): M_n = 8900 g/mol, M_w = 42700 g/mol, D = 4.8. UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ = 457 nm, PL: $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ = 467 nm (THF).

Poly(*N*-(2-ethylhexyl)-3,6-dinitro-2,7-carbazol-*alt*-*N*-(2-ethylhexyl)-2,7-carbazol) (**36**)

N-((2-Ethylhexyl)-2,7-dibrom-3,6-dinitrocarbazol) (0,31 g, 0,58 mmol) und *N*-(2-Ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol (0,312 g, 0,58 mmol) wurden in einem Gemisch aus THF (3 mL) und wässriger K_2CO_3 -Lösung (2 mL, 2 M) unter Argon gelöst. Zu der Reaktionslösung wurde ~ 30 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator gegeben und alles unter Rückfluss für 48 h gerührt. Das Polymer wurde in einer Mischung aus Methanol/konz HCl ausgefällt und abfiltriert. Im Anschluss wurde das Polymer in wenig THF gelöst, in Methanol/konz HCl gefällt und filtriert. Mittels einer Soxhlet-Extraktion (Aceton, 1d) wurden die Oligomere entfernt (gelber Feststoff, 350 mg, 92 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF-d_8): δ = 9.05-7.35 (m, 10H), 4.50-4.29(br m, 4H,N- CH_2), 2.19(s, 2H, CH), 1.42-0.85 (br m, 28H,Alkyl). EA ber. (%) für $(\text{C}_{54}\text{H}_{71}\text{N})_n$: C, 74.51; H, 6.88; N, 8.69. Gefunden: C, 74.47; H, 7.15; N, 7.24. FT-IR (KBr): 2956, 2926, 2856, 1603, 1521, 1459, 1331, 1198, 1099 cm^{-1} . GPC (PS-Standard): M_n = 5400 g/mol, M_w = 15000 g/mol, D = 2.7. GPC (PPP-Standard): M_n = 4400 g/mol, M_w = 10100 g/mol, D = 2.3. UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ = 308 nm, PL: $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ = 415 nm (THF).

Poly(N-(2-decyl-tetradecyl)carbazol-2,7-diyl) (63)

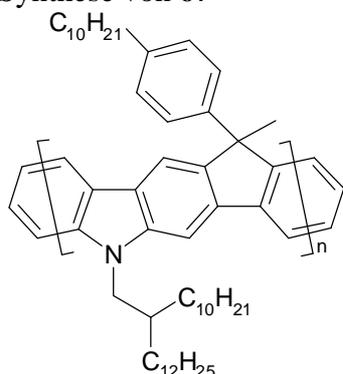
In ein mit Ni(COD)₂ (515 mg, 1.87 mmol), 2,2'-Bipyridyl (293 mg, 1.87 mmol), Toluol (3 mL) sowie mit DMF (3 mL) gefülltes Schlenkrohr wurde unter Inertgasatmosphäre 1,5-Cyclooctadien (COD) (0.23 mL, 1.87 mmol) gegeben. Dieses Schlenkrohr wurde unter Lichtausschluss für 30 min in einem Ölbad auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde in Toluol (6 mL) unter einer Argonatmosphäre gelöstes N-(2-decyl-tetradecyl)-2,7-dibromcarbazol (1 g, 1.08 mmol) sowie Brombenzol (2.6 µL, 0.025 mmol) mittels einer Spritze zu der Katalysatorlösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann für 3 Tage in der Dunkelheit bei 80°C gerührt. Das Polymer wurde in einer Mischung aus Methanol/konz. HCl (1:1) ausgefällt, 2 h gerührt und dann abfiltriert. Anschließend wurden mittels Soxhlet-Extraktion die Oligomere entfernt (Aceton) und das Polymer als hellgelber Feststoff erhalten (318 mg, 84 %). ¹H-NMR (250 MHz, THF-d₈): δ²= 8.22(d, J = 7.28 Hz, 2H), 7.86-7.32 (m, 4H), 4.46(s, 2H), 2.37(s, 1H), 1.51-1.21(m, 40H), 0.86(m, 6H). EA ber. (%) für (C₃₆H₅₅N)_n: C, 86.16; H, 11.05; N, 2.79. Gefunden: C, 86.13; H, 11.04; N, 2.65. GPC (PS-Standard): M_n = 39100 g/mol, M_w = 75500 g/mol, D = 1.93. GPC (PPP-Standard): M_n = 24700 g/mol, M_w = 40900 g/mol, D = 1.66. UV/VIS: λ^{abs}_{max} = 393 nm, PL: λ^{em}_{max} = 421 nm(THF).

Poly(N-(2-decyltetradecyl)-3,6-bis(4-decylbenzoyl)-2,7-carbazol-alt-N-(2-decyltetradecyl)-2,7-carbazol) (66)

N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-dibrom-3,6-bis(4-decylbenzoyl)carbazol) (0,76 g, 0,662 mmol) und N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazol) (0,5 g, 0,662 mmol) wurden in einem Gemisch aus Toluol (10 mL), n-Butanol (1 mL) und wässriger K₂CO₃-Lösung (5 mL, 2 M) unter Argon gelöst. Zu der Reaktionslösung wurde ~ 8 mg Pd(PPh₃)₄ als Katalysator gegeben und alles bei 80°C Ölbadtemperatur für 48 h sowie anschließend bei 100°C für 24 h gerührt. Das Polymer wurde in einer Mischung aus Methanol/konz HCl ausgefällt und abfiltriert. Im Anschluss wurde das Polymer in wenig THF gelöst, in Methanol/konz HCl gefällt und filtriert. Mittels einer Soxhlet-Extraktion (Aceton, 3d) wurden die Oligomere entfernt (gelber Feststoff, 809 mg, 82 %). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ²= 8.24 - 7.10(mb, 18H), 4.37(sb, 2H, NCH₂), 3.92(sb, 2H, NCH₂), 2.56(mb, 5H), 1.85 - 0.84(mb, 131H). EA ber. (%) für (C₅₄H₇₁N)_n: C, 85.31; H, 10.67; N, 1.88. Gefunden: C, 84.47; H, 10.53; N, 1.43. IR (cm⁻¹, KBr): 2923, 2851, **1659**, 1602, 1458, 1396, 1327, 1266, 1177, 851, 808, 772. GPC (THF, PS): M_n = 15000 g/mol, M_w = 28000 g/mol. GPC (THF,

PPP): $M_n = 11000$ g/mol, $M_w = 17000$ g/mol. UV/VIS: $\lambda_{MAX} = 368$ nm, PL: $\lambda_{MAX} = 422$ nm (in THF).

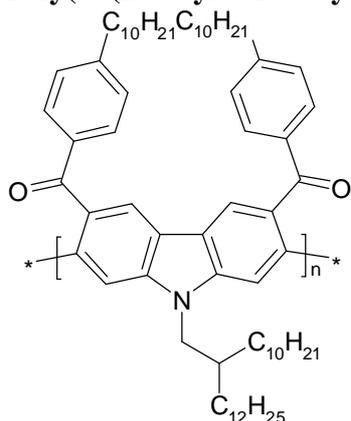
Synthese von **67**



a) Polymer **66** (600 mg) wurde in anhyd. THF (25 mL) gelöst und unter Argon auf -78 °C abgekühlt. Dann wurde MeLi (5 mL, 1,6 M) zugegeben und langsam über Nacht erwärmen lassen. Die Reaktion wurde durch Wasserzugabe beendet und das Polymer in DCM aufgenommen. Die organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Polymer in wenig THF gelöst. Das Polymer wurde anschließend in MeOH/Wasser (10:1) ausgefällt und filtriert (602 mg, 98 %). IR (cm^{-1} , KBr): **3554**, 2923, 2851, 1600, 1456, 1368, 1321, 1259, 1106, 812.

b) Das unter a) erhaltene Polymer (550 mg) wurde in DCM (100 mL) gelöst und mit $BF_3 \cdot ETO_2$ (0,9 mL) versetzt und für 2h gerührt. Dann wurde durch Zugabe von Ethanol das Polymer ausgefällt und abfiltriert. Das Polymer wurde in wenig THF gelöst, in MeOH gefällt und filtriert (503 mg, 92 %). 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.83 - 7.04$ (mb, 8H), 2.49 - 0.85 (mb, 71H). EA ber. (%) für $(C_{54}H_{71}N)_n$: C, 87.15; H, 10.97; N, 1.88. Gefunden: C, 85.38; H, 11.01; N, 1.34. GPC (THF, PS): $M_n = 26700$ g/mol, $M_w = 136000$ g/mol. GPC (THF, PPP): $M_n = 18700$ g/mol, $M_w = 65500$ g/mol. UV/VIS: $\lambda_{MAX} = 476$ nm, PL: $\lambda_{MAX} = 481$ nm (in Chloroform).

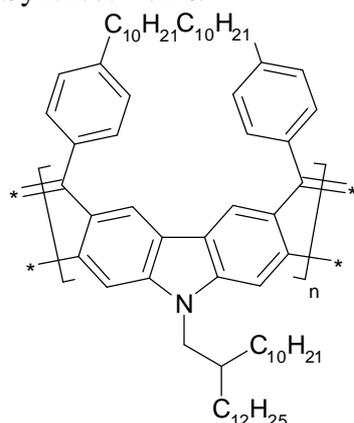
Poly(N-(2-decyltetradecyl)-3,6-bis(4-decylbenzoyl)-2,7-carbazol) (**68**)



In ein mit $Ni(COD)_2$ (344 mg, 1,25 mmol), 2,2'-Bipyridyl (183 mg, 1,17 mmol), 5 mL DMF und Toluol (3 mL) gefülltes Schlenkrohr wurde unter Inertgasatmosphäre 1,5-Cyclooctadien (COD) (0,154 mL, 1,25 mmol) gegeben. Dieses Schlenkrohr wurde unter Lichtausschluss für 30 min in einem Ölbad (80 °C) erhitzt. Anschließend wurde das in Toluol (7 mL) unter Argonatmosphäre gelöste N-((2-Decyltetradecyl)-2,7-dibrom-3,6-bis(4-decylbenzoyl)carbazol) (500 mg, 1,07 mmol) mittels einer Spritze zu der Katalysatorlösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann für 3 Tage in der Dunkelheit bei 80 °C gerührt. Das Polymer wurde in eine Mischung aus Methanol/HCl (konz) gegossen, mit Methylenchlorid extrahiert

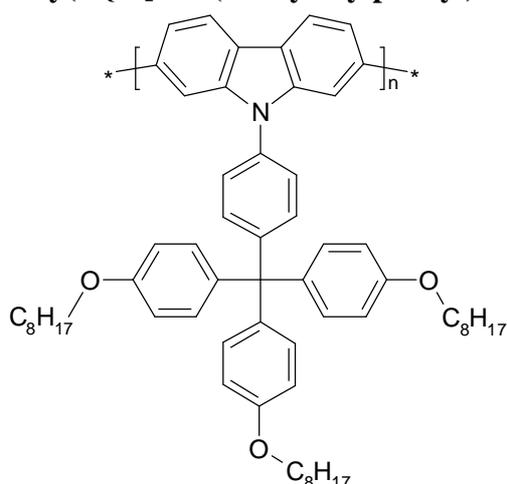
und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Polymer in wenig THF gelöst. Das Polymer wurde in Methanol gefällt, filtriert und für 5 Tage in einer Soxhlet-Apparatur gewaschen (412 mg, ~ 80 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF-d_8): $\delta = 8.11(\text{s}, 2\text{H})$, $7.79(\text{s}, 4\text{H})$, $7.45(\text{s}, 2\text{H})$, $7.07(\text{s}, 4\text{H})$, $4.00(\text{sb}, 3\text{H})$, $2.55(\text{s}, 4\text{H})$, $1.55\text{-}0.85(\text{mb}, 85\text{H})$. EA ber. (%) für $(\text{C}_{54}\text{H}_{71}\text{N})_n$: C, 84.88; H, 10.48; N, 1.41. Gefunden: C, 84.38; H, 10.55; N, 1.25. GPC (THF, PS): $M_n = 17500$ g/mol, $M_w = 36000$ g/mol, $D = 2.2$. GPC (THF, PPP): $M_n = 12000$ g/mol, $M_w = 21000$ g/mol, $D = 1.8$. UV/VIS: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{ABS}} = 333$ nm, PL: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{PL}} = 436$ nm (THF).

Synthese von **69**



Zu dem in Tetrachlorethan (10 mL) gelösten Poly(N-(2-decyltetradecyl)-3,6-bis(4-decylbenzoyl)-2,7-carbazol) (200 mg) wurde unter Argon Tricyclohexylzinnsulfid (684 mg, 0,89 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 115 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde das Polymer in Methanol gefällt, filtriert und gründlich mit HCl (2M), Ethanol und Aceton gewaschen. (191 mg, ~ 95 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF-d_8): $\delta = 8.23\text{-}7.05(\text{mb}, 12\text{H})$, $4.7(\text{sb}, 2\text{H})$, $2.49(\text{sb}, 4\text{H})$, $1.70\text{-}0.86(\text{mb}, 85\text{H})$. EA ber. (%) für $(\text{C}_{54}\text{H}_{71}\text{N})_n$: C, 82.71; H, 10.83; N, 1.46. Gefunden: C, 82.74; H, 11.34; N, 1.55. GPC (THF, PS): $M_n = 10000$ g/mol, $M_w = 34000$ g/mol, $D = 3.5$. GPC (THF, PPP): $M_n = 8000$ g/mol, $M_w = 20000$ g/mol, $D = 2.5$. UV/VIS: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{ABS}} = 460$ nm, PL: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{PL}} = 505$ nm (Chloroform).

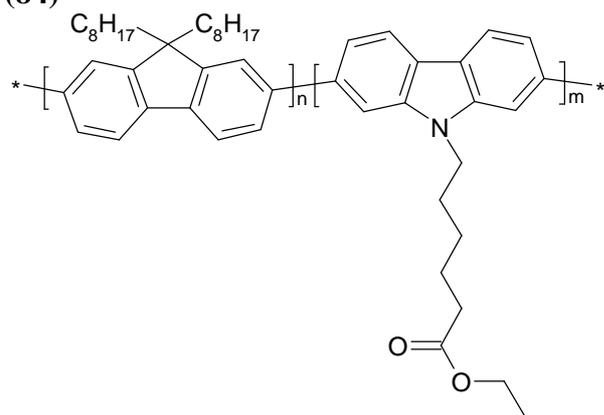
Poly(9-{4-[tris-(4-octyloxy-phenyl)-methyl]-phenyl}carbazol-2,7-diyl) (**76**)



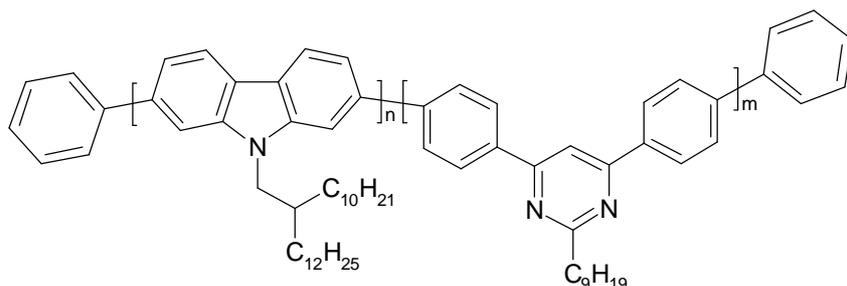
In ein mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (257 mg, 0,93 mmol), 2,2'-Bipyridyl (140 mg, 0,89 mmol), DMF (1,5 mL) und Toluol (1 mL) gefülltes Schlenkrohr wurde unter Inertgasatmosphäre 1,5-Cyclooctadien (COD) (0,11 mL, 0,93 mmol) gegeben. Dieses Schlenkrohr wurde unter Lichtausschluss für 30 min in einem Ölbad (80 °C) erhitzt. Anschließend wurde das in Toluol (3 mL) unter Argonatmosphäre gelöstes 2,7-Dibrom-9-{4-[tris-(4-octyloxy-phenyl)-methyl]-phenyl}carbazol (400 mg, 0,38 mmol) mittels einer Spritze zu der Katalysatorlösung

hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann für 4 Tage in der Dunkelheit bei 80°C gerührt. Das Polymer wurde in einer Mischung aus Methanol/HCl (konz) gegossen und filtriert. Anschließend wurde das Polymer in wenig THF gelöst, in Methanol/HCl gefällt, filtriert und für 1 Tag in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton gewaschen (280 mg, ~ 83 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF- d_8): δ = 8.24(s, 2H), 7.60(m, 8H), 7.10(d, J = 7.55 Hz, 6H), 6.76(d, J = 8.17 Hz, 6H), 3.88(s, 6H), 1.27(m, 33H), 0.85(s, 9H). EA ber. (%) für $(\text{C}_{61}\text{H}_{73}\text{N})_n$: C, 84.38; H, 8.47; N, 1.61. Gefunden: C, 83.01; H, 9.84; N, 1.49. GPC (THF, PS): M_n = 91000 g/mol, M_w = 224000 g/mol, D = 2.4. GPC (THF, PPP): M_n = 53000 g/mol, M_w = 105000 g/mol, D = 2.0. UV/VIS: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{ABS}}$ = 387 nm, PL: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{PL}}$ = 415 nm (THF).

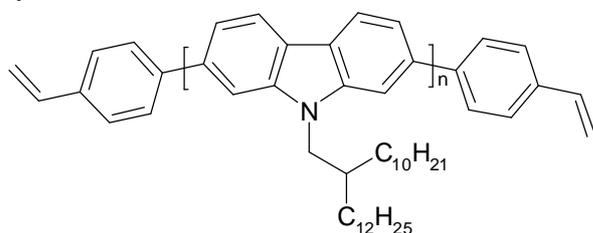
Poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-(N-(5-ethoxycarbonylpentyl)carbazol-2,7-diyl)]
(84)



In ein mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (1,5 g, 5,45 mmol), 2,2'-Bipyridyl (800 mg, 5,12 mmol), 6 mL Toluol sowie mit 6 mL DMF gefülltes Schlenkrohr wurde unter Inertgasatmosphäre 1,5-Cyclooctadien (COD) (0,67 mL, 6,49 mmol) gegeben. Dieses Schlenkrohr wurde unter Lichtausschluss für 30 min in einem Ölbad erhitzt. Anschließend wurden die in Toluol (12 mL) unter Argonatmosphäre gelösten Monomere 6-(2,7-Dibromcarbazol-9-yl)hexansäureethylester (213 mg, 0,45 mmol) und 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (1 g, 1,82 mmol) mittels einer Spritze zu der Katalysatorlösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann für 4 Tage in der Dunkelheit bei 80°C gerührt. Nachdem 0,5 mL Brombenzol zugegeben wurde, wurde die Reaktion noch für weiter 18 h fortgeführt. Das Polymer wurde in einer Mischung aus Methanol/konz. HCl (1:1) ausgefällt, 6 h gerührt und dann abfiltriert. Im Anschluss wurde das Polymer in wenig Toluol gelöst, in Methanol/konz. NH_3 -Lösung (1:1) gefällt und wiederum 6 h gerührt. Das abfiltrierte Polymer wurde in Toluol (~75 mL) gelöst und dann 18 h zusammen mit gesättigter Na_2EDTA -Lösung (100 mL) stark gerührt. Anschließend wurde das Polymer in Methanol gefällt (815 mg, ~96%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ = 8.23(mb, Aryl-H), 8.02(sb, Aryl-H), 7.81(sb, Aryl-H), 3.95(mb, Alkyl-H), 2.19(sb, Alkyl-H), 1.96(mb, Alkyl-H), 1.14(mb, Alkyl-H), 0.86(mb, Alkyl-H), 0.39(mb, Alkyl-H). EA ber. (%) für $(\text{C}_{136}\text{H}_{181}\text{NO}_2)_n$: C, 87.73; H, 9.80; N, 0.75. Gefunden: C, 86.34; H, 9.87; N, 0.68. IR (cm^{-1} , KBr): 3431 (H_2O), 2924, 2851, **1734**, 1603, 1456, 1375, 1327, 1095, 809, 466. GPC (PS) : M_n = 150000 g/mol, M_w = 450000 g/mol, D = 3.0. GPC (THF, PPP): M_n = 82300 g/mol, M_w = 192600 g/mol, D = 2.3. UV/VIS: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{ABS}}$ = 389 nm, PL: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{PL}}$ = 420 nm (THF).

Synthese von **71**

In ein mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (998 mg, 3,36 mmol), 2,2'-Bipyridyl (567 mg, 3,36 mmol), 6 mL Toluol sowie mit 6 mL DMF gefülltes Schlenkrohr wurde unter Inertgasatmosphäre 1,5-Cyclooctadien (COD) (0,44 mL, 3,36 mmol) gegeben. Dieses Schlenkrohr wurde unter Lichtausschluss für 30 min in einem Ölbad erhitzt (80 °C). Anschließend wurden die in Toluol (12 mL) unter Argonatmosphäre gelösten Monomere **62** (900 mg, 1,36 mmol), 4,6-Bis-(4-brom-phenyl)-2-nonylpyrimidin (78 mg, 0,15 mmol) und Brombenzol (7,1 mg, 0,045 mmol) mittels einer Spritze zu der Katalysatorlösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann für 2 Tage in der Dunkelheit bei 80°C gerührt. Das Polymer wurde in einer Mischung aus Methanol/konz. HCl (1:1) ausgefällt, 6 h gerührt und dann abfiltriert. Im Anschluss wurde das Polymer in wenig Toluol gelöst, in Methanol/konz. NH_3 -Lösung (1:1) gefällt und abfiltriert (726 mg, ~98 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF-d_8): δ = 8.52(m, Aryl-H Py), 8.22(m, Aryl-H Cz), 7.87(m, Aryl-H Cz), 7.52(m, Aryl-H Cz), 4.45(sb, NCH_2), 3.12(sb, Alkyl-H Py), 1.51(sb, Alkyl-H), 1.21(sb, Alkyl-H), 0.85(mb, Alkyl-H). EA ber. (%) für $(\text{C}_{349}\text{H}_{523}\text{N}_{11})_n$: C, 86.02; H, 10.82; N, 3.16. Gefunden: C, 86.16; H, 10.69; N, 2.97. GPC (PS) : M_n = 43600 g/mol, M_w = 100000 g/mol, D = 2.3. GPC (THF, PPP): M_n = 27500 g/mol, M_w = 52000 g/mol, D = 1.9. UV/VIS: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{ABS}} = 391$ nm, PL: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{PL}} = 421$ nm (THF).

Synthese von **86**

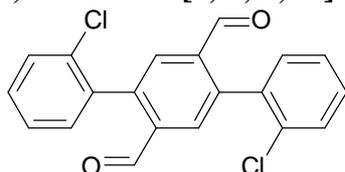
In ein mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (783 mg, 2,85 mmol), 2,2'-Bipyridyl (418 mg, 2,68 mmol), 3 mL Toluol sowie mit 3 mL DMF gefülltes Schlenkrohr wurde unter Inertgasatmosphäre 1,5-Cyclooctadien (COD) (0,35 mL, 2,85 mmol) gegeben. Dieses Schlenkrohr wurde unter Lichtausschluss für 30 min in einem Ölbad erhitzt (80 °C). Anschließend wurden die in Toluol (5 mL) unter Argonatmosphäre gelösten Monomere **62** (667 g, 1,01 mmol) und p-Bromstyrol (33 mg, 0,18 mmol) mittels einer Spritze zu der Katalysatorlösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann für 3 Tage in der Dunkelheit bei 80°C gerührt. Das Polymer wurde in einer Mischung aus Methanol/konz. HCl (1:1) ausgefällt, 6 h gerührt und dann abfiltriert. Im Anschluss wurde das Polymer in wenig Toluol gelöst, in Methanol/konz. NH_3 -Lösung (1:1) gefällt und wiederum filtriert (402 mg, ~74 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF-d_8): δ = 8.22(m, Aryl-H Cz), 7.86(s, Aryl-H Cz), 7.65(m, Aryl-H Cz + Styrol), 6.79(m, $\text{CH}=\text{C}$), 5.83(m, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.23(m, $\text{CH}_2=\text{C}$), 4.45(sb, NCH_2), 2.37(sb, Alkyl-H), 1.51(sb, Alkyl-H), 1.21(sb, Alkyl-H), 0.85(mb, Alkyl-H). EA ber. (%) für $(\text{C}_{136}\text{H}_{181}\text{NO}_2)_n$: C, 86.27; H, 10.98; N, 2.75. Gefunden: C, 84.46; H, 10.92; N, 2.42. IR (cm^{-1} , KBr): 3427 (H_2O), 2923, 2851, 1601, 1453, 1331, 1256, 1063, 800. GPC (PS) : M_n = 7100 g/mol, M_w = 17000 g/mol, D = 2.4. GPC (THF, PPP): M_n = 5700 g/mol, M_w = 11600 g/mol, D = 2.0. UV/VIS: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{ABS}} = 389$ nm, PL: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{PL}} = 420$ nm (THF).

5.3.2 Imidazolhaltige Ter- und Polyphenylene

5.3.2.1 Synthese der discotischen Moleküle

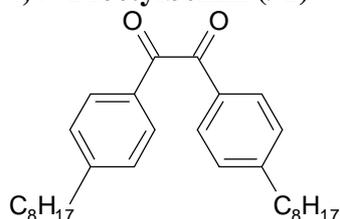
2,5-Dibromterephthalaldehyd (**88**) wurde entsprechend der Synthese von J. R. Naylor² und 4,4'-Dihydroxybenzil nach der Vorschrift von Leonard³ et al. gewonnen.

2,2''-Dichlor-[1,1',4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbaldehyd (**89**)



2-Chlorophenylboronsäure (1 g, 6,3 mmol), 2,5-Dibromterephthalaldehyd (888 mg, 3,04 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (73 mg, 0,063 mmol) wurden in einer entgasten Mischung von wässriger K₂CO₃-Lösung (2 M, 16 mL) und THF (48 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss für 48 h gerührt und dann durch Zugabe von HCl (2M) beendet. Die Mischung wurde mit DCM extrahiert (3 x) und die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (10 % EE in Hexan) gesäubert (hellgelber Feststoff, 782 mg, 72 %). Schmp.: 217 °C. FD-MS: m/z = - [M⁺] (calcd. 355,22). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9,89(s, 2H), 7,99(s, 2H), 7,55(m, 8H). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CD₂Cl₂): δ = 190,86, 142,46, 137,22, 135,96, 133,70, 132,14, 130,67, 130,51, 130,06, 127,66. EA ber. (%) für C₂₀H₁₂Cl₂O₂: C, 67,63; H, 3,41. Gefunden: C, 67,49; H, 3,43.

4,4'-Dioctylbenzil (**92**)

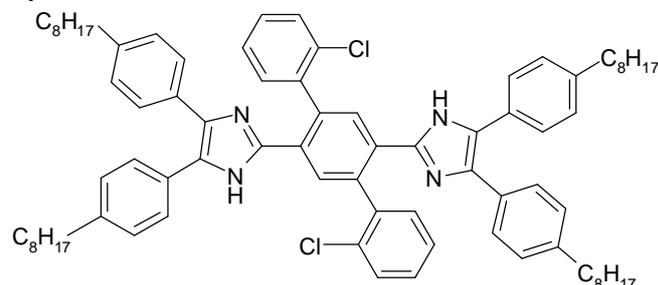


- In einem Zweihalskolben wurde Magnesium (1,35 g, 55,7 mmol) in anhydr. THF (35 mL) vorgelegt und dann langsam mit 4-Octylbrombenzol (15g, 55,7 mmol) versetzt. Nach dem Anspringen der Reaktion wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt, bis alles Magnesium aufgebraucht worden war.
- In einem zweiten Kolben wurde unter Argon eine Suspension aus Cu(I)Br (7,99 g, 55,7 mmol) in anhydr. THF (70 mL) mit einer Lösung von LiBr (9,69 g, 111,5 mmol) in anhydr. THF (70 mL) versetzt und solange gerührt, bis die entstandene Mischung homogen war. Dann wurde die Mischung auf 0 °C abgekühlt, mit der unter a) dargestellten Grignard-Lösung sowie Oxalylchlorid (1,99 mL, 23,27 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde 15 min bei 0 °C gerührt und dann durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung beendet.

Die Mischung wurde mit DCM extrahiert (3 x) und die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (2 % Ethylacetat in Hexan) gesäubert (gelbes Öl, 8,03 mg, 80 %). FD-MS: m/z = 434,3 [M⁺] (calcd. 434,67). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,88(d, J = 8,22 Hz, 4H), 7,35(d, J = 8,20 Hz, 4H), 2,70(t, J = 7,25 Hz, 4H, PhCH₂), 1,65(m, 4H, CH₂), 1,29(m, 20H, Alkyl), 0,90(t, J = 6,95 Hz, 6H, CH₃). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CD₂Cl₂): δ =

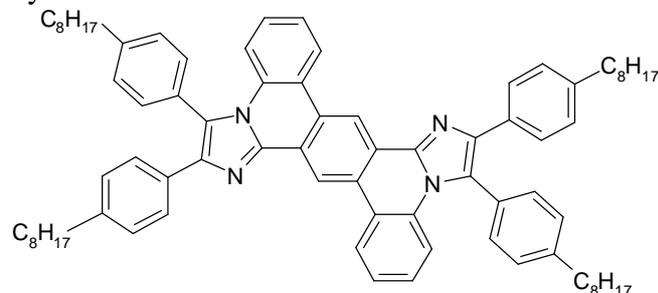
194.96, 151.58, 131.28, 130.30, 129.50, 36.59, 32.30, 31.46, 29.83, 29.69, 29.66, 23.09, 14.31.

Synthese von **93**



4,4'-Dioctylbenzil (**92**) (4,75 g, 11 mmol) und 2,2''-Dichlor-[1,1',4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbaldehyd (**89**) (1,5 g, 4,2 mmol) wurden zusammen mit Ammoniumacetat (8,24 g, 107 mmol) in konz. Essigsäure (60 mL) für 18 h unter Argon auf 120°C erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und mit Ammoniak basisch gemacht. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde in Methylenchlorid aufgenommen, die beiden Phasen getrennt sowie die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das Produkt säulenchromatographisch gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert (gelber Feststoff, 2,35 g, 47 %). Schmp.: 138 °C. FD-MS: m/z = 1185.4 [M⁺] (calcd. 1184.59). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.33(s, 2H), 8.23(2s, 2H, NH), 7.56(m, 12H), 7.10(d, J = 8.2 Hz, 8H), 6.95(d, J = 8.2 Hz, 4H), 2.57(t, J = 7.6 Hz, 8H), 1.59(m, 8H), 1.28(sb, 40H), 0.87(m, 12H). ¹³C-NMR (75.46 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ = 144.08, 142.44, 140.04, 135.98, 134.40, 132.02, 130.84, 130.52, 130.18, 128.66, 127.96, 127.52, 35.87, 32.01, 31.24, 29.58, 29.49, 29.34, 22.75, 14.13. EA ber. (%) für C₈₀H₉₆Cl₂N₄: C, 81.12; H, 8.17; N, 4.73. Gefunden: C, 82.37; H, 8.56; N, 4.64.

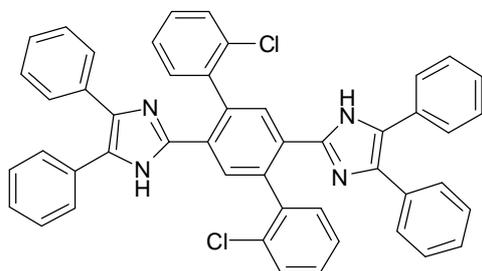
Synthese von **94**



Zu einer Suspension aus **93** (1,0 g, 8,44 mmol) und NaOt-Bu (228 mg, 2,37 mmol) in wasserfreiem Toluol (25 mL) wurden Palladiumacetat (10 mg, 0,04 mmol) sowie Triethylphosphin (1,27 mL, 1 mol/L Lösung in THF) gegeben. Die Reaktion wurde für 2 Tage unter Argon bei 115°C gerührt und dann durch Zugabe von HCl (2M) beendet. Die Mischung wurde mit DCM extrahiert (3 x) und die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Methylenchlorid/Hexan = 1:1) sowie durch Rekristallisation aus Toluol gesäubert (gelber Feststoff, 794 mg, 85 %). Schmp.: 314 °C. FD-MS: m/z = 1112.4 [M⁺] (calcd. 1111.67). ¹H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ = 9.79(s, 2H), 8.80(d, J = 8.19 Hz, 2H), 7.60(d, J = 8.19 Hz, 4H), 7.37(m, 12H), 7.18(t, J = 7.68 Hz, 2H), 7.09(d, J = 8.19 Hz, 4H), 2.77(t, J = 7.17 Hz, 4H), 2.58(t, J = 7.43 Hz, 4H), 1.76(p, J = 7.43 Hz, 4H), 1.61(p, J = 7.43 Hz, 4H), 1.32 (m, 40H), 0.89(m, 12H), 0.88(m, 6H). ¹³C-NMR (75.46 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ = 144.57, 142.45, 141.99, 141.92, 134.19, 132.32, 131.79, 130.53, 129.78, 128.60, 128.32, 128.19, 128.13, 126.16, 125.36, 124.98, 124.22, 122.94, 118.46, 117.92, 36.07, 35.90, 32.06, 32.05, 31.37, 31.26, 29.65, 29.63, 29.54, 29.46, 29.37, 22.81,

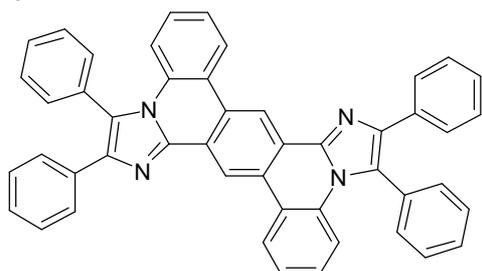
22.78, 14.16, 14.15. EA ber. (%) für $C_{80}H_{94}N_4$: C, 86.44; H, 8.52; N, 5.04. Gefunden: C, 86.93; H, 8.69; N, 5.18.

Synthese von **90**



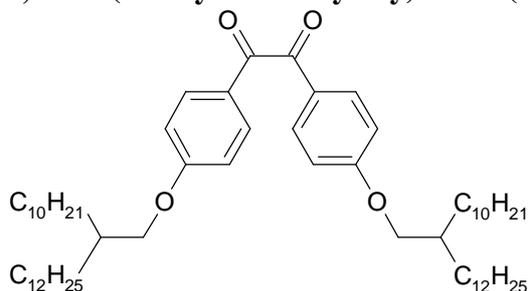
Benzil (927 mg, 4,41 mmol), 2,2''-Dichlor-[1,1',4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbaldehyd (756 mg, 2,1 mmol) und Ammoniumacetat (4,41 g, 54 mmol) wurden in Eisessig (30 mL) in der gleichen Weise wie **93** umgesetzt. Das gelbe Produkt wurde aus Chloroform/Hexan umkristallisiert (883 mg, 57 %). FD-MS: $m/z = 734.1 [M^+]$ (calcd. 735.72). 1H -NMR (250 MHz, THF- d_8): $\delta = 11.04$ (mb, 2H, NH), 7.95(s, 2H), 7.56(m, 12H), 7.34(m, 28H). ^{13}C -NMR (62.9 MHz, THF- d_8): $\delta = 141.88, 138.40, 138.21, 136.40, 132.89, 132.62, 130.84, 129.76, 129.15, 129.05, 128.57, 128.23, 127.77, 127.25, 126.60$. EA ber. (%) für $C_{80}H_{96}Cl_2N_4$: C, 78.36; H, 4.38; N, 7.62. Gefunden: C, 78.06; H, 4.33; N, 7.11.

Synthese von **91**



Die Planarisierung von **90** wurde mit Palladiumacetat in der gleichen Weise wie **94** vorgenommen und es ergab sich ein gelber unlöslicher Feststoff (82 %). MALDI-TOF: $m/z = 662 [M^+]$ (calcd. 662.80).

4,4'-Bis(2-decyltetradecyloxy)benzil (**96**)

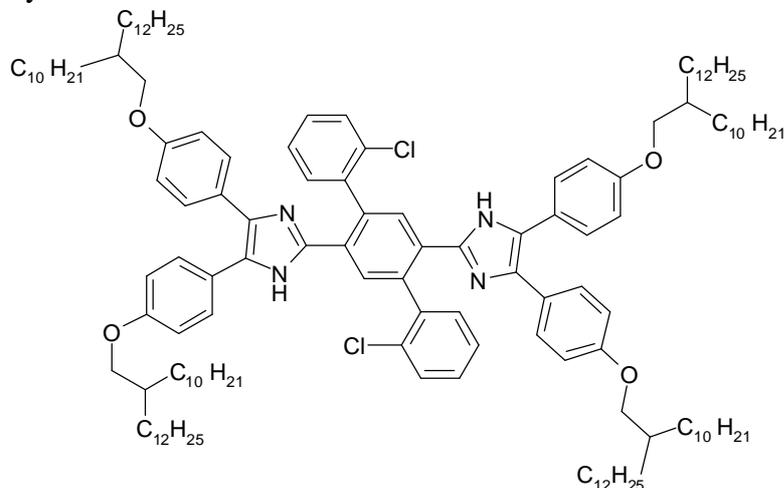


4,4'-Dihydroxybenzil (6 g, 24,7 mmol) wurde in anhydr. DMF (40 mL) gelöst und mit K_2CO_3 (6,85 g, 49,56 mmol) versetzt. Nach ~30 min wurde 2-Decyltetradecylbromid (22,75 g, 54,5 mmol) zugegeben und die Mischung unter Argon für 18 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde abgekühlt, mit Wasser versetzt und die Mischung mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (5 % EE in Hexan) gesäubert (gelbes Öl, 18,54 g, ~ 81 %, verunreinigt). FD-MS: $m/z = 916.5 [M^+]$ (calcd. 915.53), 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.91$ (d, $J = 8.78$ Hz, 4H), 8.98(d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 3.93(d, $J =$

Kapitel 5

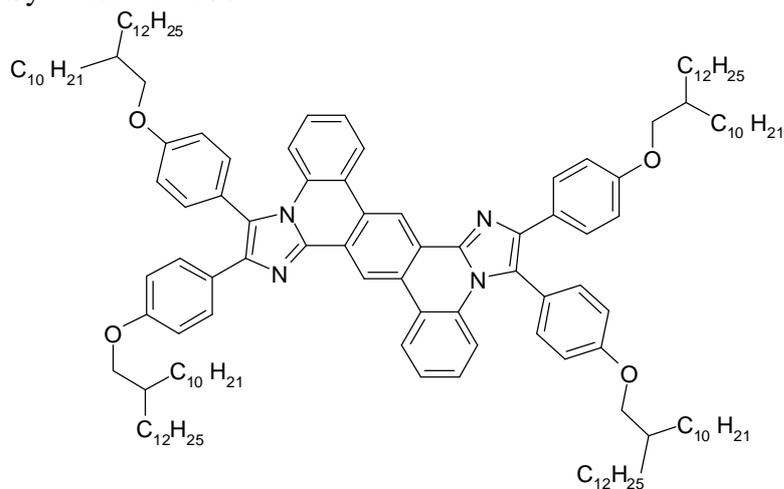
5.65 Hz, 4H), 1.80(m, 2H), 1.26(m, 80H), 0.87(t, $J = 5.95$ Hz, 12H). ^{13}C -NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 194.01, 165.22, 132.54, 126.38, 115.12, 71.84, 38.20, 32.32, 31.61, 30.34, 30.06, 30.03, 29.98, 29.74, 27.15, 23.08, 14.26$.

Synthese von **98**



2,2''-Dichlor-[1,1',4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbaldehyd (0,2 g, 0,56 mmol), Substanz **89** (3,35 g, 3,66 mmol), Ammoniumacetat (1,54 g) und konz. Essigsäure (15 mL) wurden unter Argon für 18 h auf 120 °C erhitzt. Die Reaktion wurde abgekühlt, mit Eis versetzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Die Mischung wurde mit DCM extrahiert (3 x), die organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (5 % EE in Hexan) gesäubert (gelbes Wachs, 515 mg, 43 %). FD-MS: $m/z = 2144.3$ [M^+] (calcd. 2146.32), ^1H -NMR (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 8.26(\text{s}, 2\text{H}, \text{NH}), 8.01(\text{s}, 2\text{H}), 7.49(\text{m}, 12\text{H}), 6.76(\text{m}, 12\text{H}), 3.72(\text{br}, 8\text{H}), 1.68(\text{m}, 4\text{H}), 1.18(\text{br}, 160\text{H}), 0.79(\text{m}, 24\text{H})$. ^{13}C -NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 159.30, 143.73, 140.14, 135.86, 134.40, 132.06, 130.77, 130.49, 130.16, 128.83, 127.94, 115.26, 72.06, 38.47, 32.06, 31.89, 30.19, 29.80, 29.77, 29.43, 27.16, 22.77, 14.14$. EA ber. (%) für $\text{C}_{144}\text{H}_{224}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$: C, 80.58; H, 10.52; N, 2.61. Gefunden: C, 80.06; H, 10.98; N, 2.76.

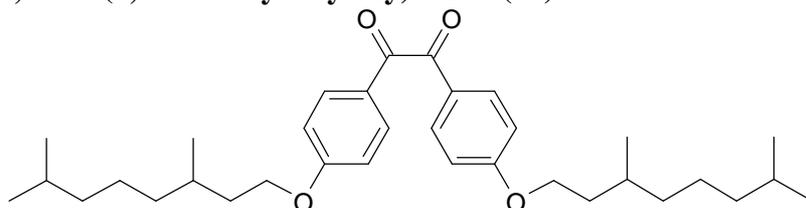
Synthese von **100**



Zu einer Mischung aus Substanz **98** (340 mg, 0,158 mmol) und NaOt-Bu (43 mg, 0,44 mmol) in wasserfreiem Toluol (7 mL, entgast) wurden Palladiumacetat (~ 2 mg, $8 \cdot 10^{-6}$ mol) sowie Triethylphosphin (0,24 mL, 1 mol/L Lösung in THF) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 Tage unter Argon bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit 2M HCl beendet und mit Methylchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, unter

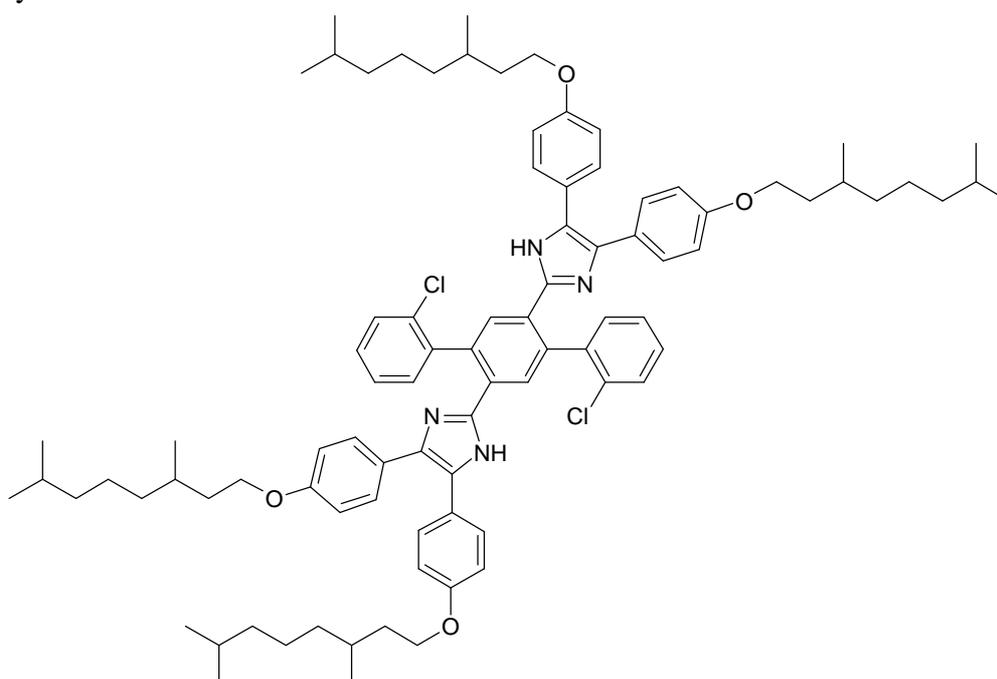
reduziertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Dichlormethan / Hexan = 2:1) gereinigt (gelbes Wachs, 474 mg, 72%). FD-MS: $m/z = 2073.7 [M^+]$ (calcd. 2073.40). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 9.72(\text{s}, 2\text{H}), 8.78(\text{d}, J = 8.47 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.54(\text{d}, J = 8.47 \text{ Hz}, 4\text{H}), 7.39(\text{m}, 10\text{H}), 7.04(\text{d}, J = 8.47 \text{ Hz}, 4\text{H}), 6.79(\text{d}, J = 8.77 \text{ Hz}, 4\text{H}), 3.90(\text{d}, J = 5 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArOCH}_2), 3.75(\text{d}, J = 5.02 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArOCH}_2), 1.75(\text{br}, 4\text{H}, \text{Alkyl}), 1.18(\text{br}, 160\text{H}, \text{Alkyl}), 0.79(\text{t}, J = 5.97 \text{ Hz}, 24\text{H}, \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 160.67, 159.01, 142.27, 141.65, 134.40, 133.20, 129.18, 128.07, 127.49, 125.40, 125.18, 125.09, 124.97, 124.12, 122.82, 118.20, 117.87, 115.97, 114.46, 71.63, 71.34, 38.49, 38.41, 32.33, 31.81, 31.75, 30.46, 30.09, 30.06, 29.77, 27.34, 27.26, 23.09, 14.27$. EA ber. (%) für $\text{C}_{144}\text{H}_{222}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 83.42; H, 10.79; N, 2.70. Gefunden: C, 83.21; H, 10.90; N, 2.79.

4,4'-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzil (95)

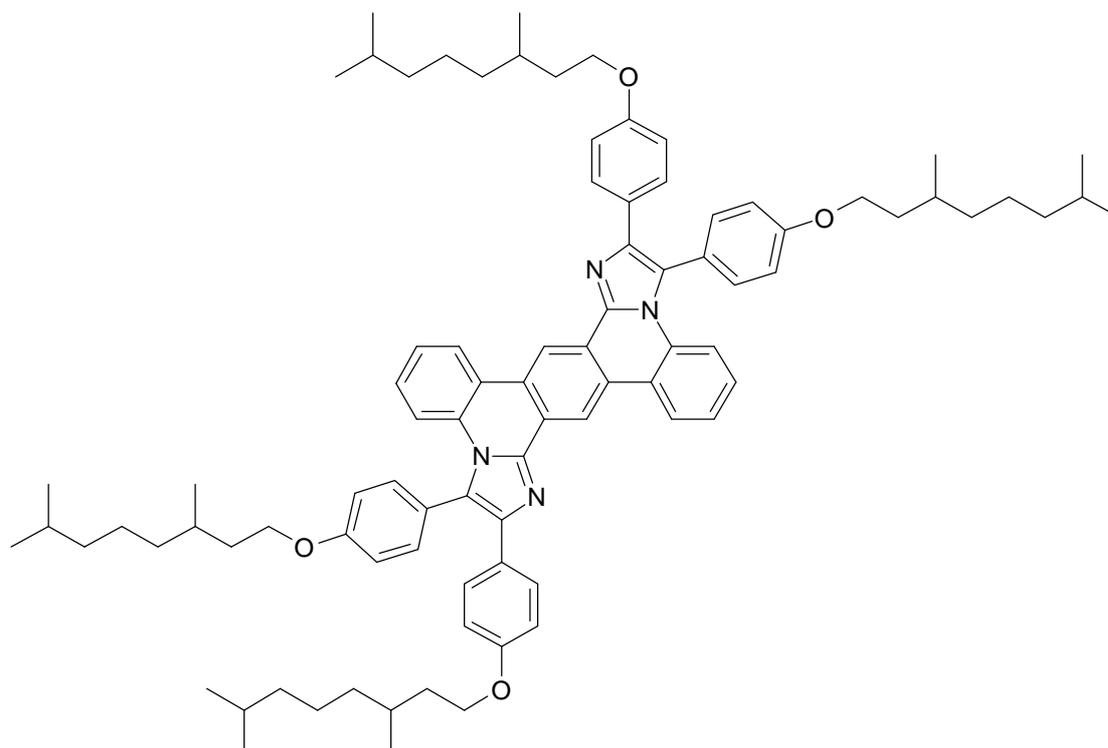


4,4'-Dihydroxybenzil (4 g, 16,5 mmol) wurde in anhydr. DMF (30 mL) gelöst und mit K_2CO_3 (4,58 g, 33,1 mmol) versetzt. Nach ~30 min wurde 3,7-Dimethyloctylbromid (8,05 g, 36,4 mmol) zugegeben und die Mischung unter Argon für 3 d bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde abgekühlt, mit Wasser versetzt und die Mischung mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (5 % EE in Hexan) gesäubert (gelbes Öl, 5,51 g, ~ 64 %). FD-MS: $m/z = 522.8 [M^+]$ (calcd. 522.78). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $7.91(\text{d}, J = 8.8 \text{ Hz}, 4\text{H}), 6.98(\text{d}, J = 9.1 \text{ Hz}, 4\text{H}), 4.08(\text{t}, J = 5.95 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{OCH}_2), 1.85 - 1.16(\text{m}, 20\text{H}), 0.88(\text{m}, 18\text{H}, \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 193.97, 164.98, 132.57, 126.43, 115.11, 67.37, 39.61, 37.59, 36.30, 30.22, 28.38, 25.03, 22.83, 22.73, 19.76$.

Synthese von 97



2,2''-Dichlor-[1,1',4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbaldehyd (0,5 g, 1,41 mmol), 4,4'-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzil (1,91 g, 3,66 mmol), Ammoniumacetat (1,54 g) und konz. Essigsäure (30 mL) wurden in der gleichen Weise wie **98** umgesetzt. Das gelbe Produkt wurde säulenchromatographisch (10 % EE in Hexan) gesäubert (1,43 g, 74 %). FD-MS: $m/z = 1360.5 [M^+]$ (calcd. 1360.80). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.31(\text{m}, 2\text{H})$, $8.14(\text{d}, J = 5.35 \text{ Hz}, 2\text{H})$, $7.55(\text{m}, 12\text{H})$, $6.95(\text{d}, J = 8.47 \text{ Hz}, 4\text{H})$, $6.77(\text{d}, J = 7.22 \text{ Hz}, 8\text{H})$, $3.97(\text{m}, 8\text{H}, \text{OCH}_3)$, $1.81 - 1.17(\text{m}, 40 \text{ H})$, $0.87(\text{m}, 36\text{H}, \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): $\delta = 158.93$, 143.83 , 140.16 , 135.85 , 134.42 , 132.04 , 130.73 , 130.49 , 130.13 , 128.93 , 128.84 , 127.91 , 115.24 , 67.18 , 39.56 , 37.63 , 36.64 , 30.40 , 28.12 , 24.81 , 22.81 , 22.75 , 19.98 . EA ber. (%) für $\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$: C, 77.67; H, 8.30; N, 4.12. Gefunden: C, 77.70; H, 8.34; N, 4.26.

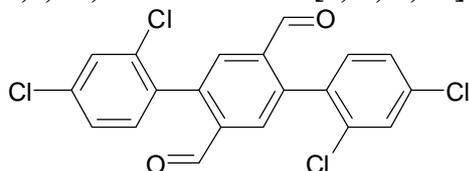
Synthese von **99**

Zu einer Mischung aus Substanz **97** (500 mg, 0,36 mmol) und NaOt-Bu (99 mg, 1,03 mmol) in wasserfreiem Toluol (10 mL, entgast) wurden Palladiumacetat ($\sim 4 \text{ mg}$, $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) sowie Triethylphosphin (0,55 mL, 1 mol/L Lösung in THF) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 5 Tage unter Argon bei $115 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, anschließend mit 2 M HCl beendet und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (10 % EE in Hexan) gereinigt (gelbes Wachs, 474 mg, 72 %). FD-MS: $m/z = 1287.4 [M^+]$ (calcd. 1287.88). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.68(\text{s}, 2\text{H})$, $8.78(\text{d}, J = 7.53 \text{ Hz}, 2\text{H})$, $7.57(\text{d}, J = 8.0 \text{ Hz}, 4\text{H})$, $7.38(\text{m}, 8\text{H})$, $7.22(\text{t}, J = 8.15 \text{ Hz}, 2\text{H})$, $7.10(\text{d}, J = 8.8 \text{ Hz}, 4\text{H})$, $6.82(\text{d}, J = 8.77 \text{ Hz}, 4\text{H})$, $4.13(\text{m}, 4\text{H}, \text{OCH}_3)$, $2.98(\text{m}, 4\text{H}, \text{OCH}_3)$, $1.94 - 1.18(\text{m}, 40\text{H})$, $1.02 - 0.89(\text{m}, 36\text{H}, \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 160.40$, 158.72 , 142.22 , 141.51 , 134.21 , 133.24 , 131.87 , 129.17 , 128.63 , 127.97 , 127.57 , 125.33 , 125.27 , 124.88 , 124.01 , 122.77 , 118.10 , 117.80 , 115.91 , 114.40 , 67.00 , 66.72 , 39.69 , 39.67 , 37.76 , 37.72 , 36.69 , 30.38 , 30.35 , 28.42 , 28.40 , 25.11 , 25.07 , 22.88 , 22.86 , 22.78 , 22.76 , 19.91 , 19.84 . EA ber. (%) für $\text{C}_{88}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 82.07; H, 8.61; N, 4.35. Gefunden: C, 82.13; H, 8.81; N, 4.30.

5.3.2.2 Synthese der imidazolhaltigen Polymere

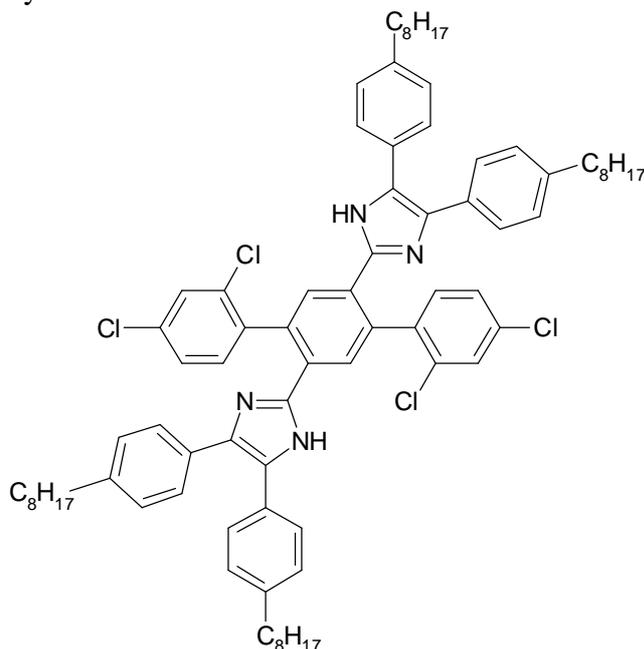
5.3.2.2.1 Monomersynthesen

2,4,2'',4''-Tetrachlor- [1,1',4',1'']-terphenyl-2',5'-dicarbaldehyd (106)



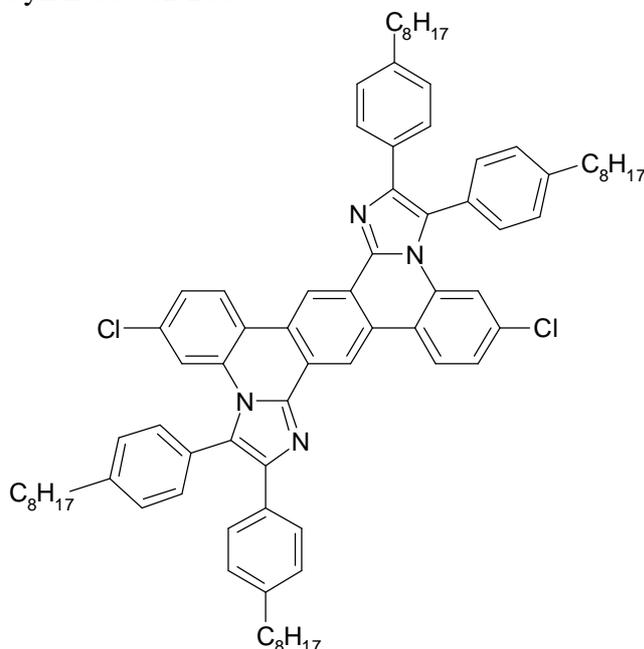
2,4-Dichlorophenylboronsäure (3,13 g, 16,4 mmol) und 2,5-Dibromterephthalaldehyd (2 g, 6,8 mmol) wurden in THF (60 mL) gelöst und dann mit wässriger K_2CO_3 -Lösung (20 mL, 2 M) versetzt. Es wurde für 15 min Argon durch das Gemisch geleitet und anschließend $Pd(PPh_3)_4$ (60 mg, 0,05 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde unter Argon bei 80 °C für 24 h gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt, mit DCM extrahiert (3 x) und die organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, und das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert (hellgelber Feststoff, 2,11 g, 74 %). Schmp.: 222 °C. FD-MS: $m/z = 424.5 [M^+]$ (calcd. 424.11). 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.87(s, 2H), 7.96(s, 2H), 7.60-7.34(m, 6H)$. ^{13}C -NMR (75.46 MHz, $C_2D_2Cl_4$): $\delta = 190.49, 141.36, 137.06, 136.05, 134.42, 134.16, 132.64, 130.88, 129.93, 128.02$. EA ber. (%) für $C_{20}H_{10}Cl_4O_2$: C, 56.64; H, 2.38. Gefunden: C, 57.09; H, ; 2.84.

Synthese von Substanz 107

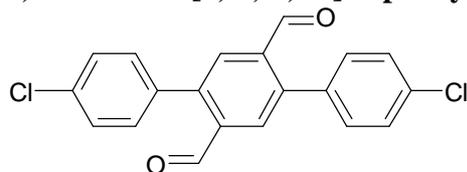


2,4,2'',4''-Tetrachlor- [1,1',4',1'']-terphenyl-2',5'-dicarbaldehyd (600 mg, 1,41 mmol) und 4,4'-Dioctylbenzil (1,28 g, 2,96 mmol) wurden zusammen mit Ammoniumacetat (2,79 g, 36 mmol) in konz. Essigsäure (20 mL) für 18 h unter Argon auf 120°C erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, mit 20 mL Wasser versetzt und mit Ammoniak basisch gemacht. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde in Methylenchlorid aufgenommen, die beiden Phasen getrennt sowie die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das Produkt säulenchromatographisch gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert (912 mg, 52%). Schmp.: 111 °C. FD-MS: $m/z = 1252.6 [M^+]$ (calcd. 1253.48). 1H -NMR (250 MHz, $C_2D_2Cl_2$): $\delta = 9.06(2*s, 2H), 8.06(d, J = 13.27 \text{ Hz}, 2H), 7.61-6.99(m, 22H), 2.63(t, J = 6.63$

Hz, 8H, Ar-CH₂), 1.66(t, J = 6.63 Hz, 8H, Alkyl), 1.34(sb, 40H, Alkyl), 0.93(m, 12H, CH₃). ¹³C-NMR (75.47 MHz, CD₂Cl₂): δ = 143.85, 143.44, 142.26, 138.38, 137.99, 135.60, 135.55, 135.18, 135.03, 132.87, 132.45, 130.86, 130.74, 130.24, 129.27, 129.17, 129.13, 128.59, 128.47, 128.27, 127.65, 127.32, 36.02, 32.26, 31.79, 29.84, 29.73, 29.65, 23.05, 14.25. EA ber. (%) für C₈₄H₉₄Cl₄N₄: C, 76.66; H, 7.56; N, 4.47. Gefunden: C, 76.60; H, 7.48; N, 4.45.

Synthese von **108**

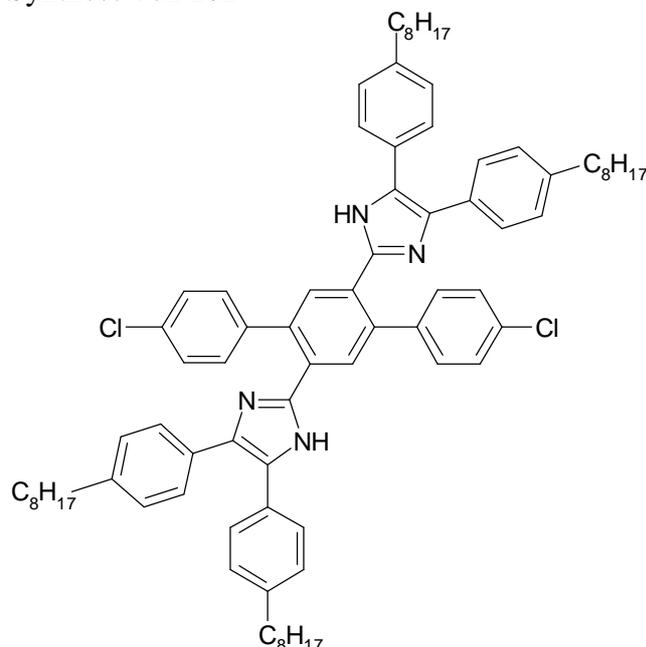
Die Planarisierung von **107** (700 mg, 0,558 mmol) wurde mit Palladiumacetat (6 mg, 6*10⁻⁵ mol), NaOt-Bu (150 mg, 1,56 mmol) und Triethylphosphin (0,84 mL, 1 mol/L Lösung in THF) in der gleichen Weise wie **94** umgesetzt (gelber Feststoff, 557 mg, 82 %). Schmp.: 272 – 275 °C. FD-MS: m/z = 1178.9 [M⁺] (calcd. 1180.56). ¹H-NMR (250 MHz, C₂D₂Cl₂): δ = 9.11(s, 2H), 8.22(d, J = 8.84 Hz, 2H), 7.40(d, J = 8.21 Hz, 4H), 7.34(d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.18(d, J = 7.9 Hz, 4H)[3*d = 3 der 4 Signale der Phenylringe der Seitenketten], 6.99 (m, 6H)[Überlagerung d (4H, viertes Signal der Phenylringe der Seitenketten) und dd (2H, Terphenylstruktur)], 6.86 (d, J = 1.9 Hz), 2.79(t, J = 7.25 Hz, 4H, Ar-CH₂), 2.53(t, J = 7.74 Hz, 4H, Ar-CH₂), 1.74(sb, 4H, Alkyl), 1.34(mb, 44H, Alkyl), 0.90(m, 12H, CH₃). ¹³C-NMR (62.89 MHz, CD₂Cl₂): δ = 145.15, 142.15, 142.01, 141.19, 134.18, 134.04, 131.96, 131.66, 130.14, 129.91, 128.43, 127.66, 127.00, 126.08, 125.74, 124.69, 123.39, 120.95, 117.89, 36.28, 36.04, 32.40, 32.34, 32.02, 31.80, 30.04, 29.93, 29.89, 29.80, 29.75, 29.52, 23.14, 23.09, 14.31, 14.28. EA ber. (%) für C₈₄H₉₂Cl₂N₄: C, 81.39; H, 7.86; N, 4.75. Gefunden: C, 81.53; H, 7.80; N, 4.57.

4,4''-Dichlor-[1,1',4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbaldehyd (101)

4-Chlorphenylboronsäure (2,8 g, 17,9 mmol) und 2,5-Dibromterephthalaldehyd (2,48 g, 8,52 mmol) wurden in THF (30 mL) gelöst und dann mit wässriger K₂CO₃-Lösung (15 mL, 2 M) versetzt. Es wurde für 15 min Argon durch das Gemisch geleitet und anschließend Pd(PPh₃)₄ (40 mg, 0,03 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde unter Argon bei 80 °C für 18 h gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt, mit DCM extrahiert (3 x) und

die organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, und das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert (2,47 g, 82 %). Schmp.: 265 °C. FD-MS: $m/z = 354.5$ [M^+] (calcd. 355.22). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.05(\text{s}, 2\text{H}, \text{C}(\text{O})\text{H})$, $8.05(\text{s}, 2\text{H})$, $7.54(\text{d}, J = 8.52 \text{ Hz}, 4\text{H})$, $7.42(\text{d}, J = 8.52 \text{ Hz}, 4\text{H})$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 191.36, 143.81, 136.93, 135.46, 135.33, 131.72, 130.71, 129.27$. EA ber. (%) für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$: C, 67.63; H, 3.41. Gefunden: C, 68.02; H, 3.61.

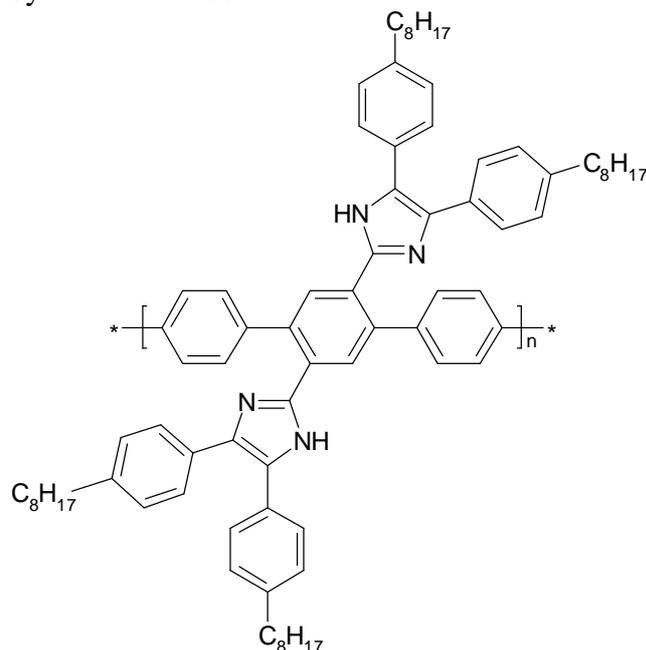
Synthese von **102**



4,4''-Tetrachlor-[1,1',4',1'']-terphenyl-2',5'-dicarbaldehyd **101** (1,5 g, 4,22 mmol) und 4,4'-Dioctylbenzil (4,03 g, 9,28 mmol) wurde zusammen mit Ammoniumacetat (4,6 g) in konz. Essigsäure (110 mL) für 18 h unter Argon auf 120°C erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, mit 20 mL Wasser versetzt und mit Ammoniak basisch gemacht. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde in Methylenchlorid aufgenommen, die beiden Phasen getrennt sowie die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Gradient 5 auf 10 % EE in Hexan) und anschließend aus Ethanol umkristallisiert (3,79 g, 76 %). Schmp.: 203 °C. FD-MS: $m/z = 1185.7$ [M^+] (calcd. 1184.59). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.73(\text{s}, 2\text{H}, \text{NH})$, $8.01(\text{s}, 2\text{H})$, $7.38(\text{d}, J = 8.17 \text{ Hz}, 8\text{H})$, $7.26(\text{d}, J = 8.47 \text{ Hz}, 4\text{H})$, $7.10(\text{d}, J = 7.85 \text{ Hz}, 8\text{H})$, $6.95(\text{d}, J = 7.22 \text{ Hz}, 4\text{H})$, $2.58(\text{t}, J = 7.53 \text{ Hz}, 8\text{H}, \text{Ar-CH}_2)$, $1.60(\text{sb}, 8\text{H}, \text{Alkyl})$, $1.28(\text{sb}, 40\text{H}, \text{Alkyl})$, $0.89(\text{t}, J = 6.59 \text{ Hz}, 12\text{H}, \text{CH}_3)$. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): $\delta = 144.17, 143.35, 139.08, 137.99, 134.67, 131.56, 131.26, 129.51, 129.20, 128.86, 128.62, 127.64, 36.04, 32.28, 31.79, 29.86, 29.77, 29.67, 23.07, 14.27$. EA ber. (%) für $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{Cl}_2\text{N}_4$: C, 81.12; H, 8.17; N, 4.73. Gefunden: C, 80.73; H, 8.09; N, 4.69.

5.3.2.2 Polymersynthesen

Synthese von **103**

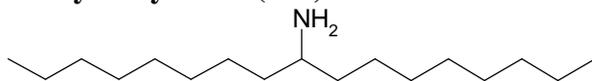


In ein mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (444 mg, 1,61 mmol), 2,2'-Bipyridyl (238 mg, 1,52 mmol), DMF (2 mL) und Toluol (2 mL) gefülltes Schlenkrohr wurde unter Inertgasatmosphäre 1,5-Cyclooctadien (COD) (0,19 mL, 1,61 mmol) gegeben. Dieses Schlenkrohr wurde unter Lichtausschluss für 30 min in einem Ölbad erhitzt. Anschließend wurde das in Toluol (3 mL) unter Argonatmosphäre gelöste Monomer **102** (800 mg, 0,67 mmol) mittels einer Spritze zu der Katalysatorlösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Tage in der Dunkelheit bei 80°C gerührt, dann Brombenzol (0,1 mL) als Endcapper hinzugegeben und nochmals 6 h bei 80°C gerührt. Das Polymer wurde in einer Mischung aus Methanol/konz HCl ausgefällt, 2 h gerührt und dann abfiltriert. Im Anschluss wurde das Polymer in wenig Toluol gelöst, in Methanol/konz HCl gefällt und filtriert. Mittels einer Soxhlet-Extraktion (Aceton) wurden die Oligomere entfernt (715 mg, ~ 95 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF- d_8): $\delta = 10.52(\text{m}, 2\text{H}, \text{NH})$, $8.24\text{--}7.06(\text{m}, 26\text{H}, \text{Ar-H})$, $2.54(\text{s}, 8\text{H}, \text{ArCH}_2)$, $1.59\text{--}1.29(\text{m}, 40\text{H}, \text{Alkyl})$, $0.87(\text{s}, 12\text{H}, \text{CH}_3)$. IR (cm^{-1} , KBr): 3426, 3023, 2923, 2852, 1519, 1486, 1460, 1347, 1115, 1017, 1005, 975, 828, 575. EA ber. (%) für $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_4$: C, 86.28; H, 8.69; N, 5.03. Gefunden: C, 85.53; H, 8.62; N, 4.80. GPC (DMF, PS) : $M_n = 7300$ g/mol, $M_w = 12200$ g/mol, $D = 1.67$. UV: $\lambda_{\text{max}} = 303$ nm, PL: $\lambda_{\text{max}} = 478$ nm (THF).

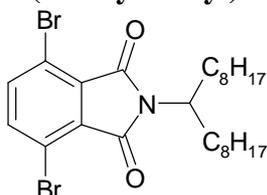
5.3.3 Kombination von Polyanilin und einem Phthalimidfarbstoff

5.3.3.1 Synthese der Monomere und der Modellmoleküle

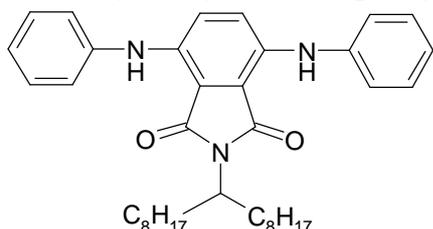
3,6-Dibromphthalsäureanhydrid (**110**) wurde entsprechend den Synthesen von Juvalta⁴ sowie Allen⁵ et al. gewonnen und durch wiederholte Rekrystallisation von den anderen gebildeten Isomeren isoliert.

1-Octylnonylamin (111)

Ein Gemisch aus 9-Heptadecanon (6 g, 23,5 mmol), Ammoniumacetat (18,16 g, 0,235 mol), NaBH₃CN (0,98 g, 15,5 mmol) und MeOH (70 mL) wurde unter Argon für 72 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit konz. HCl auf pH < 2 gebracht und der Methanol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und mit KOH auf pH > 10 eingestellt. Die wässrige Lösung wurde dann mit Diethylether extrahiert (3 x), die organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte mittels einer Kugelrohrdestillation und ergab ein farbloses Öl (4,98 g, 83 %). FD-MS: m/z = 257.0 [M⁺] (calcd. 255.49). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.64(mb, 1H), 1.27(mb, 28H), 0.88(t, J = 6.95 Hz, 2H). ¹³C-NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 51.71, 38.49, 32.34, 30.27, 30.07, 29.76, 26.57, 23.10, 14.28.

N-(1-Octyl-nonyl)-3,6-dibromphthalimid (112)

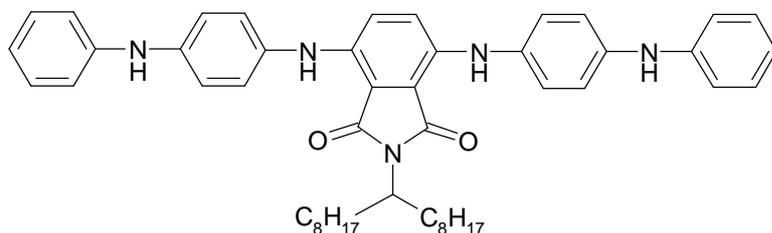
Ein Gemisch aus 3,6-Dibromphthalsäureanhydrid (1 g, 3,27 mmol), 1-Octylnonylamin (1,25 g, 4,9 mmol) und Propionsäure (6 mL) wurde unter Argon für 3 d bei 120 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt, mit DCM extrahiert (3 x) und die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, und das Produkt wurde säulenchromatographisch mit einem Gemisch Hexan/Essigsäureethylester (10 %) als Laufmittel gereinigt (1,62 g, 91 %). Schmp.: 64 - 66 °C. FD-MS: m/z = 541.2 [M⁺] (calcd. 543.39). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.66(s, 2H), 4.17(m, 1H), 2.01(m, 4H), 1.69(m, 4H), 1.23(m, 20H), 0.85(t, J = 6.62 Hz, 6H). ¹³C-NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 165.36, 139.87, 131.35, 117.67, 53.41, 32.65, 32.20, 29.79, 29.64, 29.59, 27.04, 23.02, 14.22. EA ber. (%) für C₂₅H₃₇Br₂O₂N: C, 55.26; H, 6.86; N, 2,58. Gefunden: C, 55.30; H, 6.77; N, 2,57.

N-(1-Octyl-nonyl)-3,6-bis-phenylamin-phthalimid (118)

Anilin (0,26 mL, 2,89 mmol), **112** (750 mg, 1,38 mmol), NaOt-Bu (279 mg, 2,89 mmol), P(t-Bu)₃ (0,42 mL einer 0,1 M Lösung in Toluol) und Pd₂(dba)₃ (32 mg, 0,035 mmol) wurden in wasserfreiem Toluol (5 mL, entgast) für 4 h unter Argon auf 80 °C erhitzt. Die Mischung wurde mit DCM extrahiert (3 x) und mit konz. Kochsalzlösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (10 % EE in Hexan) gesäubert (oranges Wachs, 724 mg, 92 %). FD-MS: m/z = 567.2 [M⁺] (calcd. 567.82). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.90(s, 2H, NH), 7.34(m, 6H), 7.21(d, J = 7.57 Hz, 4H), 7.06(t, J = 7.27 Hz, 2H), 4.11(m, 1H, NCH), 2.05(m, 2H, CH₂), 1.73(m, 2H, CH₂), 1.24(s, 24H, Alkyl), 0.85(t, J = 6.00 Hz, 6H, CH₃). ¹³C-NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 170.45, 141.01, 136.10, 129.82, 123.38, 122.34,

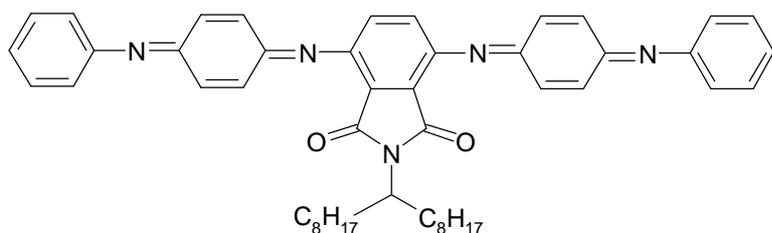
120.83, 112.43, 52.12, 33.05, 32.23, 29.86, 29.72, 29.63, 27.10, 23.04, 14.23. EA ber. (%) für $C_{37}H_{49}O_2N_3$: C, 78.27; H, 8.70; N, 7.40. Gefunden: C, 78.26; H, 8.67; N, 7.33. Absorption: $\lambda_{\max} = 329$ nm und $\lambda_{\max} = 487$ nm, orange Fluoreszenz: $\lambda_{\max} = 574$ nm.

N-(1-Octyl-nonyl)-3,6-bis-(4-phenylamino-phenylamin)-phthalimid (119)

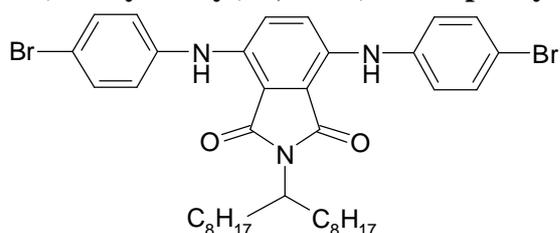


Frisch sublimiertes N-Phenyl-p-phenylendiamin (712 mg, 3,86 mmol), **112** (1 g, 1,84 mmol), NaOt-Bu (371 mg, 3,86 mmol), P(t-Bu)₃ (0,55 mL einer 0,1 M Lösung in Toluol) und Pd₂(dba)₃ (42 mg, 0,046 mmol) wurden in wasserfreiem Toluol (7 mL, entgast) für 18 h unter Argon auf 80 °C erhitzt. Die Mischung wurde mit DCM extrahiert (3 x) und mit konz. Kochsalzlösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (20 % Ethylacetat in Hexan) gesäubert (rotes Wachs, 1,24 g, 90 %). FD-MS: m/z = 749.8 [M⁺] (calcd. 750.05). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.75$ (s, 2H, NH), 7.23(m, 6H), 7.07(m, 12H), 6.88(t, J = 7.22 Hz, 2H), 5.77(s, 2H, NH), 4.12(m, 1H, NCH), 2.08(m, 2H, CH₂), 1.69(m, 2H, CH₂), 1.25(s, 24H, Alkyl), 0.86(t, J = 5.97 Hz, 6H). ¹³C-NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 170.54, 144.19, 139.50, 136.95, 134.48, 129.68, 123.54, 122.09, 120.83, 119.98, 117.26, 111.32, 52.02, 33.08, 32.24, 29.88, 29.75, 29.64, 27.14, 23.05, 14.25$. EA ber. (%) für C₄₉H₅₉N₅O₂: C, 78.47; H, 7.93; N, 9.34. Gefunden: C, 78.70; H, 7.75; N, 9.44. UV-Absorption: $\lambda_{\max} = 341$ nm und $\lambda_{\max} = 509$ nm. IR (KBr, cm⁻¹): 3386, 2924, 2853, 1725, 1671, 1642, 1599, 1514, 1490, 1378, 1307, 1200, 1074, 957, 745, 694.

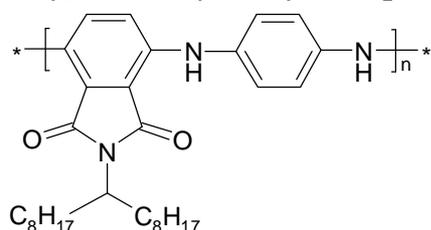
N-(1-Octyl-nonyl)-3,6-bis-(4-phenylimin-cyclohexa-2,5-dienylideneamin)phthalimid (120)



Zu einer Lösung von N-(1-Octyl-nonyl)-3,6-bis-(4-phenylamino-phenylamin)phthalimid (0,3 g, 0,4 mmol) in NMP (20 mL) wurde unter Inertgasatmosphäre AgO (99 mg, 0,8 mmol) gegeben. Die Reaktion wurde für 5 Tage bei 50 °C gerührt, dann durch Wasserzugabe beendet und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (20 % Ethylacetat in Hexan) gesäubert (dunkel oranges Wachs, 259 mg, 87 %). FD-MS: m/z = 745.3 [M⁺] (calcd. 746.02). ¹H-NMR (250 MHz, RT, CD₂Cl₂): $\delta = 7.41 - 6.57$ (m, 20H), 4.03(m, 1H, NCH), 1.93(m, 2H, CH₂), 1.60(m, 2H, CH₂), 1.19(m, 24H, Alkyl), 0.86(t, J = 5.97 Hz, 6H). ¹³C-NMR (75.46 MHz, 373 K, C₂D₂Cl₄): $\delta = 167.23, 160.46, 158.10, 150.38, 144.09, 129.15, 127.77, 125.56, 120.70, 119.61, 52.66, 32.73, 31.91, 29.57, 29.45, 29.27, 26.97, 22.71, 14.10$. EA ber. (%) für C₄₉H₅₅N₅O₂: C, 78.89; H, 7.43; N, 9.39. Gefunden: C, 78.82; H, 7.56; N, 9.24. IR (KBr, cm⁻¹): 2924, 2853, 1703, 1624, 1587, 1463, 1446, 1383, 1320, 1212, 1102, 744.

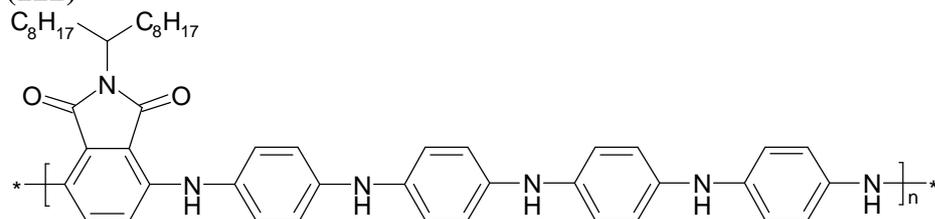
N-(1-Octyl-nonyl)-3,6-bis(4-bromphenylamin)-phthalimid (123)

N-(1-Octyl-nonyl)-3,6-bis-phenylamin-phthalimid (g, mol) wurde in Chloroform (mL) unter Argon gelöst und mit N-Bromsuccinimid (g, mol) versetzt. Die Reaktion wurde für 48 h bei 60 °C gerührt und dann abgekühlt. Die Mischung wurde mit DCM extrahiert (3 x) und mit konz. Kochsalzlösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (5 % Ethylacetat in Hexan) sowie durch Rekrystallisation aus Ethanol gesäubert (orange Nadeln, g, %). FD-MS: $m/z = 725.7 [M^+]$ (calcd. 725.61). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.88(s, 2H, NH)$, $7.44(d, J = 8.53 \text{ Hz}, 4H)$, $7.36(s, 2H)$, $7.10(d, J = 8.85 \text{ Hz}, 4H)$, $4.10(m, 1H, NCH)$, $2.03(m, 2H, CH_2)$, $1.67(m, 2H, CH_2)$, $1.23(s, 24H, \text{Alkyl})$, $0.84(t, J = 6.33 \text{ Hz}, 6H)$. ¹³C-NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 170.37, 140.26, 135.71, 132.80, 122.64, 122.31, 115.56, 113.10, 52.30, 33.03, 32.24, 29.85, 29.71, 29.63, 27.10, 23.04, 14.23$. EA ber. (%) für C₃₇H₄₇Br₂N₃O₂: C, 61.25; H, 6.53; N, 5.79. Gefunden: C, 60.77; H, 6.42; N, 5.70.

5.3.3.2 Synthese der Polymere**Poly[N-(1-Octyl-nonyl)-3,6-phthalimid-*alt*-1,4-phenylendiamin] (114)**

Die beiden Monomere **112** (0,75 g, 1,38 mmol) und 1,4-Phenyldiamin (149 mg, 1,38 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas (Argon) mit NaOt-Bu (278 mg, 2,9 mmol), Pd₂(dba)₃ (32 mg, 0,034 mmol), P(t-Bu) (42 mg, 0,21 mmol) sowie Toluol (5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei 100 °C unter Argon gerührt, und nach der Zugabe von Brombenzol (0,1 mL) als Endcapper wurde die Reaktion noch weitere 6 h bei 100 °C fortgeführt. Die Reaktionsmischung wurde in MeOH/konz. NH₃ gegossen und mit DCM extrahiert (3 x). Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in wenig warmem THF gelöst, in einem Gemisch MeOH/H₂O/HCl = 1/1/0,5 gefällt und anschließend filtriert. Eine Soxhlet-Extraktion mit Aceton als Lösungsmittel ergab das Polymer als roten Feststoff (402 mg, 60 %). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.84(sb)$, $7.18(mb)$, $4.10(sb)$, $2.03(sb)$, $1.67(sb)$, $1.23(sb)$, $0.84(sb)$. GPC (THF, PS): $M_n = 7300 \text{ g/mol}$, $M_w = 14700 \text{ g/mol}$, $D = 2.01$. GPC (THF, PPP): $M_n = 5800 \text{ g/mol}$, $M_w = 9800 \text{ g/mol}$, $D = 1.68$. EA ber. (%) für (C₃₁H₄₃N₃O₂)_n: C, 76.03; H, 8.85; N, 8.58. Gefunden: C, 75.21; H, 8.87; N, 8.37. IR(cm⁻¹, KBr) = 3359, 2923, 2853, 1732, 1678, 1641, 1611, 1512, 1489, 1412, 1377, 1310, 1237, 1199, 1170, 1041, 958, 813, 767, 611, 506.

Poly[N-(1-Octyl-nonyl)-3,6-bis(4-phenylamin)phthalimid-alt-4,4'-diaminodiphenylamin]
(122)



Die beiden Monomere **112** (0,3 g, 0,41 mmol) und 4,4'-Diaminodiphenylamin (82 mg, 0,41 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas (Argon) mit NaOt-Bu (83 mg, 0,87 mmol), Pd₂(dba)₃ (7 mg, 8*10⁻⁶ mmol), 2-(Di-t-butylphosphino)biphenyl (15 mg, 4,9*10⁻⁵ mmol) sowie THF (1 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei 100 °C unter Argon gerührt, und nach der Zugabe von Brombenzol (0,1 mL) als Endcapper wurde die Reaktion noch weitere 6 h bei 100 °C fortgeführt. Die Reaktionsmischung wurde in MeOH gegossen und abfiltriert. Eine Soxhlet-Extraktion mit Aceton als Lösungsmittel ergab das Polymer als dunkel-roten, fast unlöslichen Feststoff (271 mg, 86 %). GPC (PS): M_n= 10000 g/mol, M_w= 15400 g/mol, D = 1.54. EA ber. (%) für (C₅₃H₆₆N₆O₂)_n: C, 77.71; H, 8.12; N, 10.26. Gefunden: C, 76.09; H, 8.34; N, 8.94. IR(cm⁻¹, KBr) = 3370, 2922, 2852, 1727, 1674, 1642, 1609, 1505, 1377, 1303, 1199, 1159, 817, 506.

5.4 Literaturverzeichnis

- (1) Patrick, D. A.; Boykin, D. W.; Wilson, W. D.; Tanious, F. A.; Sychala, J.; Bender, B. C.; Hall, J. E.; Dykstra, C. C.; Ohemeng, K. A.; Tidwell, R. R. *European Journal of Medicinal Chemistry* **1997**, *32*, 781-793.
- (2) Naylor, J. R. *Journal of the Chemical Society* **1952**, 4085-4086.
- (3) Leonard, N. J.; Rapala, R. T.; Herzog, H. L.; Blout, E. R. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71*, 2997-3002.
- (4) Juvalata, N. *Patent Germany DE 50177* **1889**.
- (5) Allen, C. F. H.; Frame, G. F.; Wilson, C. V. *The Journal of Organic Chemistry* **1941**, *6*, 732-749.

