

Neuartige kreuzförmige Oligomere aus Thienylen- und Phenylen-Bausteinen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Makromolekulare Chemie

eingereicht im
Fachbereich Chemie
der Bergischen Universität Wuppertal

Askin Bilge

geb. am 26.05.1974
in Wuppertal

Wuppertal, im Juni 2006

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20060465

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20060465>]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2002 bis März 2006 an der Universität Wuppertal unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Scherf angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Scherf für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, für seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für seine persönliche Unterstützung.

Dekan: Prof. Dr.R. Eujen

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Scherf (BU Wuppertal)

2. Gutachter: Prof. Dr. U. H. F. Bunz (Georgia Tech, Atlanta, USA)

„Was wir wissen, ist ein Tropfen; was wir nicht wissen, ein Ozean“.

Isaac Newton

Für meine Familie in ewiger Dankbarkeit

Askin Bilge

Abstract

Thiophene- and phenylene-based π -conjugated oligomers have been widely investigated and applied in different areas such as organic field-effect transistors (OFETs), charge-transport materials, organic light emitting diodes (OLEDs), and solar cells. One of the most attractive features of oligomeric materials for OFETs and OLEDs is their defined molecular structure and the possibility to process them by solution-based techniques such as ink-jet printing or spin-coating. The solubility of linear thiophene- and phenylene-based oligomers, even with solubilizing terminal alkyl chains, is still a problem for solution-based device fabrication. The work presented in this thesis focuses on the preparation of novel thiophene- and phenylene based swivel-cruciform molecules as soluble oligomeric materials for OFET- and OLED applications. The term swivel-cruciform, hereby, relates to the fact that there is some conformational freedom within the cruciform molecule.

In chapter 4, the synthesis of unsubstituted swivel-cruciform oligothiophene dimers of different lengths as well as hexyl-substituted swivel-cruciform oligothiophene dimers are described. The dimers have been fully characterized by NMR, UV/Vis and DSC analysis. Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out in order to elucidate the electrochemical properties of the hexyl-substituted swivel-cruciform oligothiophene dimers. For OFET investigations FET devices based on the unsubstituted and hexyl-substituted swivel-cruciform oligothiophene dimers were built up from solution by spin-coating. The results of the OFET measurements are presented as well as AFM investigations of the film morphology. The OFET measurements show particularly high charge carrier mobilities and on/off ratios for the hexyl-substituted swivel-cruciform oligothiophenes.

Chapter 5 presents synthesis and characterization (NMR, UV/Vis and DSC analysis) of swivel-cruciform oligophenylene dimers with different substitution pattern. A single crystal X-ray structure analysis of a naphthyl substituted swivel-cruciform oligophenylene illustrates the cruciform structure with conformational flexibility. These materials have been used for in OLED investigations as emitter material as presented in this chapter.

In Chapter 6 the synthesis and characterization of another type of swivel-cruciforms, so called oligotriphenylamine dimers, is described. For comparison, also two oligotriphenylamines with a star-shaped structure are presented. For these oligomers, CV measurements have been once again recorded and illustrate the potential of these cruciforms as hole-transport layers for multilayer OLEDs.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
Halbleitende organische Materialien	1
Organische Feldeffekttransistoren (OFET)s	4
1.2.1 Aufbau und Arbeitsweise eines OFETs	5
1.3 ET- und HT-Materialien und die Filmherstellungsverfahren	7
2 Zielsetzung	14
3 Synthesemethoden	16
3.1 Suzuki-Kupplung	18
3.2 Stille-Kupplung	19
3.3 Yamamoto-Kupplung	19
4 Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere	21
4.1 Entwicklung und Einsatz von Oligothiophenen	21
4.2 Darstellung von kreuzförmigen Oligothiophen-Dimeren	23
4.2.1 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (39) als tetrafunktionelles Kernsegment für die Synthese kreuzförmiger Oligothiophene	23
4.2.2 Unsubstituierte kreuzförmige Oligothiophen-Dimere	24
4.2.3 Substituierte kreuzförmige Oligothiophen-Dimere	27
4.2.3.1 Alkylsubstituiertes, kreuzförmiges Pentathiophen-Dimer (2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (48))	27
4.2.3.2 Fluorenylsubstituiertes kreuzförmiges Oligothiophen-Dimer (2,2',5,5'-Tetrakis-(9,9-dimethylfluorenyl)-3,3'-bithiophen (50))	30
4.2.4 Darstellung von kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere mit einem 1,1'-Biphenyl Kernsegment	31
4.3 Optische Eigenschaften	35
4.4 Thermische Eigenschaften	45
4.5 Elektrochemische Eigenschaften	46
4.6 OFET-Eigenschaften	49
4.6.1 Transistor-Strukturen	49
4.6.2 Diskussion der Transistorkennlinien	50
5 Kreuzförmige Oligophenylene-Dimere	57
5.1 Synthese der kreuzförmigen Oligophenylene-Dimere	57

5.1.1	Kleinstes kreuzförmiges Oligophenylene-Dimer, 2'-Bis(1,1':4',1''-terphenyl) (57)	57
5.1.2	Elektrophile aromatische Bromierung von 57 zur Darstellung von 2'-Bis(4,4''-(dibrom)-1,1':4',1''-terphenyl) (58)	58
5.1.3	Alternativweg zur Darstellung von kreuzförmigen Oligophenylene-Dimeren über 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (61)	60
5.1.4	Fluor- und Trifluormethylsubstituierte, kreuzförmige Pentaphenyl-Dimere 62, 63, 64 und 65	62
5.1.5	Unsubstituierte kreuzförmige Oligophenylene-Dimere	67
5.2	Optische Eigenschaften	69
5.3	Thermische Eigenschaften	71
5.4	OLED-Untersuchungen	73
5.4.1	Präparation der OLED-Bauelemente	74
5.4.2	Ergebnisse der LED-Messungen	74
6	Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine	77
6.1	Kreuzförmige Oligotriphenylamin-Dimere	77
6.2	Sternförmige Oligotriphenylamine	85
6.3	Optische Eigenschaften	90
6.4	Thermische Eigenschaften	93
6.5	Elektrochemische Eigenschaften	94
6.6	OLED-Untersuchungen	94
6.6.1	Ergebnisse der LED-Messungen	95
7	Zusammenfassung und Ausblick	98
7.1	Zusammenfassung	98
7.2	Ausblick	101
8	Experimenteller Teil	104
8.1	Geräte und Methoden	104
8.2	Allgemeine experimentelle Bedingungen	105
8.3	Synthese der Monomeren und Oligomeren	105
8.3.1	Synthese von 3,3'-Bithiophen (38)	105
8.3.2	Synthese von 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-Bithiophen (39)	106
8.3.3	3,3'-Bis(terthiophen) (41)	107
8.3.4	Synthese von 5-Trimethylstannyl 2,2'-Bithiophen (42)	108
8.3.5	Synthese von 2,5-Dibromthiophen (43)	109
8.3.6	Terthiophen (44)	110

8.3.7	2-Tributylstannylterthiophen (45)	111
8.3.8	3,3'-Bis(pentathiophen) (46)	112
8.3.9	3,3'-Bis(heptathiophen) (47)	113
8.3.10	2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (48)	113
8.3.11	2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-dimethylfluoren (49)	115
8.3.12	2,2',5,5'-Tetrakis-(9,9-dimethylfluorenyl)-3,3'-bithiophen (50)	116
8.3.13	2,5-Di-(ω -hexylbithionyl)-1-chlorbenzol (51)	117
8.3.14	2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (52)	118
8.3.15	Synthese von α,ω -Bis(hexyl)quinguethiophen (53)	119
8.3.16	Synthese von 2'-Nitro(<i>para</i> -terphenyl) (54)	120
8.3.17	Synthese von 2'-Amino(<i>para</i> -terphenyl) (55)	121
8.3.18	Synthese von 2'-Iodo(<i>para</i> -terphenyl) (56)	122
8.3.19	Synthese von 2'-Bis(1,1':4',1''-terphenyl) (57)	123
8.3.20a	Synthese von 2'-Bis(4,4''-(dibrom)-1,1':4',1''-terphenyl) (58)	124
8.3.20b	Synthese von 2'-Bis(4,4''-(dibrom)-1,1':4',1''-terphenyl) (58)	125
8.3.20c	Synthese von 2'-Bis(4,4''-(dibrom)-1,1':4',1''-terphenyl) (58)	125
8.3.21	2'-Chlor-(4,4''-bis(trimethylsilyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (59)	126
8.3.22	2'-Bis(4,4''-bis(trimethylsilyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (60)	127
8.3.23	2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (61)	128
8.3.24	2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (62)	129
8.3.25	2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluorphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (63)	130
8.3.26	2'-Bis(4,4''-bis(4-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (64)	131
8.3.27	2'-Bis(4,4''-bis(4-trifluormethylphenylethinyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (65)	132
8.3.28	2'-Bis(4,4''-bis(1-naphtyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (66)	133
8.3.29	Synthese von 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)-1,1'-biphenyl (67)	134
8.3.30	Synthese von 2'''-Bis(heptaphenyl) (68)	135
8.3.31	2,2',5,5'-Tetra(4-N,N-(ditolylamino)phenyl)biphenyl (69)	136
8.3.32	2,2',5,5'-Tetra(4-N,N-(4-tert.butylphenyl)-aminophenyl)biphenyl (70)	138
8.3.33	Synthese von 2'-Chlor(4,4''-diiod-1,1':4',1''-terphenyl) (71)	139
8.3.34	(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)-4',4''-dimethyltriphenylamin (72)	140
8.3.35	2,5-Bis(4-(N,N-di-tolylamino)biphenyl)-1-chlorbenzol (73)	141

8.3.36	2,2',5,5'-Tetra(4-(N,N-di-tolylamino)biphenyl)-1,1'-biphenyl (74)	142
8.3.37	1,2,4-Tris(4-N,N-di-tolylamino-phenyl)benzol (75)	143
8.3.38	1,2,4,5-Tetrakis(4-N,N-di-tolylamino-phenyl)-benzol (76)	144
9	Anhang	146
9.1	Literaturverzeichnis	146
9.2	Kristalldaten von 2'-Bis(4,4''-di(1-naphtyl)1,1':4',1''-terphenyl)s (66)	153
9.3	Berechnung der Rauigkeiten aus AFM-Aufnahmen	154
9.4	Publikationen zu dieser Arbeit	155
9.5	Danksagung	156

1 Einleitung

1.1 Halbleitende organische Materialien

Seit Jahrhunderten werden aus Erzen Metalle, aus Kaolin Porzellan und aus Sanden Glas hergestellt. Aus Erdöl oder Erdgas hergestellte Werkstoffe, die hart, zäh, aber auch geschmeidig und elastisch sein können, sind das Ergebnis der Kunststoffchemie. Diese neuartigen Werkstoffe erlauben vielfältige Verarbeitungsmöglichkeiten und Verfahren der Formgebung.

Aufgrund der ganz speziellen Kombination physikalischer und mechanischer Eigenschaften, z.B. eines geringen Gewichts bei hoher Festigkeit und hervorragender Verarbeitbarkeit bei günstigen Produktionskosten, haben Kunststoffe traditionelle Materialien (Holz, Metall, Keramik, Glas) in vielen Bereichen verdrängt bzw. ergänzt. Wegen ihrer gesättigten Struktur und der damit verbundenen physikalischen Eigenschaften sind die bekanntesten Polymere, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol Isolatoren.

In den vergangenen 30 Jahren gab es intensive Bemühungen, die vorteilhaften Werkstoffeigenschaften von Polymeren mit elektrischen Eigenschaften zu verbinden, die über die Anwendung als Isolatoren hinausgehen. Im Jahre 1977 fanden Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid sowie Hideki Shirikawa heraus, dass die elektrische Leitfähigkeit von Polyacetylen (PA, **1**) um mehrere Größenordnungen ansteigt, sobald das Polymer oxidiert oder reduziert wird und, vergleichbar mit den anorganischen Halbleitern, in eine „dotierte“ Form überführt wird.^[1,2] Diese Arbeiten haben den Grundstein für die Entwicklungen auf dem Gebiet der leitfähigen Polymere gelegt. Heeger, Mc Diarmid und Shirikawa wurden dafür im Oktober 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[3]

Konjugierte Polymere wie z.B. Polyacetylen besitzen ein delokalisiertes π -Elektronensystem entlang des Polymerrückgrats, das einen Ladungstransport entlang der Kette ermöglicht. Die halbleitenden Eigenschaften entstehen dabei durch Überlappung der p_z -Orbitale der Mehrfachbindungen. Durch die Ausdehnung der Überlappung über größere Bereiche der Polymerkette entsteht ein π -Valenz- und ein π^* -Leitungsband, die als *highest occupied molecular orbital* (HOMO) bzw. *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) bezeichnet werden. Diese Orbitale besitzen mit einem energetischen Abstand von 1,5-4 eV^[4] eine ausreichend kleine Bandlücke, die eine Grundvoraussetzung für halbleitende Eigenschaften darstellt. Dadurch können die konjugierten Polymere leicht in einen angeregten Zustand

1. Einleitung

überführt werden. Zu den wichtigsten Vertretern der organischen Halbleiterpolymere zählen Polyacetylen (PA, **1**), Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV, **2**), Poly(*para*-phenyl) (PPP, **3**), Polyfluoren (PF, **4**), Polypyrrol (PPy, **5**) sowie Polythiophen (PT **6**) (Bild 1-1).^[3,5]

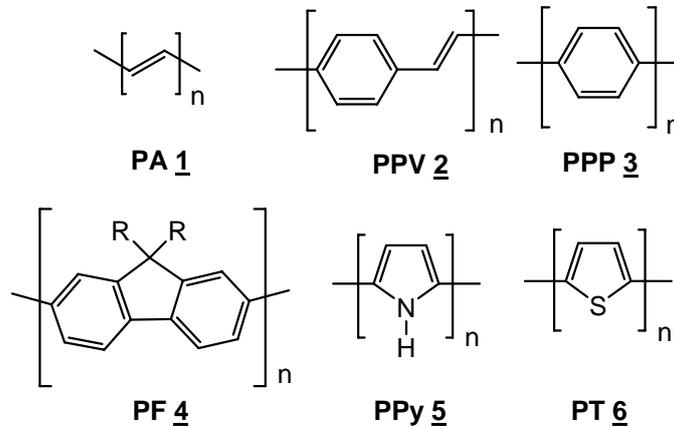


Bild 1-1: Strukturen einiger konjugierter Polymere

Neben den organischen Halbleiterpolymeren kommen auch immer häufiger sogenannte kleine Moleküle und Oligomere zum Einsatz. Schon in den 80er Jahren wurden von Tang^[6] und Adachi^[7,8] niedermolekulare amorphe Oligomere durch Vakuumverdampfungsverfahren in Kombination mit organischen Transportmaterialien als aktive Emitterschichten in hocheffizienten Leuchtdioden eingesetzt. Einige wichtige niedermolekulare Verbindungen und Oligomere sind in Bild 1-2 abgebildet.

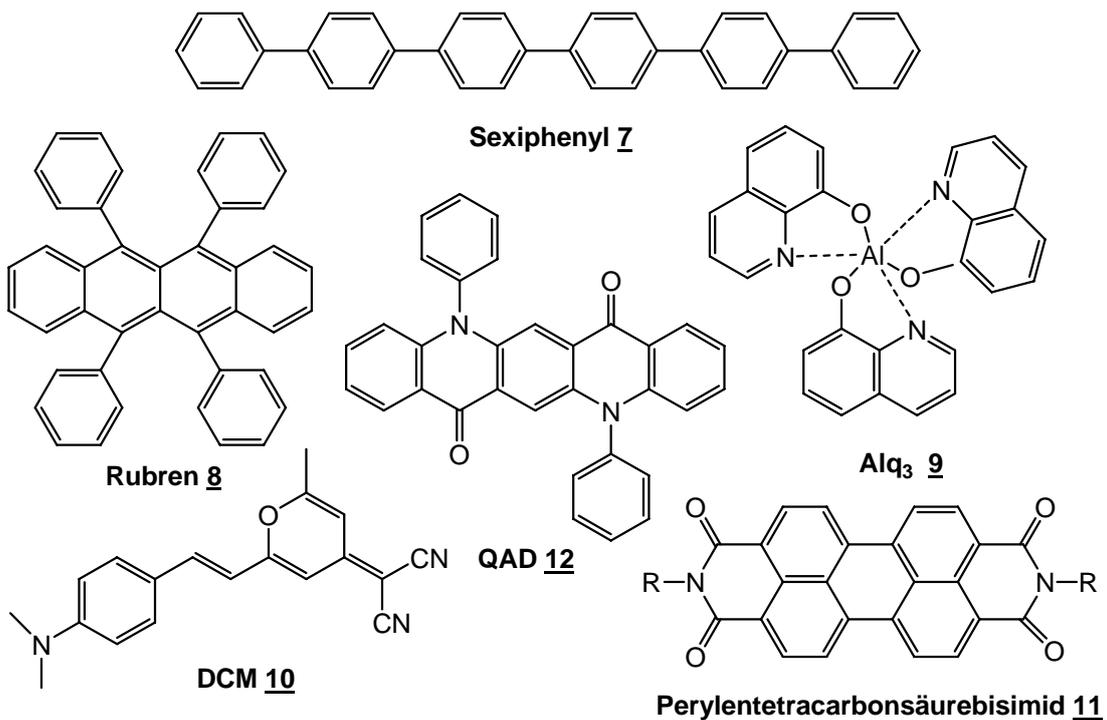


Bild 1-2: Wichtige Vertreter konjugierter Oligomere für OLED-Anwendungen

Viele der typischen optischen und elektronischen Eigenschaften von konventionellen anorganischen Halbleitern werden auch bei konjugierten Oligomeren und Polymeren beobachtet. Das spiegelt sich auch in dem Einsatz dieser Materialien in Photodetektoren^[9], photovoltaischen Zellen^[10,11,12] und organischen Feldeffekttransistoren (OFET) wieder.^[13,14] Organische lichtemittierende Dioden (OLED) auf Basis von konjugierten Oligomeren und Polymeren funktionieren aufgrund des physikalischen Effekts der Elektrolumineszenz, der beim Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung auftritt. In diesem Zusammenhang war die Entdeckung der Elektrolumineszenz von Poly(*para*-phenylvinyl)^[15] (PPV, **2**) durch Friend et al. im Jahr 1990 der Initiator für einen rasanten Aufschwung der organischen Halbleiter-Forschung.^[3,16-23] Die Arbeiten weckten die Hoffnung, dass man die Vorteile von Polymeren, wie beispielsweise mechanische Festigkeit bei gleichzeitiger Biegsamkeit, vielfältige Verarbeitungsmöglichkeiten, niedrige Kosten und durch chemische Modifikation einstellbare Eigenschaften, für die Herstellung billiger, großflächiger Anzeigen bzw. leichter und flexibler Farbbildschirme nutzen könnte.^[24-27]

Bildschirme auf der Basis organischer Leuchtdioden werden dabei als eine Alternative zur LCD-Technologie angesehen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Leuchtkraft über den gesamten sichtbaren Spektralbereich, einen uneingeschränkten Blickwinkel und kurze Ansprechzeiten im Videofrequenzbereich aus.^[27,28] Zurzeit werden schon erste OLED-Displays in Autoradios der Firma Pioneer eingebaut.^[29] Philips hat ebenfalls marktreife Polymer-LED-Displays (PLED-Displays) angekündigt.^[27,30] Auch weitere Unternehmen wie Seiko-Epson^[26,27], Cambridge Display Technology (CDT), Sony, Panasonic, Samsung, Merck (Covion) und Siemens bzw. Osram^[30] arbeiten an der Markteinführung von OLED-Displays und großflächigen OLEDs für Beleuchtungszwecke (Bild 1-3).

Inzwischen wurden OLEDs entwickelt, deren Farbe den gesamten sichtbaren Spektralbereich abdeckt und (je nach emittierter Wellenlänge) mit Lichtleistungen von >20 lm/W die Effizienz gewöhnlicher Glühlampen erreichen.^[25,30] Während herkömmliche Kathodenstrahlröhren eine Helligkeit von ca. 100 cd/m² aufweisen^[30], übertreffen OLEDs diese mit maximalen Helligkeiten von über 10000 cd/m² um zwei Größenordnungen. Eine Herausforderung für die meisten OLEDs, vor allem für blau emittierende OLEDs, stellt jedoch nach wie vor die für Anwendungen geforderte Lebensdauer von mindestens 10000 Betriebsstunden dar.^[24]

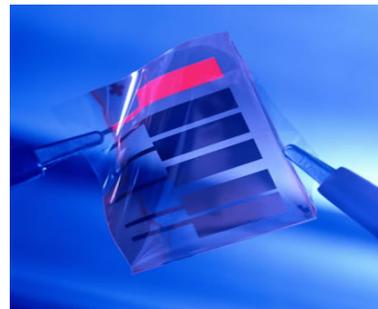


Bild 1-3: Prototypen von OLED-Displays für kommerzielle Anwendungen (Fotos: Pioneer, Philips, Seiko-Epson und Sony)

Sobald man die Problematik der geringen Langzeitstabilität der verwendeten Materialien und Bauelemente sowie der oftmals schlechten Löslichkeit und der damit verbundenen schwierigeren Verarbeitbarkeit in den Griff bekommen hat, ergeben sich große Chancen, dass elektronische Bauelemente aus anorganischen Materialien durch Bauelemente aus organischen Materialien ergänzt werden. Die elektronischen Eigenschaften eines Materials hängen dabei nicht nur von seiner chemischen Struktur ab, sondern auch von anderen Parametern wie thermischen Eigenschaften (z.B. Glasübergangstemperatur) oder der Morphologie im Festkörper, (amorpher oder flüssigkristalliner Zustand). Daher sind Synthesen von strukturdefinierten Substanzen allein nicht ausreichend. Es müssen auch Wege gefunden werden, die neben der Darstellung einer perfekten Struktur auch eine Kontrolle des Ordnungszustandes im Festkörper erlauben.

1.2 Organische Feldeffekttransistoren (OFET)s

Aus Untersuchungen organischer Halbleitern ist lange bekannt, dass diese Substanzklasse Feldeffekteigenschaften zeigen kann. Komplette Transistoren aus konjugierten Polymeren wurden jedoch erst in den 80er Jahren erfolgreich konstruiert, zunächst 1983 auf Basis von Polyacetylen^[31], 1987 dann auf Basis von Polythiophen.^[32,33] Seit dieser Zeit werden auch

kleine organische Moleküle und konjugierte Oligomere verwendet.^[34,35] Die besten Ergebnisse werden heute in organischen Feldeffekttransistoren (OFET) aus Oligomeren erzielt.^[36] In den letzten 20 Jahren ist durch die intensive Forschung auf dem Gebiet der OFET-Technologie eine erhebliche Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ erreicht worden^[37-39], wobei das erklärte Ziel darin liegt, Dünnschichttransistoren (TFT)s auf Basis organischer Materialien für neue Anwendungsgebiete kostengünstig herzustellen. Transistoren und elektronische Schaltkreise erfordern eine große Ladungsträgerbeweglichkeit und damit eine hohe strukturelle Ordnung der Moleküle in den organischen Schichten. Mit organischen Einkristallen und deren perfekter Ordnung verliert man allerdings einige der Vorzüge, die die organischen Materialien gegenüber der konventionellen Technologie anorganischer Halbleiter haben, wie z.B. einfache und großflächige Herstellung, Robustheit und Flexibilität.

Erfolg verspricht man sich deshalb nicht von einer Konkurrenz mit der etablierten Halbleitertechnologie, sondern von alternativen Lösungen, z. B. biegsamen Transistor-schaltungen, die komplett aus organischen Materialien mittels Druck- bzw. Aufdampftechnik hergestellt werden, preiswert sind und auch als „*low cost- low performance*“ Polymerelektronik-Bauteile bezeichnet werden.

Es werden bisher nicht realisierte Anwendung angestrebt, die nur einen kurzzeitigen Einsatz erfordern, wie elektronische Wasserzeichen, Transponder, Barcodes, flexible smart cards, oder auch die Ansteuerung von Aktivmatrix-Displays.

Da die Ladungsträgerbeweglichkeiten der organischen halbleitenden Materialien von der Morphologie der Filme abhängen, kann durch gezielte Kontrolle der Bedingungen während der Filmherstellung die Transistor-Charakteristik positiv beeinflusst werden. Zu diesen Kontrollparametern zählen dabei die Konzentrationen der Stammlösungen bei der Filmherstellung, die Temperatur des Substratmaterials während und nach der Abscheidung des Films (*Tempern*), die Auswahl des Lösungsmittels und die Kontrolle der Umgebungsbedingungen während der Trocknung des Films.

1.2.1 Aufbau und Arbeitsweise eines OFETs

Der Feldeffekttransistor (field-effect transistor FET) ist ein unipolarer Transistor. Unipolar nennt man ihn, weil im Gegensatz zum Bipolartransistor je nach Typ entweder nur Defektelektronen (Löcher) oder nur Elektronen am Stromtransport beteiligt sind. In Bild 1-4 ist der einfachste Aufbau eines Feldeffekttransistors in der bottom-gate-Struktur dargestellt.

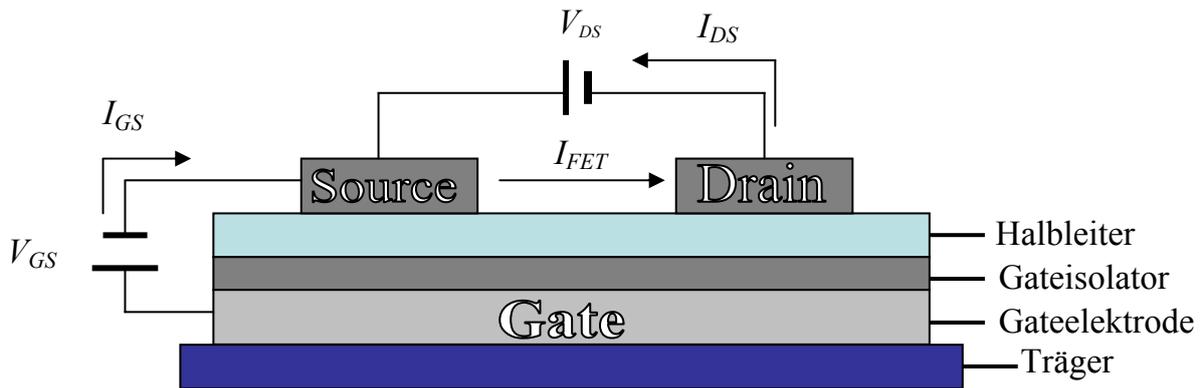


Bild 1-4: Konfiguration eines Feldeffekttransistors in der bottom-gate-Struktur

Auf einem Träger (PET, PVC, Glas) befindet sich die Gateelektrode (gate = engl. Tor), die mindestens den Bereich zwischen Source- und der Drainelektrode abdecken muss. Zwischen der Source- und Drainelektrode und der Gateelektrode befindet sich ein dünner Film aus halbleitendem Material (z.B. Polythiophen, Polyphenylen, Oligothiophen, Pentacen oder Triarylamin) und ein Gateisolator (z.B. PMMA, Melaminharze, Polyhydroxyphenole). Als Elektrodenmaterialien eignen sich bevorzugt Gold, Silizium und Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT).

Durch das Anlegen einer negativen (oder positiven) Spannung an der Gateelektrode werden an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Gateisolator Ladungen getrennt und im Fall von p-Typ-Halbleitern Löcher (Defektelektronen) und im Fall von n-Typ-Halbleitern Elektronen in einer dünnen Oberflächenschicht des Halbleiters angereichert, wodurch zwischen der Drain- und der Source- Elektrode ein Leitungskanal generiert wird. Darin fließt ein sog. „On“-Strom. Dieser Stromfluss ist abhängig von der Leitfähigkeit der feldinduzierten Ladungen an der Grenzschicht und steigt durch die Erhöhung der Potentialdifferenz an der Gateelektrode an. Mit der Erhöhung Drainspannung V_{DS} steigt der Drainstrom I_{DS} an, bis die Spannung V_{DS} gleich groß ist wie die Gatespannung V_{GS} . Im Sättigungsbereich steigt der Drainstrom I_{DS} nicht mehr an.

Über den Abstand zwischen Source- und Drainelektrode wird die Kanallänge im OFET-Aufbau definiert. Die Kanalbreite wird von dem Bereich zwischen Source- und Drainelektrode bestimmt, in dem die Gateelektrode diese senkrecht zur Kanallänge überdeckt. Mit sinkender Kanallänge und steigender Kanalbreite steigt der Kanalstrom an. Eine weitere wichtige Größe ist die Schichtdicke des halbleitenden Materials, die den „Off“-Strom über die Eigenleitfähigkeit beeinflusst.

Die wichtigen Parameter für die Beurteilung der Qualität eines FET sind das sog. „On/Off“-Verhältnis und die schon erwähnte Ladungsträgerbeweglichkeit μ . Dabei handelt es sich bei

dem ersten Parameter, um den Quotienten aus dem bei angelegter Gatespannung fließenden Stroms und dem im „Off“-Modus erfolgenden Dunkelstrom. Dieser ist eine materialabhängige Größe. Die besten Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeiten von organischen Feldeffekttransistoren wurden bisher für den p-Halbleiter Pentacen in Einkristallen mit Werten von bis zu $\mu = 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht.^[37-39]

1.3 ET- und HT-Materialien und die Filmherstellungsverfahren

Als Lochtransportierende (bzw. elektronenblockierende) Materialien (HT) eignen sich solche, die eine möglichst hohe Elektronendichte besitzen. Daraus resultiert ein niedriges Ionisationspotential, wodurch sie als Elektronendonoren fungieren.^[40-43] Elektronentransportmaterialien (ET) sollten demgegenüber eine hohe Elektronenaffinität aufweisen. Die in Bild 1-5 dargestellten Substanzen eignen sich vorzugsweise zum Aufbau von ET- und HT-Schichten. Durch Aufdampfen aus der Gasphase, z.B. mittels *molecular beam epitaxy* MBE oder Sublimation im Hochvakuum, lassen sich derartige Schichten aufbringen.

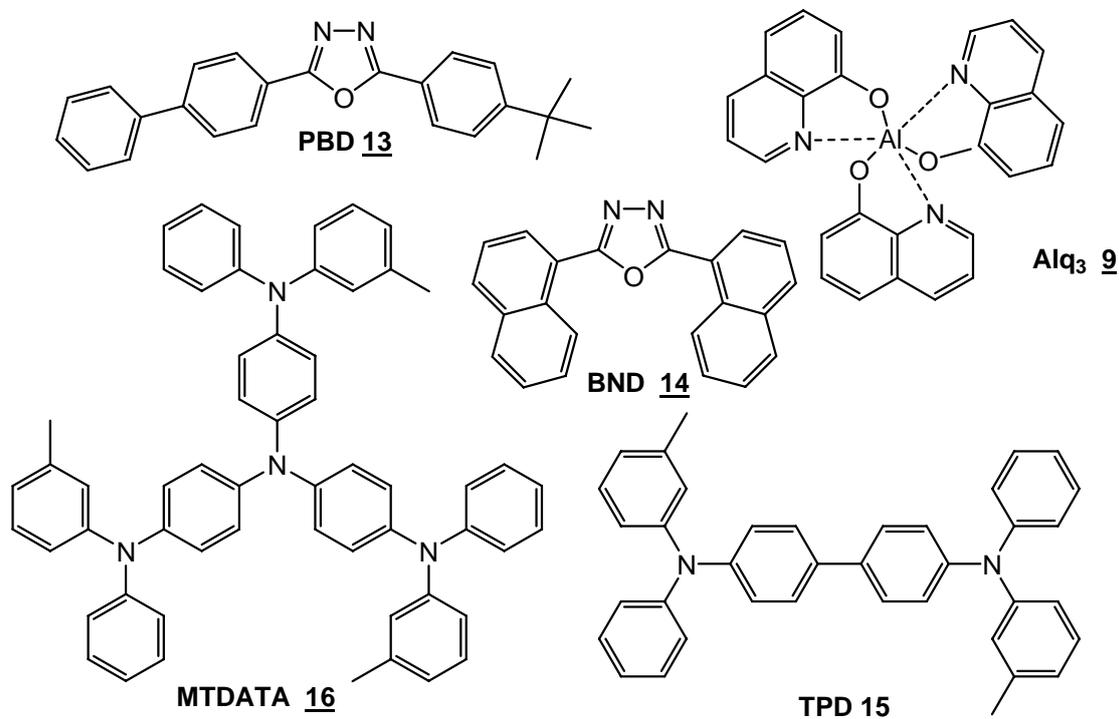


Bild 1-5: Niedermolekulare Elektronentransportmaterialien: 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tertbutylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD 13), Tris(8-oxychinolinato)aluminium (Alq₃ 9) und das 2,5-Bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol (BND 14); sowie niedermolekulare Lochtransportmaterialien auf Triphenylamin-Basis: N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD 15) und 4,4',4''-Tris(N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenylamin (MTDATA 16)

Das gebräuchlichste Elektronentransportmaterial ist der Tris(8-oxychinolino)-Aluminiumkomplex (Alq₃ **9**), der gleichzeitig ein effizienter, grün leuchtender Emitter für OLEDs ist.^[41,43,44] Stark elektronenarme Heterozyklen wie 1,2,4-Triazole^[45], Chinoxaline^[46] oder Oxadiazole^[41], zu denen das häufig verwendete 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD **13**) und das 2,5-Bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol (BND **14**) zählen, werden ebenfalls in ET-Schichten eingesetzt. Dagegen werden bevorzugt Triarylaminverbindungen wie das *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (TPD **15**) aus der Klasse der *N,N,N',N'*-Tetraphenylbenzidine als Lochleiter verwendet, die allgemein als Triphenylamin-Dimere bezeichnet werden.^[47] Die niedrigen Glasübergangstemperaturen der Triarylamine (z.B. 65 °C für TPD **15**)^[48] wirken sich dabei oft nachteilig aus, da beim Betrieb von Halbleiterbauelementen wie OLEDs Temperaturen bis zu 100 °C auftreten können.^[49] Morphologische Stabilität der organischen Schichten ist eine unabänderliche Notwendigkeit für die Langzeitstabilität einer OLED.^[50-53] Durch Variation des Substitutionsmusters am Tetrylbenzidin mit verschiedenen Arylgruppen (z.B. Naphthyl) erreicht man Glasübergangstemperaturen von über 150 °C.^[41,42,54,55] Besonders hohe Glasübergangstemperaturen werden mit dendritischen Strukturen verwirklicht.^[40,52,56-60] Ein bekanntestes Beispiel ist das 4,4',4''-Tris(*N*-(3-methylphenyl)-*N*-phenylamino)triphenylamin (MTDATA **16**) (Schema 2.3).^[61] Aufgrund des niedrigen Ionisationspotentials wird MTDATA häufig als zusätzliche Schicht zwischen TPD und der ITO-Anode in Mehrschicht-OLEDs eingesetzt.^[62,63]

Für die erste OLED auf Basis eines halbleitenden Polymers wurde das in Kapitel 1.1 schon erwähnte Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV **1**) als grün leuchtendes Emittermaterial eingesetzt. Im weiteren Verlauf der Forschung wurden dann lösliche PPV-Derivate wie das Poly[(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylenvinyl)] (MEH-PPV **17**) (siehe Bild 1-6) synthetisiert und verwendet.^[16] Die PPV's mit verzweigten Alkoxyseitenketten, wie das MEH-PPV **17**, besitzen eine größere Löslichkeit als solche mit linearen Alkoxyketten bei gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen. Mit zunehmender Länge der Alkoxygruppen durchläuft die Elektrolumineszenz-Effizienz in den daraus hergestellten OLED-Bauelementen ein Maximum und wird bei noch längeren Seitenketten wieder geringer.^[64]

Eine andere wichtige Gruppe von Polymeren sind Poly(*para*-phenylene) (PPP **3**) (Struktur siehe Kapitel 1.1), die als blau leuchtende Emitter zum Einsatz kommen.^[65,66] Wie im Falle des unlöslichen PPV **1** wurden auch für das unlösliche PPP-Stammsystem Wege gesucht, um lösliche Derivate herzustellen, die eine kostengünstige und einfache Verarbeitung der Materialien erlauben.^[16,67,68] Polyfluorenderivate (PF **4**) stellen dabei eine interessante Klasse

1. Einleitung

von Emittlern vom PPP-Typ dar.^[16,24] Durch die Alkylsubstitution an der Position 9 des Fluorengerüsts entstehen Polymere, die sehr gut aus Lösung verarbeitbar sind. Neben den Vorteilen einer hohen Emissionsquantenausbeute und großer thermischer und chemischer Stabilität, wurde bei vielen Polyfluorenen jedoch auch Nachteile beobachtet.^[69,70] Monoalkylierte Fluoreneinheiten können leicht zu Fluorenon-Einheiten oxidiert werden. Diese Ketodefekte stellen in Polyfluoren niederenergetische Fallen dar, in denen einzelne Exzitonen während der Diffusion entlang des Fluorengrundkörpers gefangen werden. Dies kann zu niederenergetischen Emissionsbanden führen.^[71,72]

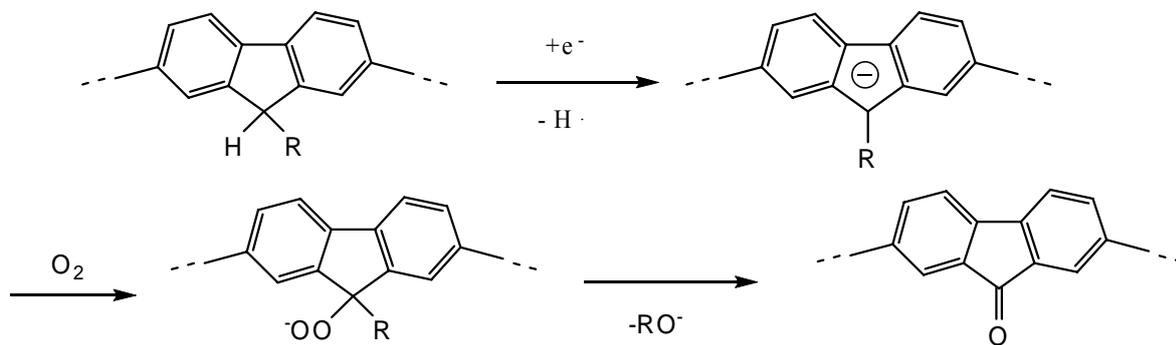


Bild 1-6: Postulierter Mechanismus zur Entstehung von Keto-Defekten in Polyfluoren PF^[72]

Abschließend soll noch auf das auf dem Grundkörper des PPP **3** aufbauende leiterartige Poly(*para*-phenylen) (LPPP **18**) (siehe Bild 1-7) verwiesen werden.^[73] Hier wurde das Problem der Verdrillung der PPP-Kette durch ortho-Substituenten und der damit verbundenen drastischen Verringerung der Wechselwirkung der aromatischen Bausteine durch eine komplette Verbrückung des Rückrats gelöst. LPPP wurde erstmals von U. Scherf und K. Müllen in einer mehrstufigen Synthese hergestellt.^[74,75] Eine Besonderheit stellt die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit (Lochbeweglichkeit) in diesen amorphen Leiterpolymeren von bis zu $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dar.^[76]

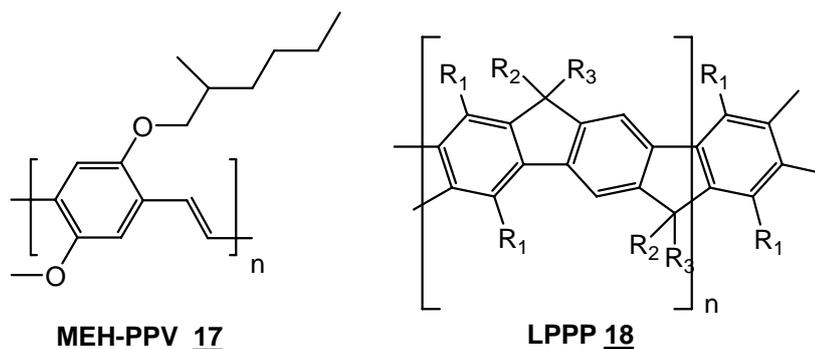
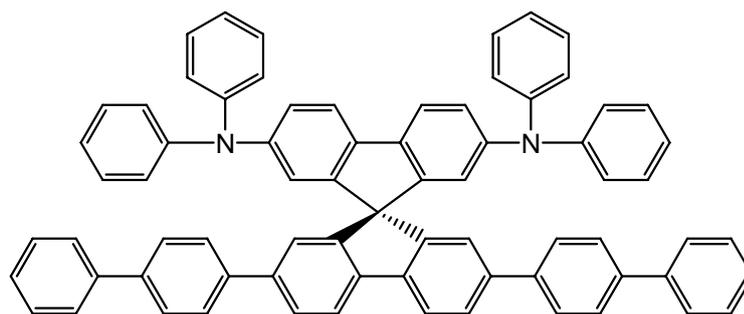
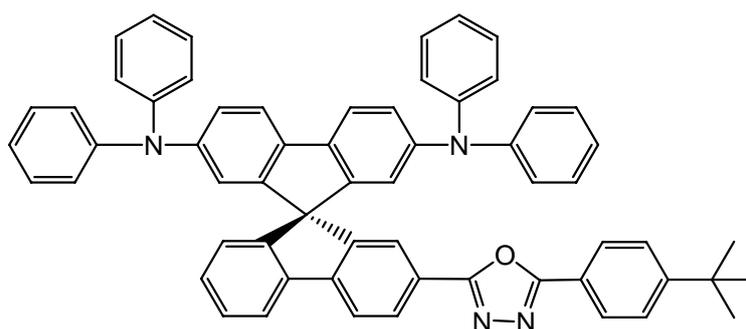


Bild 1-7: Lösliches PPV-Derivat MEH-PPV **17** und leiterartiges LPPP **18**

Eine weitere Strategie zur Löslichkeitssteigerung und der damit verbundenen besseren Prozessierbarkeit (vor allem von Oligomeren), ist die kreuzartige Verknüpfung zweier linearer Untereinheiten.^[77,78] Dabei beruht die Löslichkeitssteigerung auf der sterisch anspruchsvollen, dreidimensionalen Struktur. In Spiro-Verbindungen kann zudem die Excimerbildung in der festen Phase effektiv unterdrückt werden, wodurch die Emissionseigenschaften im Festkörper stabilisiert werden.^[79]



Spiro-DPSP 19 mit T_k über T_g



Spiro-DPO 20 ohne T_k über T_g

*Bild 1-8: Spiro-DPSP **19** und Spiro-DPO **20***

Ob eine Kristallisation erfolgen kann oder nicht hängt dabei vom Substitutionsmuster der Spiro-Verbindung ab. Bei Spiro-DPSP **19** (Bild 1-8) beobachtet man z.B. in einer *differential scanning calorimetry* (DSC)-Messung einen Rekristallisationspeak (T_k) oberhalb der Glasübergangstemperatur, jedoch weist die Verbindung Spiro-DPO **20** keinen Rekristallisationspeak (T_k) auf.^[79]

Für die Synthese von Spiro-Oligomeren wie **19** und **20** wurde von J. Salbeck das 1930 durch Clarkson und Gomberg^[80] erstmals beschriebene 9,9'-Spirobifluorenmolekül als Vorstufe verwendet (Bild 1-9).

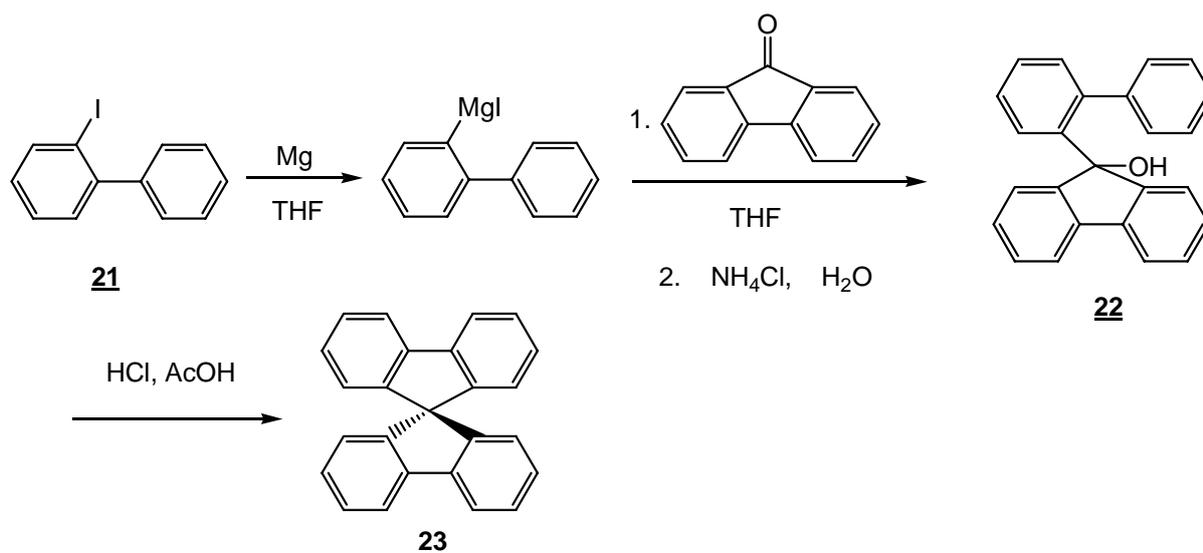
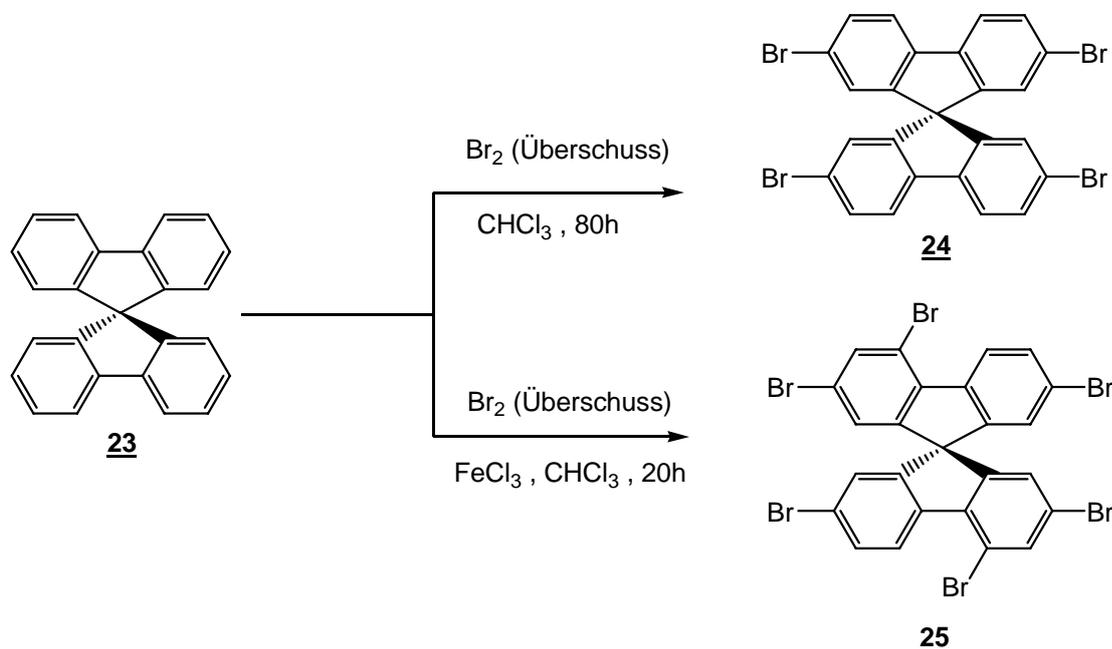


Bild 1-9: Synthese von Spirobifluoren

Das Spirobifluoren **23** wurde durch Salbeck mit einem Überschuss an Brom entweder vierfach zum 2,2',7,7'-Tetrabromspiobifluoren (**24**) oder bei zusätzlicher Zugabe einer katalytischen Menge FeCl₃ sechsfach zum 2,2',4,4',7,7'-Hexabromspiobifluoren (**25**) halogeniert (Bild 1-10).^[77]

Bild 1-10: Synthese der Spirobifluorene 2,2',7,7'-Tetrabromspiobifluoren (**24**) und 2,2',4,4',7,7'-Hexabromspiobifluoren (**25**)

Die Synthese der Brom-funktionalisierten Spirobifluorene ist der Schlüsselschritt für die Darstellung einer Vielzahl von abgeleiteten Spiro-Verbindungen. Dabei werden Spirooligophenylene wie **26**, **27** und **28**^[78,81,82] als blaue Emittermaterialien für OLED-

Anwendungen diskutiert. Spiroarylamine wie Spiro-TAD **29**, Spiro-TPD **30** und Spiro-TTB **31** werden als *Lochtransportmaterialien (HT)* eingesetzt.^[83] Spirooxadiazole wie das Spiro-PBD **32** sind *Elektronentransportverbindungen (ET)*^[82,84] (siehe Bild 1-11 und Bild 1-12).

Neben der Löslichkeitssteigerung wurden für eine Reihe der Spiroverbindungen auch hervorragende Filmbildungseigenschaften beobachtet.

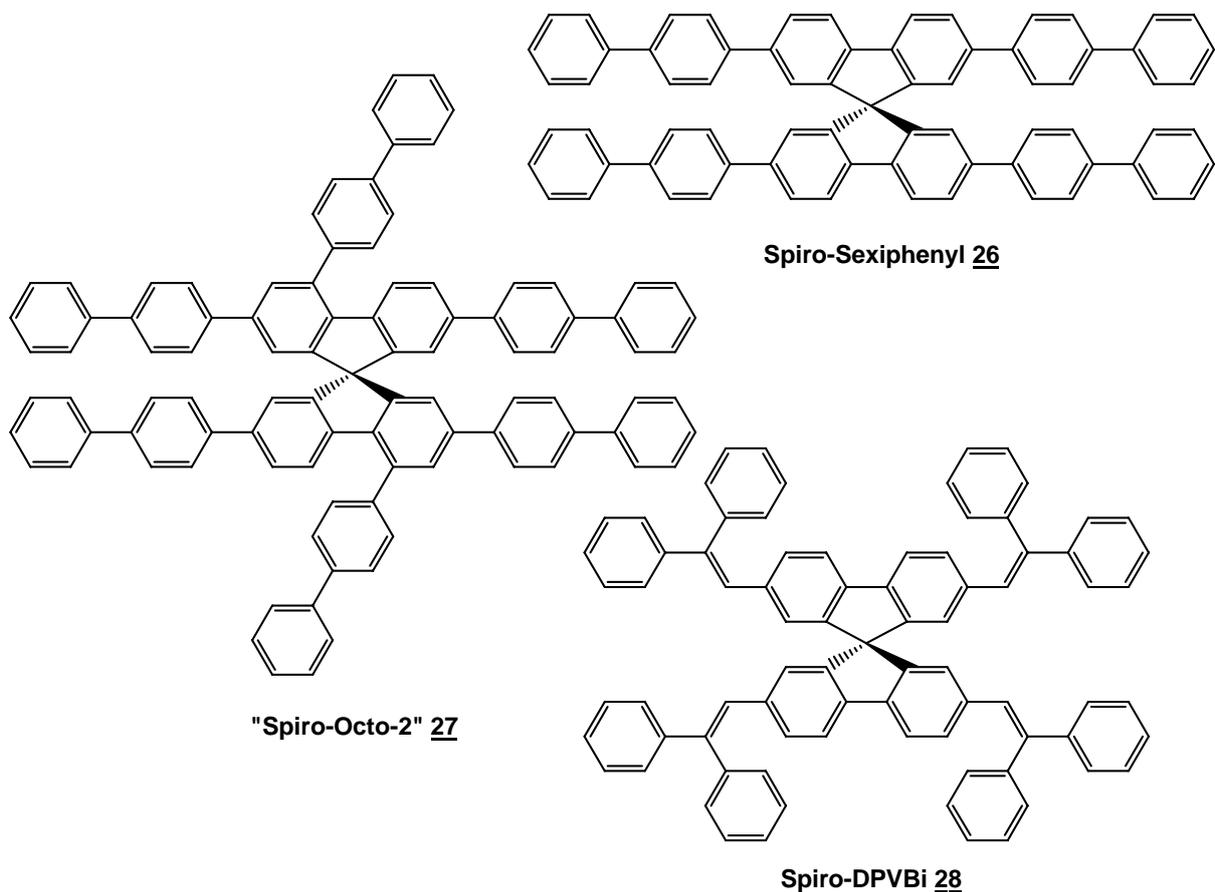


Bild 1-11: Einige Beispiele für Emittermaterialien auf Basis von Spirooligoarylenen

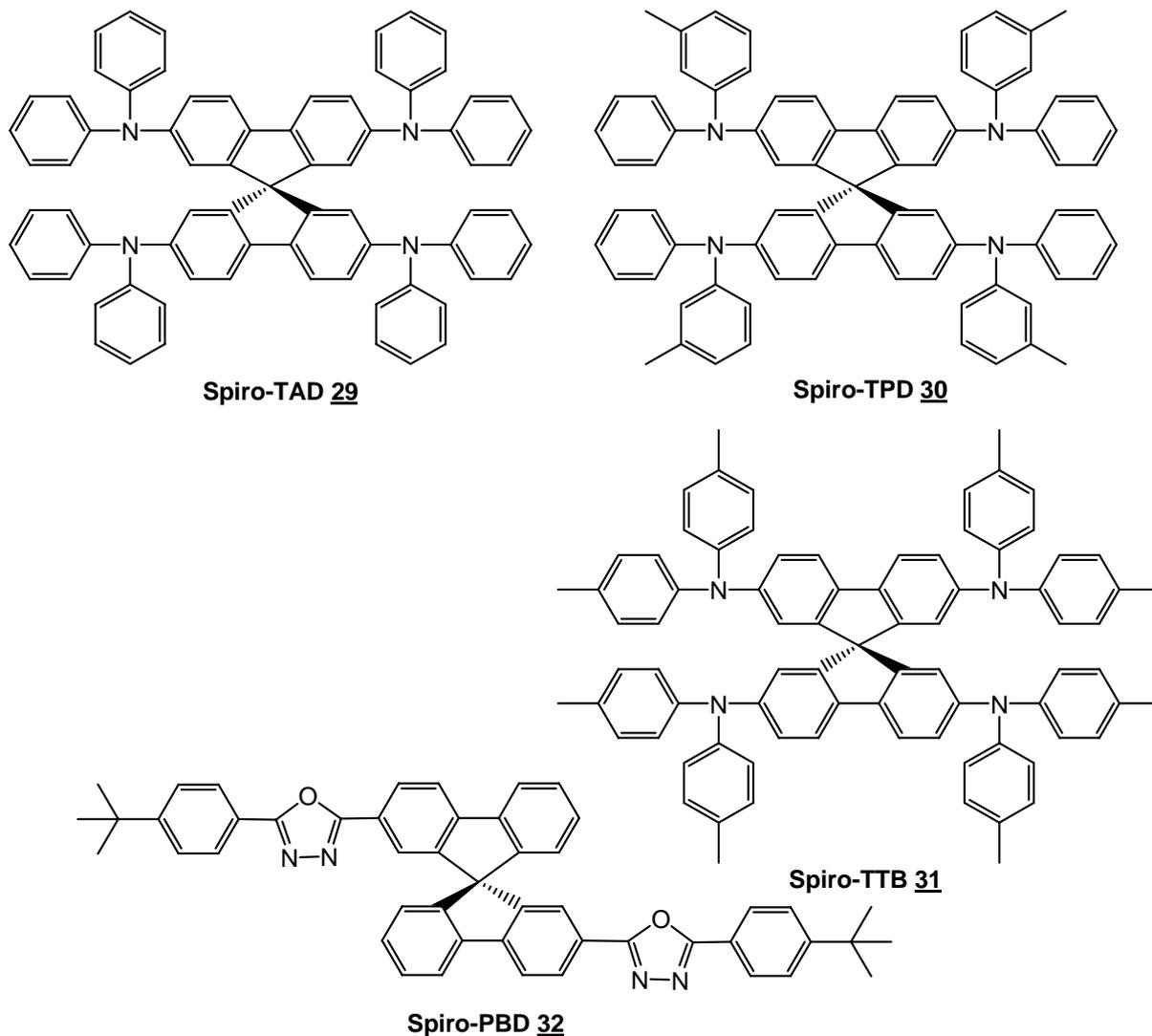


Bild 1-12: Beispiele für HT-Materialien (Spiro-TAD **29**), (Spiro-TPD **30**) und (Spiro-TTB **31**); sowie für ET-Materialien (Spiro-PBD **32**)

Eine Strukturvariante zum Spiro-Typ sind Oligophenylene-Dimere wie das schon 1980 von Ibuki veröffentlichte 2,5,2',5'-Tetraphenylbiphenyl (**33**), bei dem im Gegensatz zum Spiro-Gerüst zwei Terphenylketten direkt miteinander verknüpft worden sind.^[85] Als Edukt wurde dabei das 2'-Iodo-*para*-terphenyl über eine Ullmann-Kupplung bei 270°C zu 2,5,2',5'-Tetraphenylbiphenyl (**33**) verknüpft.

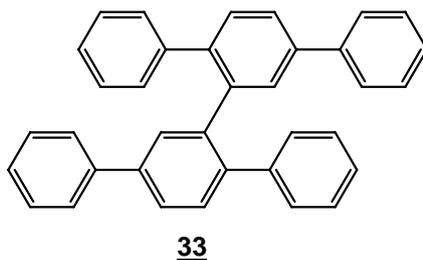


Bild 1-13: Struktur des 2,5,2',5'-Tetraphenylbiphenyl **33**

Dabei sind die beiden verknüpften Terphenylsegmente im Gegensatz zu Spiro-Verbindungen gegeneinander verdrehbar. Die Gruppe von Ma et. al. hat oligomere strukturell verwandter Distyrolbenzole (Dimer **35** und Trimer **36**) auf ihre morphologischen und optischen Eigenschaften hin untersucht.^[86-88]

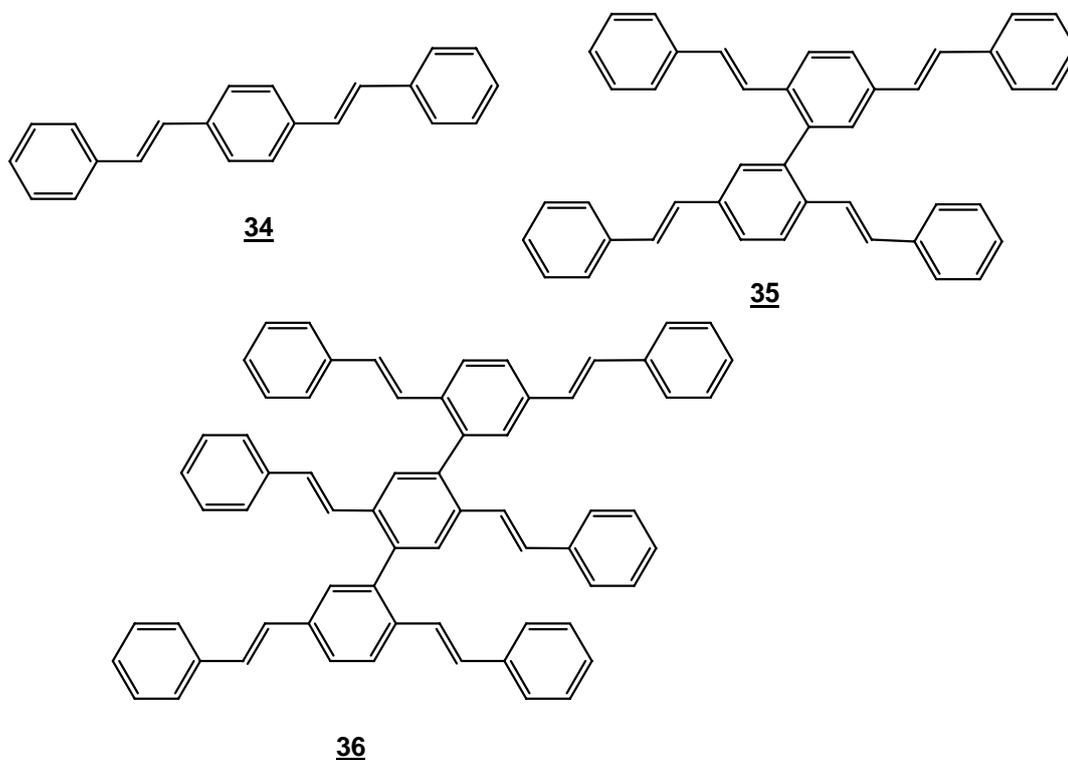


Bild 1-14: Distyrolbenzol (**34**), Distyrolbenzol-Dimer **35** und Trimer **36**

Durch Röntgenpulverdiffraktometrie- und DSC-Untersuchungen wurde eine Abnahme der Kristallinität vom rein kristallinen Distyrolbenzol **34** zum amorphen Trimer **36** aufgezeigt^[88], wobei **36** eine Glasübergangstemperatur von 118 °C besitzt. Die Photolumineszenzquanteneffizienz im Film ist für das amorphe Trimer **36** mit 32% angegeben. **36** zeigt eine sehr hohe EL-Effizienz ($3,5 \text{ cd A}^{-1} = 1,6 \text{ lm W}^{-1}$).

2 Zielsetzung

Polyphenylene und Polythiophene gehören zu den am meisten untersuchten π -konjugierten Materialien^[89] für Anwendungen in Organischen Feldeffekttransistoren (OFET) oder Organischen Lichtemittierenden Dioden (OLED).^[36,90,91] Neuerdings gilt löslichen, leicht verarbeitbaren oligomeren Materialien ein zunehmendes Interesse.^[92,93] Dabei spielt die

morphologische Stabilität von amorphen Filmen bei der Optimierung von oligomeren Materialien eine bedeutende Rolle.

Die beim Einsatz der organischen Materialien in Halbleiterbauelementen entstehenden lokalen Aufheizungen können zu Phasenübergängen von metastabilen, amorphen Filmen zu thermodynamisch stabilen, polykristallinen Zuständen führen, wobei die entstehenden Korngrenzen in den Polykristalliten Fallenzustände für Ladungsträger bilden.^[94,95] Zusätzlich führt der Phasenübergang dazu, dass die Kontaktfläche zwischen der Elektrode und dem organischen Film verringert werden kann^[96], was ebenfalls eine Ursache für die Zerstörung des Bauelementes darstellen kann.

Die Stabilität der amorphen Phase von Oligomeren und Polymeren wird dabei stark von der Größe der Glasübergangstemperatur beeinflusst. Es ist ein erklärtes Ziel, durch Variation der molekularen Struktur Materialien zu synthetisieren, die mit relativ geringen Molekulargewichten hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen.

Ein Ziel dieser Arbeit lag darin, oligomere Materialien zu synthetisieren, die die Vorteile der niedermolekularen Verbindungen, wie die leichte Aufreinigung (Kristallisation, Chromatographie, Sublimation) mit den Vorteilen von polymeren Verbindungen, wie hoher thermischer Stabilität bei hoher Glasübergangstemperatur verbindet.

Bedauerlicherweise sind lineare, unsubstituierte Oligophenylene und Oligothiophene mit zunehmender Länge immer weniger löslich. Es gibt zwei wesentliche Synthesestrategien zur Lösung dieses Problems. Der erste Weg beinhaltet die Substitution der Oligomere mit geeigneten, löslichkeitsvermittelnden Seitenketten. Im anderen Fall wird der Aufbau von kreuzförmigen Dimeren, z.B. über eine Spirobrücke verwendet.^[77,78] Dabei werden zwei Oligomere orthogonal rotationsfrei über ein zentrales Kohlenstoffatom miteinander verknüpft, was ein sehr starres Molekül mit erhöhter Löslichkeit entstehen lässt.

Die Zielsetzung dieser Arbeit lag in der Synthese von neuartigen, kreuzförmigen Oligomeren, in denen zwei Oligomere in der Weise verknüpft sind, dass prinzipiell noch eine Rotation zwischen den beiden Oligomerarmen möglich ist. Dadurch wird eine wesentlich verbesserte Löslichkeit im Gegensatz zu den entsprechenden linearen Oligomeren erwartet. Aufgrund der verbesserten Löslichkeit sind diese Materialien besonders geeignet für potentielle Anwendungen in organischen Feldeffekttransistoren (OFET) oder organischen Leuchtdioden (OLED).

Die in dieser Arbeit hergestellten, gut löslichen Oligothiophen-Dimere wurden bezüglich ihrer OFET-Eigenschaften (Ladungsträgerbeweglichkeiten und „On/Off“-Verhältnisse) getestet. Es war bekannt, dass Penta- und Sexithiophene sehr gute OFET-Eigenschaften besitzen, jedoch

meist durch Aufdampftechniken verarbeitet wurden. Die Verknüpfung zweier Oligothiophen-Arme führt zu einer drastischen Löslichkeitssteigerung und ermöglicht eine Verarbeitung aus Lösung. Die Entwicklung und Charakterisierung von löslichen oligomeren Verbindungen als Emitter- bzw. Ladungstransportmaterialien für potentielle OLED-Anwendungen war ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

3 Synthesemethoden

Die wichtigsten Synthesemethoden für die Darstellung der Oligomeren beruhen auf Übergangsmetall-katalysierten C-C-Kreuzkupplungsreaktionen. Die in dieser Arbeit vorrangig verwendeten Ni(0)- und Pd(0)-Komplexe werden durch die verwendeten, verschiedenen Liganden am Metallkern in ihrer katalytischen Aktivität beeinflusst. Als Elektrophile werden meist Iodide, Bromide, Triflate und Tosylate eingesetzt. In jüngster Zeit konnten aber auch die technisch leicht zugänglichen und günstigeren Chloride eingesetzt werden.^[97] Als Nucleophile kommen neben metallorganischen Reagenzien wie z.B. Bor-, Magnesium-, Zink-, Zinn-, und Siliziumverbindungen, auch C-H-acide Derivate wie z.B. terminale Alkine (Sonogashira-Reaktion) zum Einsatz. Bild 3-1 stellt den in der Literatur anerkannten Katalysemechanismus der Kreuzkupplungsreaktionen vereinfacht dar.^[97]

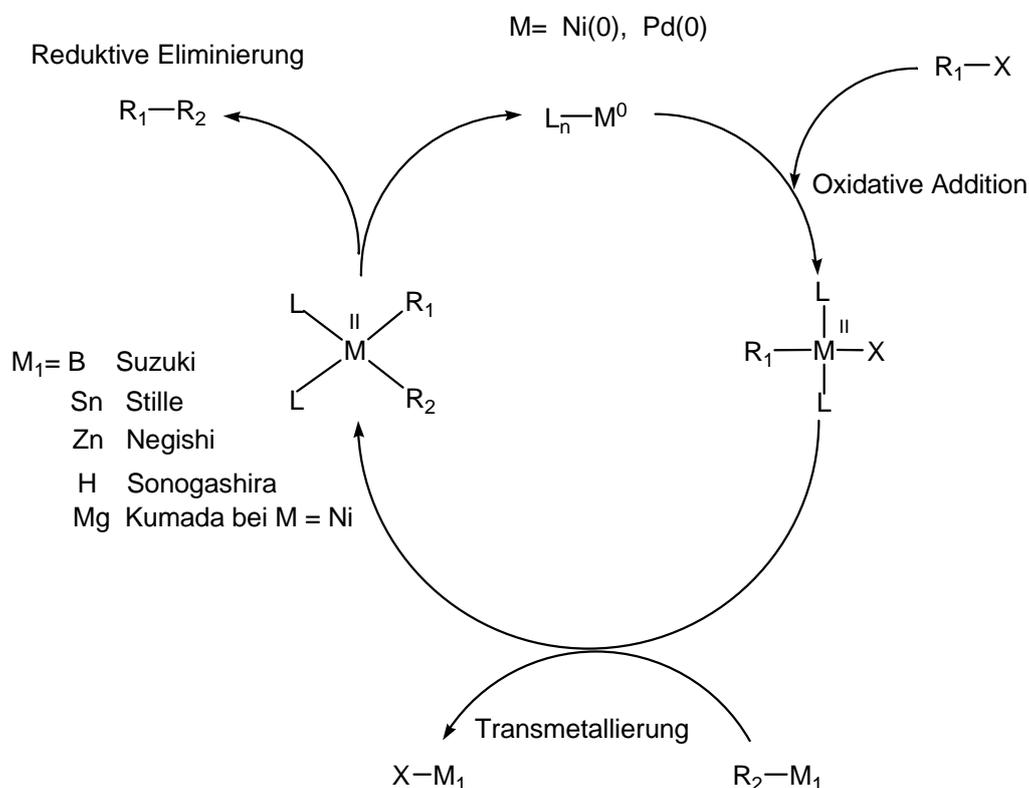


Bild 3-1: Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplung

Im ersten Schritt wird aus dem eingesetzten Metallkomplex durch Ligandenaustauschprozesse sowie Reduktionsreaktionen die aktive Katalysatorspezies gebildet. In dieser müssen die Liganden stark genug koordiniert sein, damit die niedrige Oxidationsstufe des elektronenreichen Nickel(0)- oder Palladium(0)-Zentrums durch π -Rückbindung stabilisiert werden kann. Zugleich muss die Koordination aber labil genug sein, um freie Koordinationsstellen für die eintretenden Substituenten zur Verfügung stellen zu können.

An das Metall(0)-Zentrum wird im Katalysezyklus das organische Halogenid oxidativ addiert. Dabei bildet sich ein Organometall(II)-halogenidkomplex mit einer M(II)-C- σ -Bindung aus. Es handelt sich hierbei um einen aktivierten 16-Elektronen-Komplex. Die verwendeten Liganden am Metallzentrum müssen aufgrund ihrer Struktur in der Lage sein, diesen Oxidationsstufenwechsel zu fördern. An die *oxidative Addition* schließt sich eine *Transmetallierung* mit dem metallorganischen oder C-H-aciden Reagenz an, bei der das Halogenid gegen einen organischen Rest ausgetauscht wird und sich eine zweite M(II)-C- σ -Bindung ausbildet. Bei Bor-Verbindungen und terminalen Alkinen erfolgt dieser Schritt nur unter Zusatz von Basen. Durch die *trans/cis-Isomerisierung* findet eine Umlagerung der Liganden statt, so dass eine *reduktive Eliminierung* zu dem Produkt erfolgen kann. Die reduktive Eliminierung des organischen Kupplungsproduktes ist der Abschluss eines Katalysezyklus unter Rückbildung der Metall(0)-Spezies, die als ein 18-Elektronen-Komplex vorliegt.^[98]

Für fast alle Arten von katalytischen C-C-Knüpfungsreaktionen sind noch viele mechanistische Fragen ungeklärt und Gegenstand aktueller Untersuchungen.^[99-103] Nebenreaktionen, wie die β -Hydrid-Eliminierung der im Katalysezyklus intermediär gebildeten σ -Alkyl-Organometallspezies oder die homolytische Spaltung der M-C(sp³)-Bindung können auftreten und den synthetischen Nutzen der Kreuzkupplung einschränken.^[104,105] Die gebräuchlichsten Liganden in diesen Nickel- und palladiumkatalysierten Reaktionen sind Triarylphosphine, welche auch industriell zum Einsatz kommen. Ein großer Ligandenüberschuss und hohe Temperaturen, die für palladiumkatalysierte Reaktionen zur Aktivierung von C-Br- und C-Cl-Bindungen notwendig sind, wirken sich allerdings nachteilig aus. Palladiumabscheidungen führen häufig zur Deaktivierung des Katalysators und werden durch einen P-C-Bindungsbruch des Liganden bei hohen Temperaturen hervorgerufen.^[106]

Werden Pd(II)- anstelle von Pd(0)-Katalysatoren eingesetzt, so müssen diese in dem Katalysezyklus erst reduziert werden, bevor das Palladium in die Arylhalogenid-Bindung

insertiert. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die *oxidative Addition*^[107] oder die *Transmetallierung*^[108] vermutet. Bei der Suzuki-Reaktion beschleunigen Basen den Transmetallierungsschritt von der Boronsäure zum Palladiumaryl^[109], da die Boronsäuren selbst eine nur geringe Nucleophilie besitzen.^[110]

3.1 Suzuki-Kupplung

Allgemein versteht man unter Suzuki-Kupplung die intermolekulare Kreuzkupplung zwischen einer Boronsäure und einem Halogenid unter Palladium-Katalyse und basischen Bedingungen (Bild 3-2).

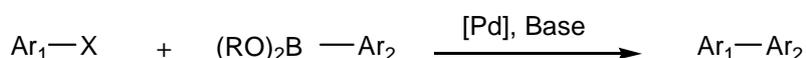


Bild 3-2: C-C Bindungsbildung zum Biaryl durch Suzuki-Reaktion

Die Elektrophile Ar-X können als Substituenten X = Brom, Iod, oder Triflat tragen. Das Nucleophil kann eine freie Boronsäure, ein Dialkyl- oder ein cyclischer Boronsäureester sein (Bild 3-3).

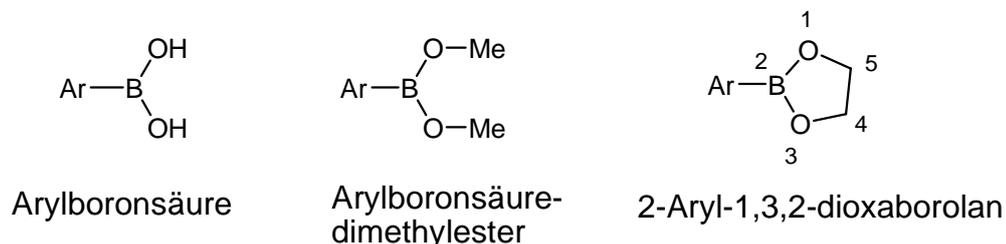


Bild 3-3: Auswahl an Bornucleophilen

Die ersten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet stammen von Davidson und Triggs, wo noch stöchiometrische Mengen an „Katalysator“ eingesetzt wurden.^[111] Bei Zugabe einer geeigneten Base wie z.B. von Na₂CO₃ werden nur noch katalytische Mengen der Palladium-Verbindung benötigt. Gekuppelt wurden zunächst nur „sterisch sehr einfach aufgebaute“ Moleküle.^[112-115] Vorteil der Palladiumkatalysatoren ist, dass sie relativ stabil und lagerbar sind und eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen. Der herkömmliche Ligand für die Palladiumkatalysatoren war bisher PPh₃. Durch den Einsatz von sterisch anspruchsvolleren Phosphin-Liganden wie PCy₃ und P(*t*-Bu)₃ kann die Aktivität des Palladiums gesteigert werden. Die Vorteile gegenüber anderen Kreuzkupplungen liegt in der Stabilität und der geringeren Giftigkeit der Boronsäuren, der kommerziellen Verfügbarkeit, und der meist leichteren Aufarbeitung bei der Darstellung der Boronsäuren und Boronester sowie nach den Kupplungsreaktionen (z.B. im Vergleich zu Stannylverbindungen^[116]).

3.2 Stille-Kupplung

Bei der Stille-Reaktion^[117] wird ein Arylhalogenid mit einer Stannylverbindung unter Palladiumkatalyse gekuppelt. Die Reaktion ist der Suzuki-Kupplung sehr ähnlich und wird auch oft als Ersatzreaktion herangezogen, falls die Suzuki-Kupplung nicht zum Erfolg führt.^[111]

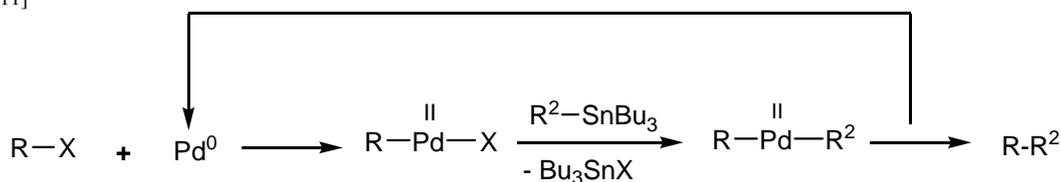


Bild 3-4: C-C Bindungsbildung durch Stille-Reaktion

Die Stannylverbindungen sind relativ hydrolyse- und oxidationsbeständig. Der Nachteil dieser Methode liegt in der relativ hohen Toxizität der Stannylverbindungen, die für industrielle Anwendungen durch eine umweltgerechte Entsorgung dieser Materialien einen Kostenanstieg in der Produktentwicklung hervorruft.

Dabei sind die Toxizitäten der verschiedenen Stannylverbindungen abhängig von der Anzahl und Größe des Alkylrestes. Die Tabelle 3-1 zeigt die LD₅₀-Werte der Stannylverbindungen auf.^[118]

R	R ₃ SnCl	R ₂ SnCl ₂	RSnCl ₃
Me	9-20	74-237	575-1350
Bu	122-349	112-219	2200-2300
Ph	118-135	–	–

Tabelle 3-1: Toxizität von Stannylverbindungen (LD₅₀ in mg/kg, Ratte, oral)

3.3 Yamamoto-Kupplung

Bei der Yamamoto-Methode handelt es sich um eine Homokupplungsvariante. Die Ni(0)-vermittelte, stöchiometrische Kondensation von zwei halogenierten Aromaten stellt dabei eine präparativ milde Variante zur weithin bekannten Cu-katalysierten Ullmann-Kupplung dar.^[119] Im Gegensatz zur Suzuki-Kreuzkupplungsmethode wird die Homokupplung nach Yamamoto meist unter Einsatz von stöchiometrischen Mengen des Reagenzes Ni(COD)₂ durchgeführt.

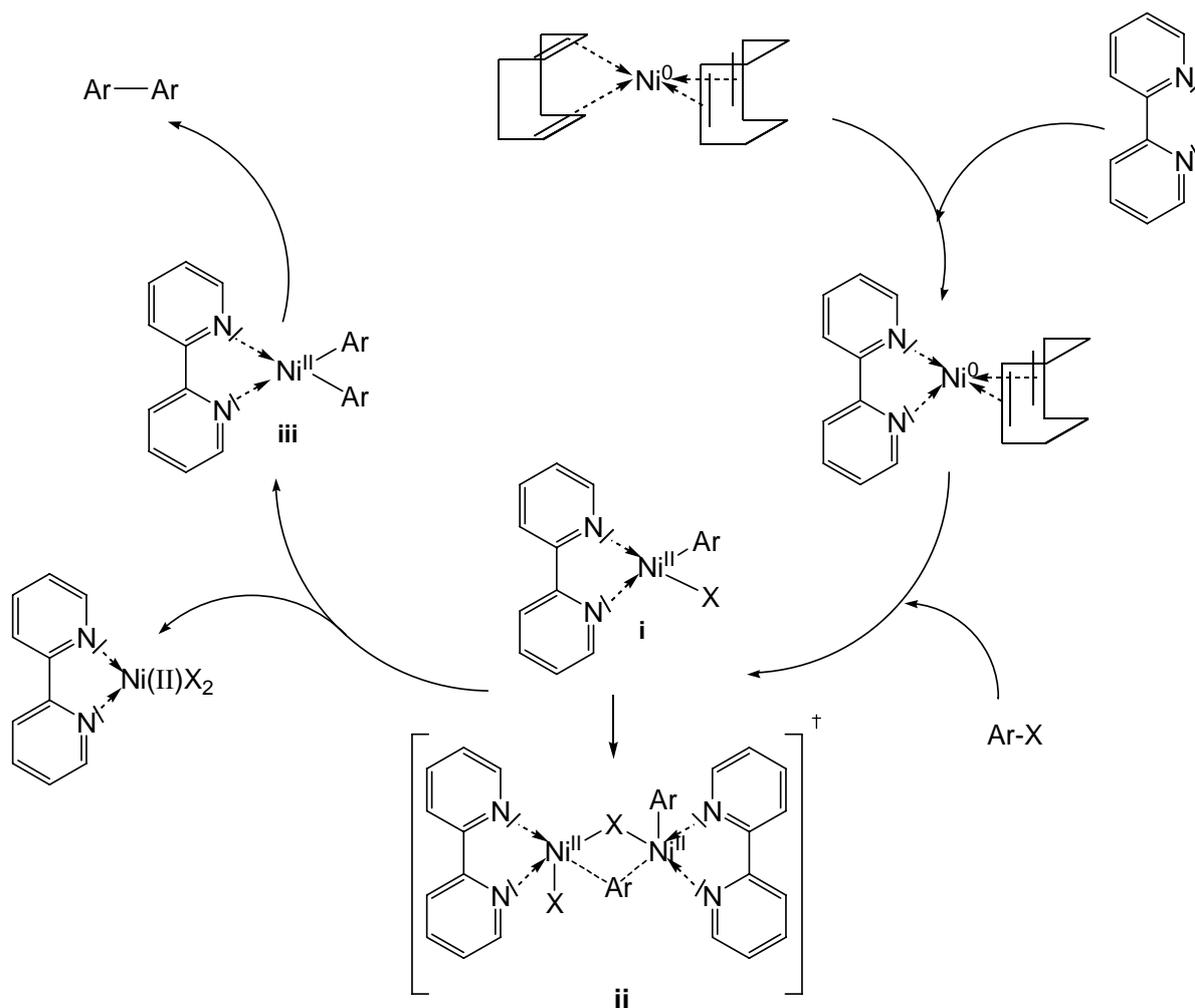


Bild 3-5: Schema einer übergangsmetallinitiierten C-C Kupplungsreaktion nach Yamamoto

In Bild 3-5 ist der schematische Ablauf der Yamamoto-Kupplung dargestellt. Eingehende Untersuchungen haben zu der Erkenntnis geführt, dass dem oxidativen Einbau des Arylhalogenids in den Ni-Komplex ein Ligandenaustausch vorgelagert ist, bei dem ein Bipyridyl-Molekül eines der beiden Cyclooctadien-Moleküle im $\text{Ni}(\text{COD})_2$ verdrängt.^[120-123] Im nächsten Schritt erfolgt die oxidative Addition des Arylhalogenids, welcher zum Komplex **i** im Bild 3-5 führt. Aus den Ergebnissen der Gruppe von Yamamoto geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion unabhängig von der Konzentration des eingesetzten Arylhalogenids und 2. Ordnung bezüglich des Nickel-Komplexes **i** ist. Der geschwindigkeitbestimmende Schritt der Kupplungsreaktion scheint ein bimolekularer Prozess zu sein, bei dem ausgehend von dem Komplex **ii** eine Disproportionierung erfolgt.^[122] Der genaue Mechanismus für die Disproportionierung aus dem Komplex **ii** zur Bildung des Biaryls ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt, da der Komplex **ii** noch nicht isoliert werden konnte.

Die reduktive Eliminierung des Biaryls aus dem entstandenen Komplex **iii** schließt den pseudokatalytischen Zyklus. Bei dieser Reaktion ist durch die Disproportionierung aus dem Komplex **ii** die strenge Definition eines Katalysators verletzt, da die Hälfte der Nickelkomponente als Ni(II)X₂ abgeschieden wird und somit nicht mehr der Katalyse der Reaktion zur Verfügung steht. Durch Zusatz von aktiviertem Zink kann jedoch das entstandene Ni(II)X₂ reduziert und als Ni(0) dem Katalyseprozess wieder zugeführt werden.^[124]

4 Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

4.1 Entwicklung und Einsatz von Oligothiophenen

Oligothiophene gehören auf Grund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften zu den am meisten untersuchten organischen Halbleitermaterialien für Anwendungen wie *organische Feldeffekttransistoren*^[36,125-128], *organische lichtemittierende Dioden*^[129,130] und *photovoltaische Zellen*.^[131-135]

In einem organischen Feldeffekt- Transistor (OFET) besteht mindestens die aktive Schicht aus einem organischen (niedermolekularen oder polymeren) Halbleitermaterial. Halbleitende Oligothiophene sind dabei attraktive Alternativen zu den entsprechenden Polythiophenen, da sie einheitliche Moleküle mit definierter Größe darstellen. Außerdem können die Oligothiophene durch Vakuumsublimation oder mit Hilfe der Chromatographie wesentlich besser und einfacher aufgereinigt werden. Sehr gute FET-Charakteristiken wurden bei OFETs aus linearen alkylsubstituierten Oligothiophenen beobachtet, die über Vakuumaufdampfverfahren hergestellt wurden.^[126,136-138]

Das unsubstituierte Quaterthiophen und die endständig alkylsubstituierten Quater-, Quinque- und Sexithiophene sind die wichtigsten Oligothiophene, die eine ausreichend gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln für eine Verarbeitung der Materialien aus Lösung besitzen. Längerkettige unsubstituierte Oligothiophene wie das Quinque- und Sexithiophen sind dagegen in organischen Lösungsmitteln relativ schlecht löslich, was eine Verarbeitbarkeit der Materialien aus Lösung verhindert. Die Oligothiophene sind abgesehen vom **DHF6T** (siehe Tabelle 4-1) p-(Loch/Defektelektronen)-leitende Materialien mit Ladungsträgerbeweglichkeiten μ von bis zu 1,1 cm²/Vs (**DE6T**).^[139] Bei dem **DHF6T** handelt es sich dabei um ein n-(Elektronen)-leitendes Oligothiophen.

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

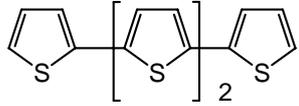
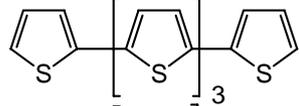
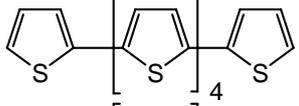
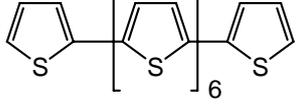
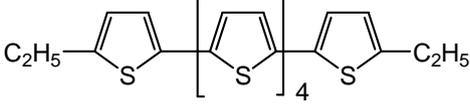
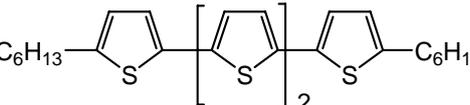
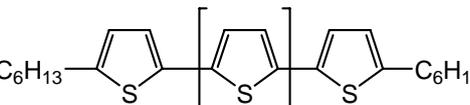
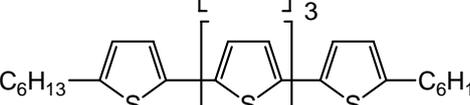
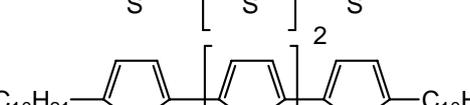
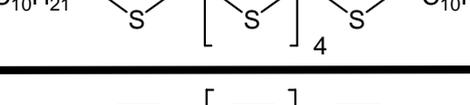
	Oligothiophene	Ladungsträger- beweglichkeit μ [cm ² /Vs]	I _{on} /I _{off}
α -4T		6×10^{-3} [13]	-
α -5T		$1,5 \times 10^{-3}$ [13]	-
α -6T		0,1 [139]	10^3 [139]
α -8T		0,03 [13]	-
DE6T		1,1 [139]	10^4 [139]
DH4T		0,23 [127]	-
DH5T		0,1 [139]	-
DH6T		1,0 [139]	10^4 [139]
DD4T		0,2 [139]	10^5 [139]
DD5T		0,5 [139]	10^5 [139]
DD6T		0,5 [139]	10^5 [139]
DHF6T		0,02 [139]	10^5 [139]

Tabelle 4-1: Ladungsträgerbeweglichkeiten und On/Off- Verhältnisse von p- und n-Typ-Oligothiophenen

Tabelle 4-1 zeigt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit bei den unsubstituierten und substituierten Oligothiophenen mit einer Chromophorlänge von 6 Thiopheneinheiten die größten Werte besitzen.

In dieser Arbeit soll das Problem der geringen Löslichkeit der längerkettigen linearen unsubstituierten Oligothiophene durch eine kreuzförmige Verknüpfung zweier Ketten überwunden werden (Bild 4-2).

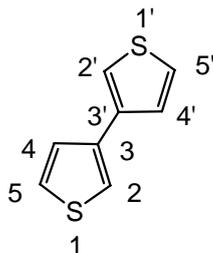


Bild 4-1: 3,3'-Verknüpfung zweier Thiophenringe

Im Anschluss sollen mit einer Kombination aus kreuzförmiger Verknüpfung und zusätzlicher Einführung löslichkeitsvermittelnder Alkylseitengruppen weitere, sehr gut lösliche Oligothiophene hergestellt werden.

4.2 Darstellung von kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere

4.2.1 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (39) als tetrafunktionelles Kernsegment für die Synthese kreuzförmiger Oligothiophene

Der Schlüsselbaustein zur Herstellung der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere, 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (39), wurde über eine zweistufige Reaktion synthetisiert (Bild-4-2).

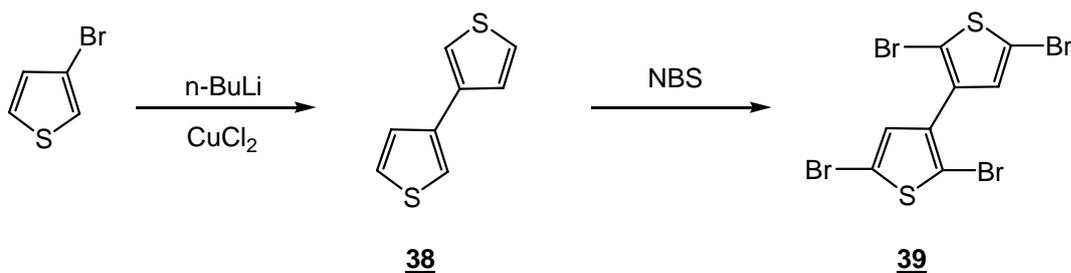


Bild 4-2: Zweistufensynthese des 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophens (39)

Als Ausgangsmaterial wurde das kommerziell erhältliche 3-Bromthiophen verwendet. Die Dimerisierung des 3-Bromthiophens wurde nach der von Nenajdenko entwickelten Methode^[140] unter Zusatz von *n*-Buthyllithium und Kupfer(II)-chlorid in Diethylether durchgeführt.

Im folgenden Reaktionsschritt wurde **38** mit N-Bromsuccinimid (NBS) über 2 Tage in Tetrahydrofuran durch eine elektrophile aromatische Substitution vierfach bromiert. Die entstandenen Nebenprodukte wurden mittels Säulenchromatographie mit *n*-Hexan als Eluent von **39** abgetrennt. Der weiße, kristalline Feststoff **39** wurde mit einer Ausbeute von 34% isoliert. Die NMR-Spektren weisen eindeutig auf die Bildung von 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (**39**) hin. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint nur noch ein Signal als Singulett bei $\delta = 7,03$ ppm für die aromatischen Protonen in 4,4'-Position. Weiterhin beobachtet man im ¹³C-NMR-Spektrum 4 Signale bei 135,0, 131,3, 111,2 und 110,9 ppm. Der Molekülpeak von **39** wurde im FD-Massenspektrum bei $m/z = 482$ (M^+) gefunden.

4.2.2 Unsubstituierte kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

Um unsubstituierte, kreuzförmige Oligothiophen-Dimere herzustellen (Bild 4-1), 3,3'-Bis(pentathiophen) **46** und 3,3'-Bis(heptathiophen) **47** wurde das Tetrabromderivat **39** mit verschiedenen Trialkylstannylthiophenen umgesetzt.

Im Gegensatz zu Tanaka^[141], wo zur Synthese von 3,3'-Bis(terthiophen) **41** 3'-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (**40**) dimerisiert wurde, wird in dieser Arbeit auf das Vorstufenmolekül **39** zurückgegriffen, da es wegen der Löslichkeitsproblematik von längerkettigen unsubstituierten Oligothiophenen einen leichteren Aufbau der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere 3,3'-Bis(pentathiophen) **46** und 3,3'-Bis(heptathiophen) **47** erlaubt.

Für die Synthese des 3,3'-Bis(terthiophen)s **41** wurde das tetrabromierte Edukt **39** über 48 h unter Rückfluss mit dem kommerziell erhältlichen 2-Tributylstannylthiophen in Toluol und Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) als Katalysator in einer Reaktion nach Stille verknüpft (Bild 4-3). Nach Abbruch der Reaktion mit verdünnter Salzsäurelösung wurde das Reaktionsgemisch mit Chloroform verdünnt und anschließend sukzessiv mit gesättigter Ethylendiamintetraacetat (EDTA)-, NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen. Das entstandene Rohprodukt wurde mit wenig Chloroform aufgelöst und in saurem Methanol ausgefällt. Der gelbe kristalline Feststoff BT3 **41** wurde mit einer 61%igen Ausbeute erhalten.

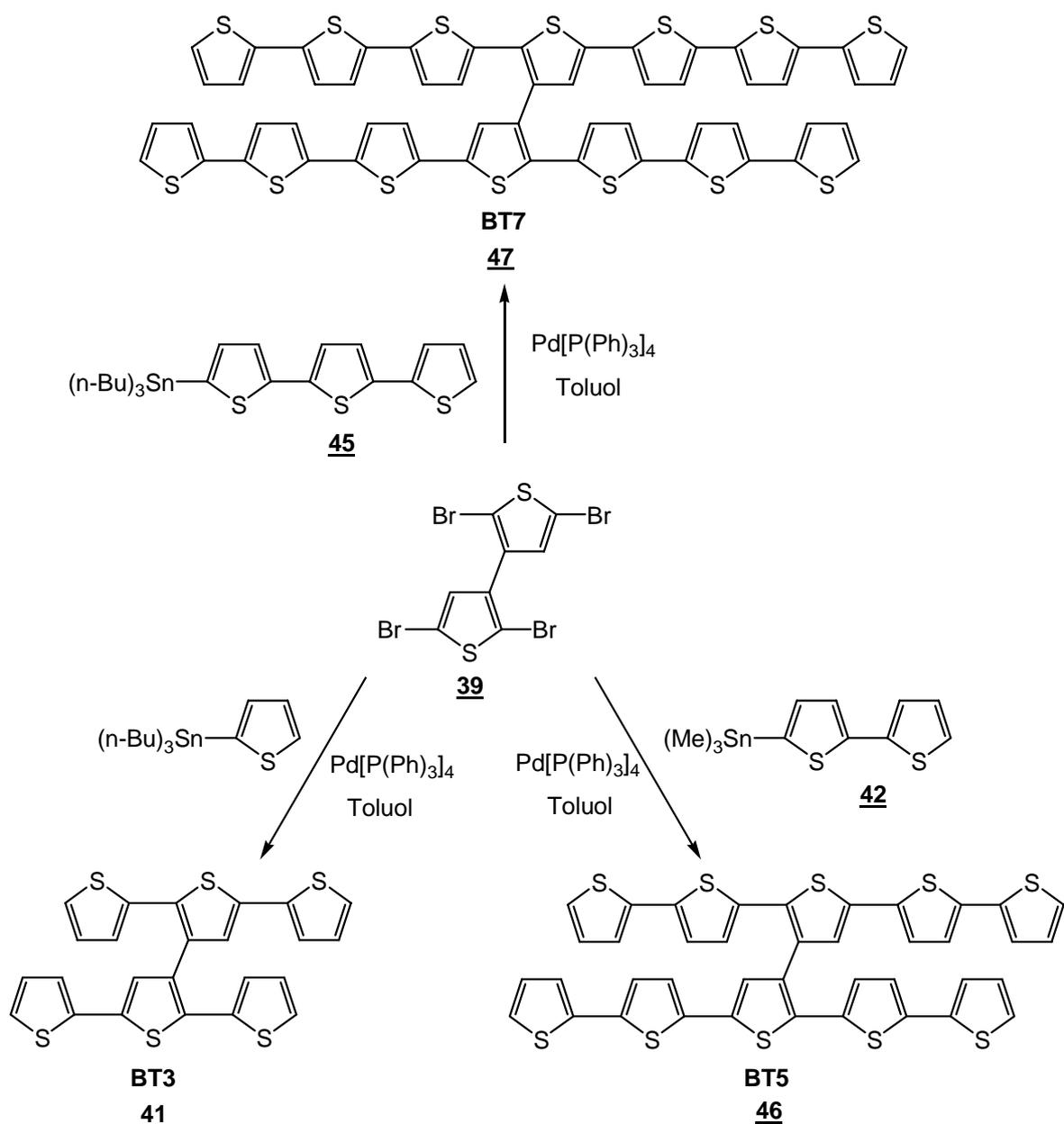


Bild 4-3: Synthese des 3,3'-Bis(terthiophen)s **41** **BT3**, des 3,3'-Bis(pentathiophen)s **46** **BT5** und des 3,3'-Bis(heptathiophen)s **47** **BT7** nach der Stille-Aryl-Aryl-Kupplungsmethode

Im ^1H -NMR-Spektrum kann man das Signal für die Protonen an den 4,4'-Positionen zu dem Singulett bei $\delta = 7,02$ ppm zuordnen. Durch den Intensitätsvergleich mit den restlichen integrierten Signalen der aromatischen Protonen konnte die Gesamtprotonenzahl 14 ermittelt werden. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum sind die erwarteten 12 Kohlenstoffsignale bei $\delta = 137,1, 135,8, 135,5, 134,4, 132,7, 128,2, 127,4, 127,1, 126,3, 125,6, 125,1$ und bei $124,3$ ppm zu erkennen. Der Molekülpeak von **41** wurde im FD-Massenspektrum bei $m/z = 494$ (M^+) gefunden.

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

Für den stufenweisen Aufbau der weiteren, unsubstituierten Oligothiophen-Dimere **46** und **47** ausgehend von 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophens (**39**) müssen zunächst die entsprechenden Reaktionspartner hergestellt werden. Die Synthese von 5-Trimethylstannyl-2,2'-bithiophen (**42**) wurde unter Verwendung von kommerziell erhältlichem 2,2'-Bithiophen durchgeführt (Bild 4-4).

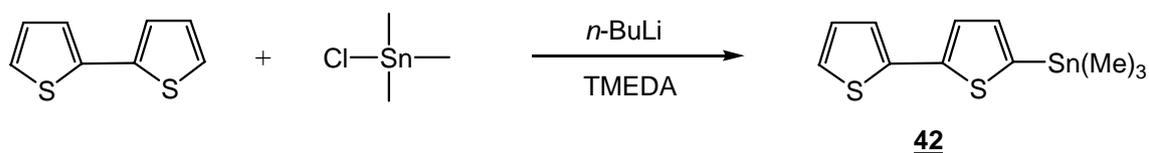


Bild 4-4: Synthese des 5-Trimethylstannyl-2,2'-bithiophens (**42**); TMEDA: N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin

Die Synthese von 2-Tributylstannylterthiophen (**45**) für die Darstellung des Oligothiophens **47** (Bild 4-3), wurde über eine dreistufige Reaktion durchgeführt (Bild 4-5).

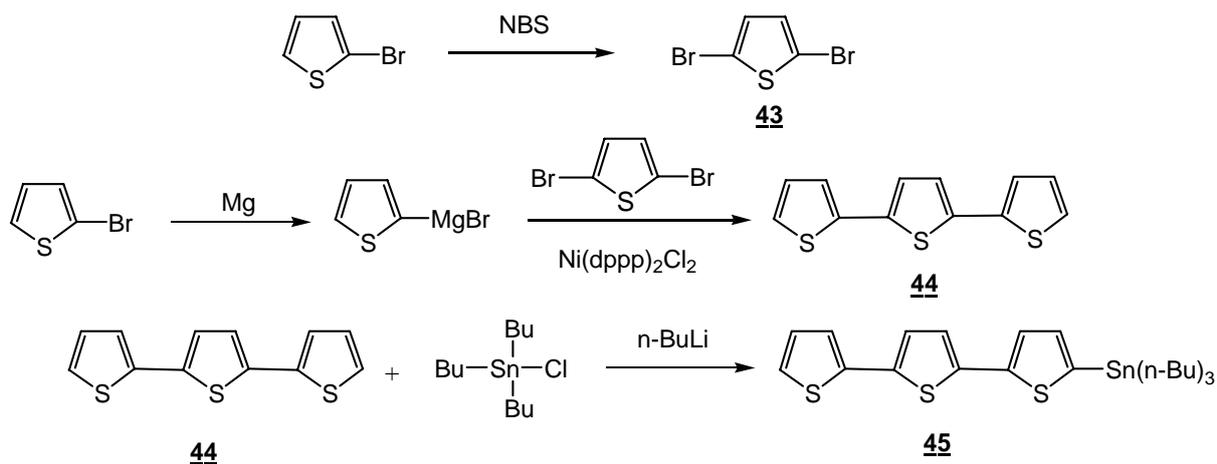


Bild 4-5: Synthese von 2-Tributylstannylterthiophen (**45**)

Die Synthese des 3,3'-Bis(pentathiophen)s **46** wurde über die Stille-Kupplung von 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (**39**) und 4,8 Äquivalenten 5-Trimethylstannyl-2,2'-bithiophen (**42**) unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) als Katalysator mit einer Reaktionszeit von 24 h durchgeführt (Bild 4-3).

Nach der Aufarbeitung wurde das 3,3'-Bis(pentathiophen) **46** mit einer 47%igen Ausbeute erhalten. Die chemische Charakterisierung erfolgte durch FD-Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Im ¹H-NMR-Spektrum kann man die Signale für die Protonen an den 4,4'-Positionen über die Integration der Intensität zuordnen bei $\delta = 7,19$ ppm. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum werden bei $\delta = 138,1$ ppm,

137,2 ppm, 135,8 ppm, 135,4 ppm, 134,6 ppm, 134,2 ppm, 132,6 ppm, 128,2 ppm, 128,1 ppm, 127,0 ppm, 126,4 ppm, 125,1 ppm, 125,0 ppm, 124,9 ppm, 124,8 ppm, 124,3 und 124,2 ppm gefunden. In der FD-Massenspektrometrie tritt der erwartete Molekülpeak bei $m/z = 822,0$ (M^+) auf.

Bei der Synthese von 3,3'-Bis(heptathiophen) **47**, wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie für die Synthese von **46** angewendet. Dabei wurde 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (**39**) mit 2-Tributylstannylterthiophen (**45**) in einer Reaktion nach Stille in 24 h Reaktionszeit miteinander umgesetzt. (Bild 4-3).

Die Aufarbeitung erfolgte wie für **41** und **46**. Der rotbraune Feststoff 3,3'-Bis(heptathiophen) (**47**) konnte zu 48% erhalten werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man die Signale für die Protonen an den Positionen 4 und 4' über die Integration der Intensität zuordnen ($\delta = 7,19$ ppm). Wegen der im Vergleich zu den vorherigen kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere geringeren Löslichkeit des 3,3'-Bis(heptathiophen)s **47** konnten keine $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren aufgenommen werden. In der FD-Massenspektrometrie wird der erwartete Molekülpeak bei $m/z = 1149,8$ (M^+) gefunden.

4.2.3 Substituierte kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

4.2.3.1 Alkylsubstituiertes, kreuzförmiges Pentathiophen-Dimer (2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**))

Neben den unsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **BT3**, **BT5** und **BT7** sollen kreuzförmige Oligothiophen-Dimere synthetisiert werden, in denen durch Einführung von Hexylgruppen die Löslichkeit gesteigert wird. Dazu wurde 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (**39**) mit dem kommerziell erhältlichen 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5'-*n*-hexyl-2,2'-bithiophen, Kaliumhydroxid als Base und Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid als Katalysator über die Suzuki-Kreuzkupplungsmethode miteinander zu 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**) umgesetzt (Bild 4-6).

Nach dem Abbruch und der Aufarbeitung mit Wasser, gesättigter EDTA- und Kochsalzlösung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit einem 1 : 9 Gemisch von Toluol/Hexan als Eluent aufgereinigt. Nach Umkristallisation aus Heptan wurde das 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**) mit einer 27%-igen Ausbeute erhalten.

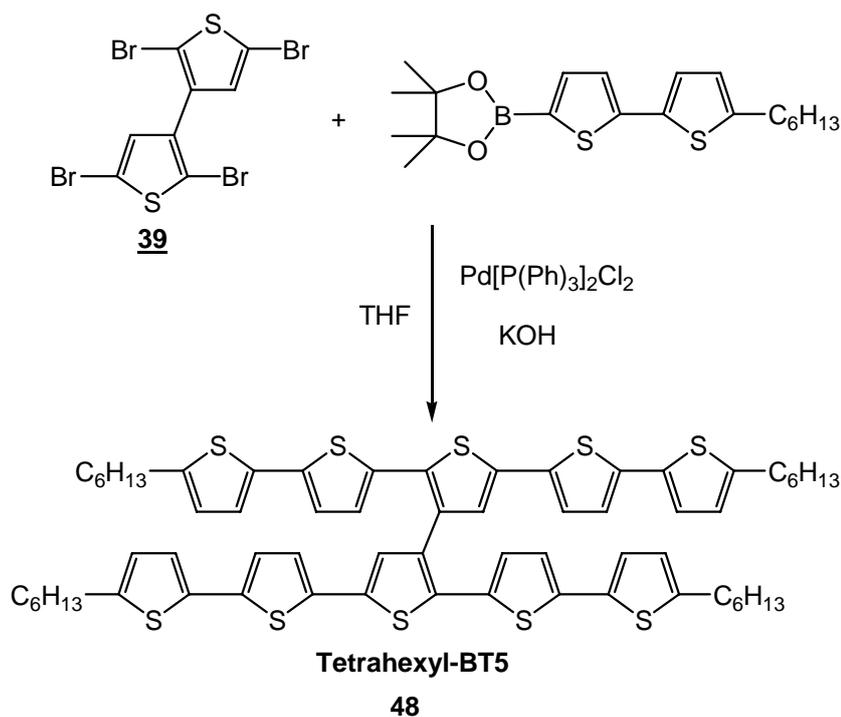


Bild 4-6: Synthese des 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophens (**48**)

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man sowohl die zu erwartenden 8 Dublettensignale für die aromatischen Protonen bei $\delta = 6,55, 6,63, 6,79, 6,81, 6,87, 6,92, 6,96$ und bei $7,04$ ppm als auch ein Singulett-Signal bei $\delta = 6,97$ ppm für die Protonen an den Positionen 4 und 4'. Durch Integration der Signale für die aliphatischen und aromatischen Protonen des Oligothiophendimers **48** wurde das erwartete Intensitätsverhältnis von 9 : 26 gefunden. Der Molekülpeak von **48** wurde im FD-Massenspektrum bei $m/z = 1158,2$ (M^+) gefunden.

Für die Charakterisierung und Zuordnung der ^1H -Protonen des kreuzförmigen Oligothiophendimers **48** wurden zu der eindimensionalen Aufnahme der NMR-Spektren noch zusätzlich 2-dimensionale $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-SR-}$ und LR-Spektren aufgenommen. Durch den Vergleich der Long-Range- und Short-Range-Spektren ist die in Bild 4-7 dargestellte Zuordnung der Protonen zu den chemischen Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ abgesichert worden.

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

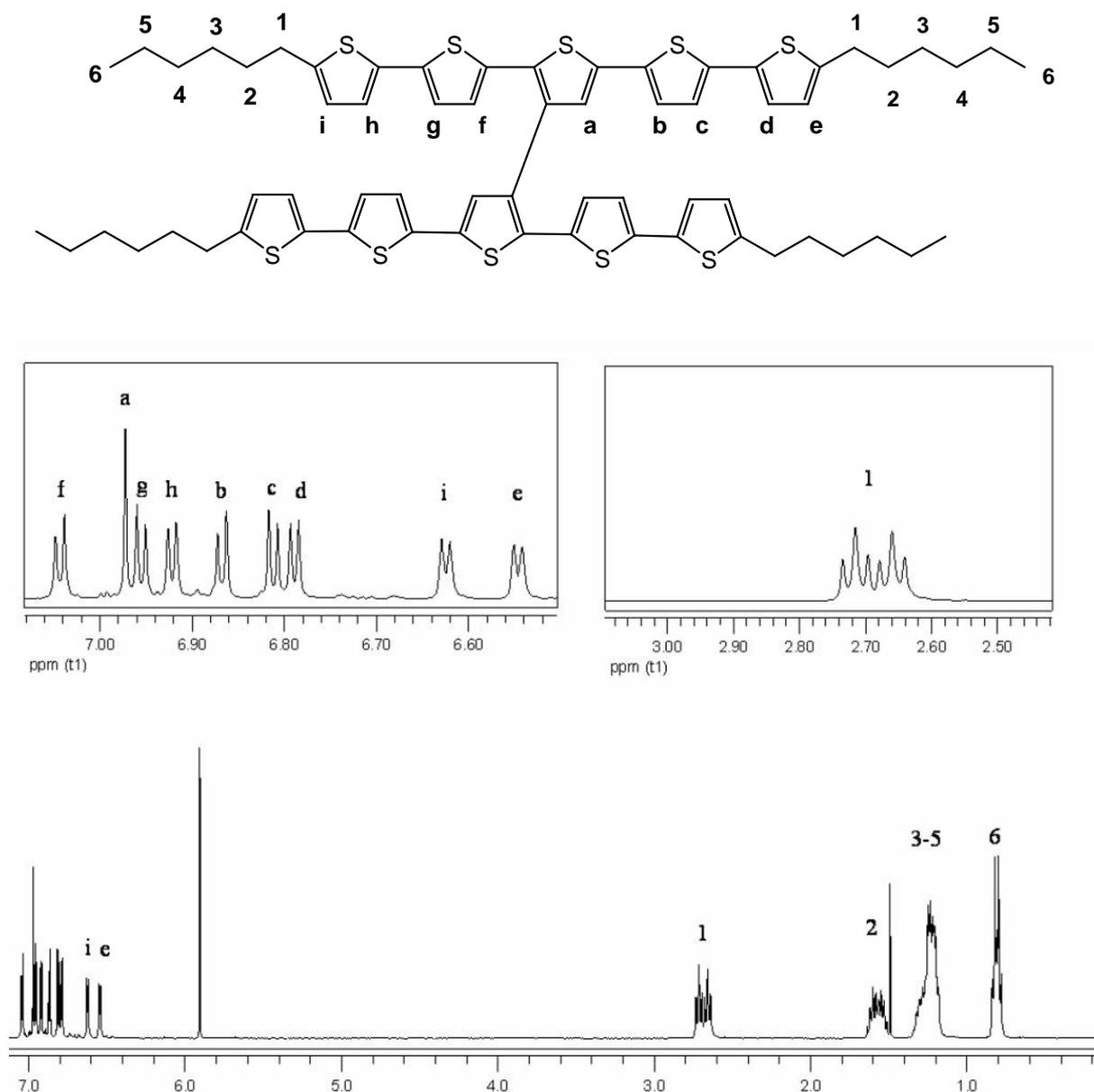


Bild 4-7: Chemische Verschiebung der aromatischen und aliphatischen Protonensignale von **48**

Aus dem LR-COSY Spektrum wurde die Fernkopplung der aliphatischen CH₂-Protonen **1** mit den aromatischen Protonen **e** und **i** am Thiophengerüst gefunden. Durch Analyse des zweidimensionalen SR-COSY-Spektrums wurden die Nachbarprotonen von **e** und **i**, die Protonen **h** und **d** zugeordnet. Über die Fernkopplungssignale der Protonen **h** und **d** im LR-COSY-Spektrum konnten die Protonen **g** und **c** zugeordnet werden, die wiederum mit den Nachbarprotonen **f** und **b** eine signifikante Kopplung im SR-Spektrum aufzeigen. Das Singulettssignal für das Proton **a** zeigt, wie zu erwarten, keine Kopplung im SR-COSY-Spektrum, doch im LR-COSY Spektrum kann man die Fernkopplung der Protonen **a** und **b** erkennen, so dass man auch die Proton **b** und **f** unterscheiden kann.

¹ H-NMR (400 MHz) [ppm]			
Proton	Aromatische Protonen	Proton	Aliphatische Protonen
f	7,04 (d, 2H, J = 3,7 Hz)	1	2,69 (td, 8H, J = 7,6 Hz, J = 22,3 Hz)
a	6,97 (s, 2H)	2	1,58 (m, 8H)
g	6,96 (d, 2H, J = 3,9 Hz)	3-5	1,25 (m, 24H)
h	6,92 (d, 2H, J = 3,5 Hz)	6	0,81 (td, 12H, J = 6,8 Hz, J = 9,3Hz)
b	6,87 (d, 2H, J = 3,9 Hz)		
c	6,81 (d, 2H, J = 3,8 Hz)		
d	6,79 (d, 2H, J = 3,5 Hz)		
i	6,63 (d, 2H, J = 3,5 Hz)		
e	6,55 (d, 2H, J = 3,5 Hz)		

Tabelle 4-2: Chemischen Verschiebungen der aromatischen und aliphatischen Protonen in 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylothienyl)-3,3'-bithiophen (**48**)

4.2.3.2 Fluorenylsubstituiertes kreuzförmiges Oligothiophen-Dimer (2,2',5,5'-Tetrakis-(9,9-dimethylfluorenyl)-3,3'-bithiophen (**50**))

In diesem Abschnitt wird die Synthese eines mit Fluoreneinheiten substituierten kreuzförmigen 3,3'-Bithiophens, ausgehend von Baustein **39**, beschrieben. Dazu wurde zuerst das 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-dimethylfluoren (**49**) synthetisiert. Dazu wurde als Ausgangsmaterial das 2-Brom-9,9-dimethylfluoren^[72] verwendet (Bild 4-8)

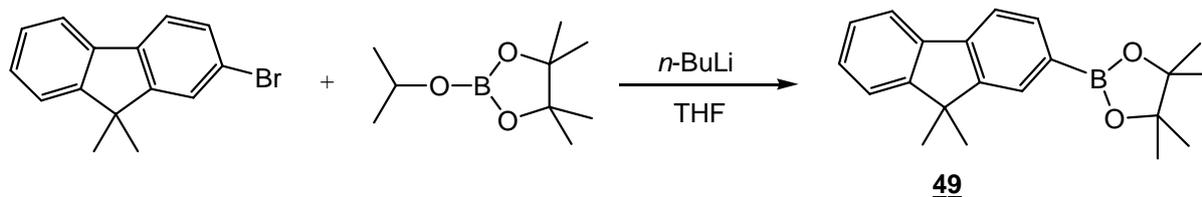


Bild 4-8: Synthese von 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-dimethylfluoren (**49**)

Für die Herstellung von 2,2',5,5'-Tetrakis-(9,9-dimethylfluorenyl)-3,3'-bithiophen (**50**) wurde für die palladiumkatalysierte Kupplung 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (**39**) mit dem Dioxaborolan **49** umgesetzt (Bild 4-9).

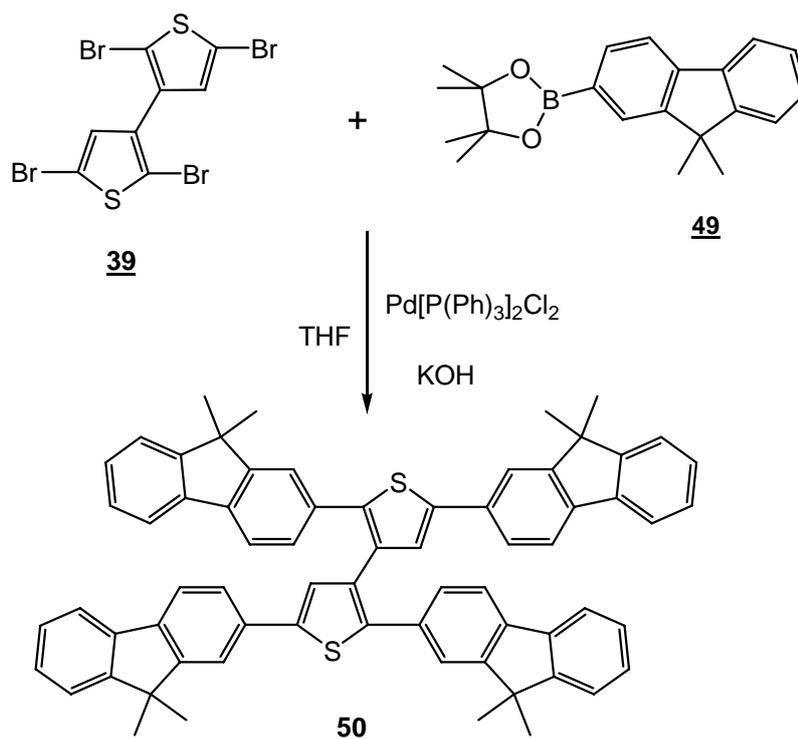
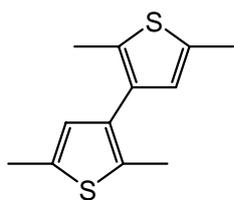


Bild 4-9: Suzuki-Kupplungsreaktion zu 2,2',5,5'-Tetrakis-(9,9-dimethylfluorenyl)-3,3'-bithiophen (**50**)

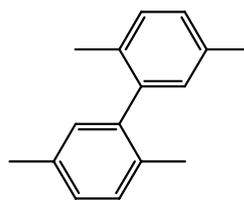
Nach Aufarbeitung und anschließender säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit einem 3 : 7 Gemisch von Toluol/Hexan wurde ein gelblicher Feststoff mit einer nur geringen 11%igen Ausbeute erhalten, was vermutlich auf eine sterische Hinderung bei der Bildung von **50** zurückzuführen ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden die Signale der Methylprotonen bei $\delta = 1,25$ ppm gefunden. Durch die Integration der Signale der aromatischen und der Methylprotonen kommt man zu dem erwarteten Verhältnis 15 : 12. Die Methyl-Kohlenstoffatome wurden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 47,2, 47,1, 27,4$ und $27,3$ ppm gefunden. In der FD-Massenspektrometrie wird der erwartete Molekülpeak von **50** bei $m/z = 934,6(\text{M}^+)$ gefunden.

4.2.4 Darstellung von kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere mit einem 1,1'-Biphenyl Kernsegment

In diesem Abschnitt wird auf eine neue Strukturvariante der kreuzförmigen Oligoarylen-Dimere eingegangen, wobei hier dass zentrale Verknüpfungssegment eine tetrasubstituierte Biphenyleinheit ist (siehe Bild 4-10).



3,3'-Bithiophen



1,1'-Biphenyl

Bild 4-10: Kernsegmente für kreuzförmige Oligomere

Zur Synthese der Vorstufe 2,5-Di-(ω -hexylbithionyl)-1-chlorbenzol (**51**) wurde kommerziell erhältliches 1,4-Dibrom-2-chlorbenzol über eine Suzuki-Kupplung mit 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5'- n -hexyl-2,2'-bithiophen unter Rückfluss umgesetzt (Bild 4-11).

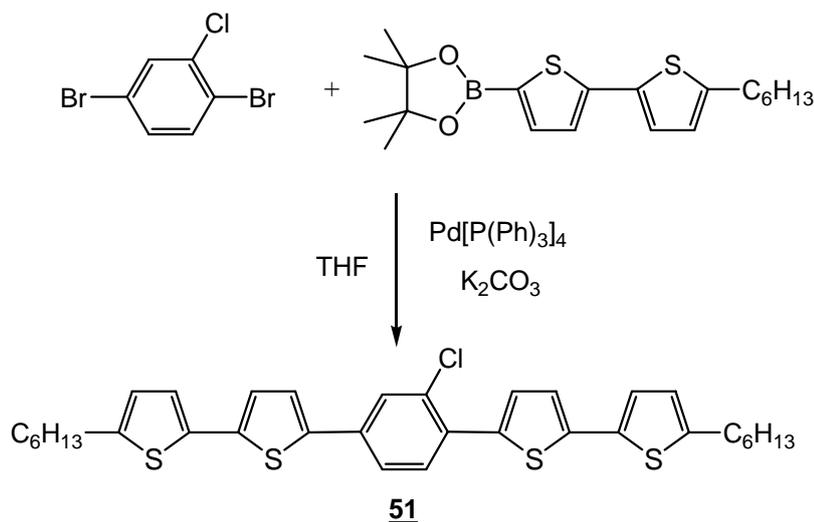


Bild 4-11: Synthese von 2,5-Di-(ω -hexylbithionyl)-1-chlorbenzol (**51**)

Nach Aufarbeitung, säulenchromatographischer Reinigung mit einem 1:9 Gemisch aus Toluol/Hexan und anschließender Umkristallisation aus n -Heptan wurde **51** in 67%iger Ausbeute erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man die Signale der aliphatischen Protonen bei $\delta = 2,73, 1,62, 1,28$ und $0,82$ ppm. Durch Integration der Signale für die aliphatischen Protonen der Hexylseitenketten und für die aromatischen Protonen wird das Intensitätsverhältnis von 24 : 11 erhalten. Die 6 aliphatischen Kohlenstoffatome wurden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 31,9, 31,8, 30,5, 29,1, 22,9, 14,5$ ppm gefunden. Der Molekülpeak von **51** wurde im FD-Massenspektrum bei $m/z = 609$ (M^+) gefunden.

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

Die Synthese des kreuzförmigen Oligothiophen-Dimers mit dem zentralen Biphenylbaustein erfolgte mit 2,5-Di-(ω -hexylbithienyl)-1-chlorbenzol (**51**) als Ausgangsmaterial über eine Nickel(0)-initiierte Kupplungsreaktion nach Yamamoto (Bild 4-12).

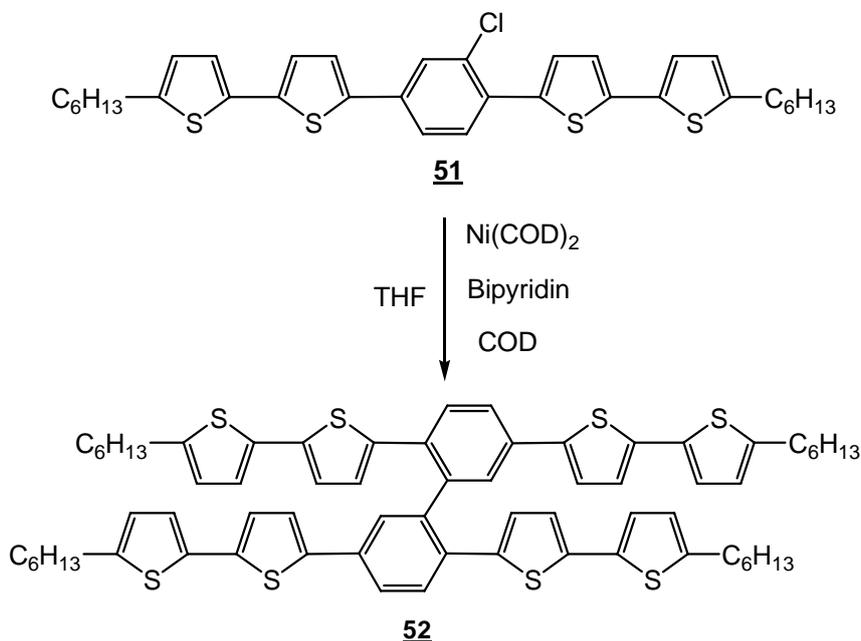


Bild 4-12: Synthese von 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**)

Für die Reaktion wurden je 1,5 Äquivalente Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel(0) und 2,2'-Bipyridin für ein Äquivalent Edukt **51** in THF eingesetzt, und nach Zugabe von 1,6 Äquivalenten 1,5-Cyclooctadien für 48 Stunden gerührt. Nach der Aufarbeitung und der säulenchromatographischen Reinigung mit einem 5%igen Toluol/Hexan Gemisch als Laufmittel wurde eine 25%ige Ausbeute von 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**) erhalten. Aus den ¹H-NMR-Spektren von **52** erhält man nach der Integration der Signale der aliphatischen und aromatischen Protonen das vorausberechnete Verhältnis von 26 : 11. Die 22 aromatischen Kohlenstoffsignale im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen bei $\delta = 146,2, 145,7, 141,6, 140,5, 139,6, 138,5, 138,0, 134,9, 134,7, 133,5, 133,0, 130,2, 127,4, 125,3, 125,0, 124,8, 124,6, 124,3, 123,9, 123,7, 123,6$ und $123,5$ ppm während die aliphatischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 31,8, 30,5, 30,4, 30,0, 29,9, 29,1, 29,0, 22,9, 14,5$ und $14,4$ ppm erscheinen. Der Molekülpeak von **52** wurde im FD-Massenspektrum bei $m/z = 1148$ (M^+) gefunden.

Durch Analyse der ¹H-¹H-COSY Longe Range- und Short Range- sowie der ¹H-¹H-ROESY-Spektren von 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**) konnte die Zuordnung der aromatischen wie der aliphatischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum erfolgen (Bild 4-13).

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

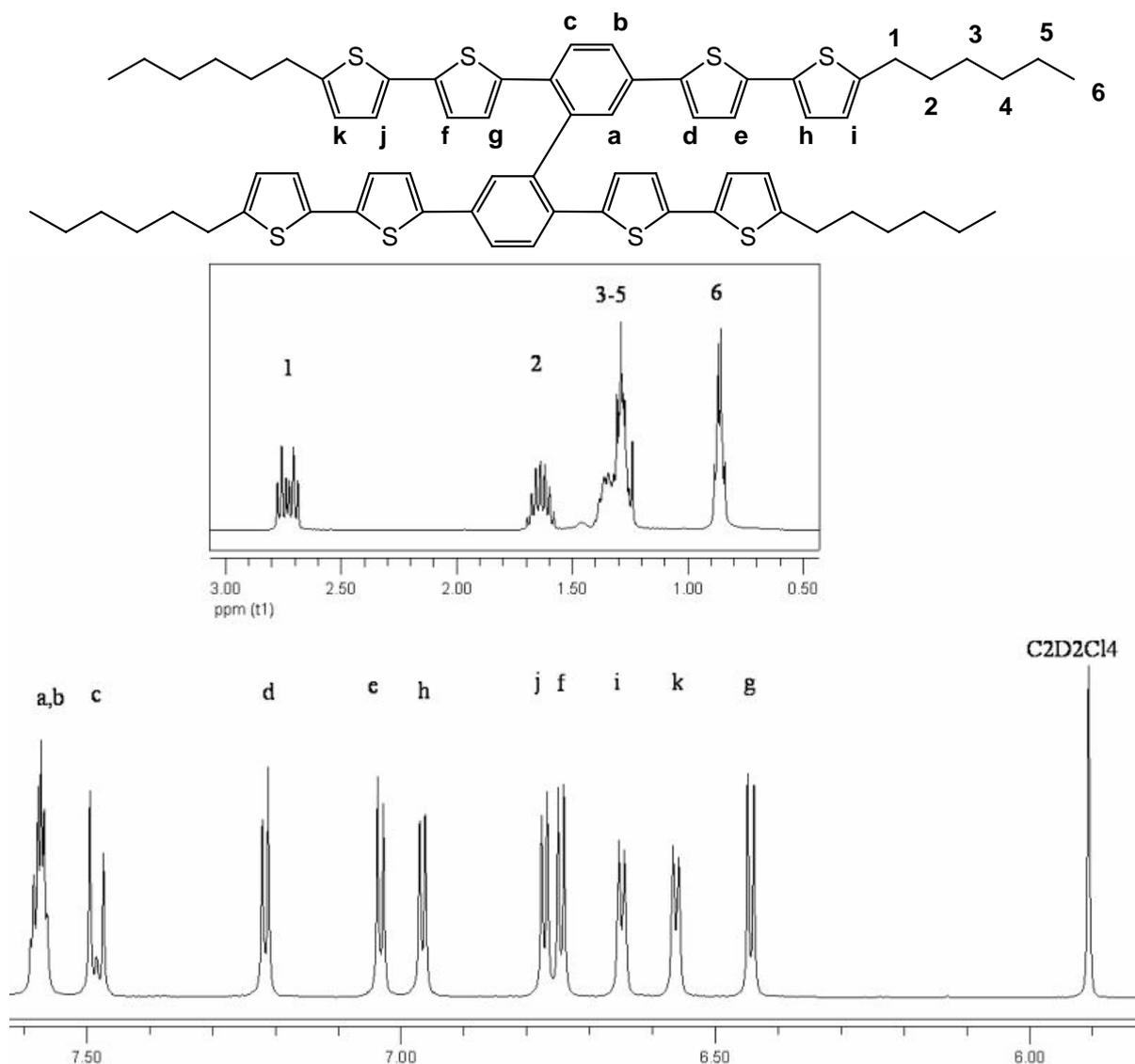


Bild 4-13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (52)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) [ppm]			
Proton	Aromatische Protonen	Proton	Aliphatische Protonen
a,b	7,58 (qd, 4H, $J = 1,9$ Hz, $J = 3,7$ Hz)	1	2,73 (td, 8H, $J = 7,5$ Hz, $J = 20,1$ Hz)
c	7,48 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz)	2	1,64 (m, 8H)
d	7,22 (d, 2H, $J = 3,8$ Hz)	3-5	1,30 (m, 24H)
e	7,03 (d, 2H, $J = 3,7$ Hz)	6	0,86 (q, 12H, $J = 6,9$ Hz)
h	6,97 (d, 2H, $J = 3,5$ Hz)		
j	6,77 (d, 2H, $J = 3,5$ Hz)		
f	6,75 (d, 2H, $J = 3,7$ Hz)		
i	6,65 (d, 2H, $J = 3,5$ Hz)		
k	6,56 (d, 2H, $J = 3,5$ Hz)		
g	6,44 (d, 2H, $J = 3,9$ Hz)		

Tabelle 4-3: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Protonen von 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (52)

4.3 Optische Eigenschaften

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere (Bild 4-14) wurden mittels UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht.

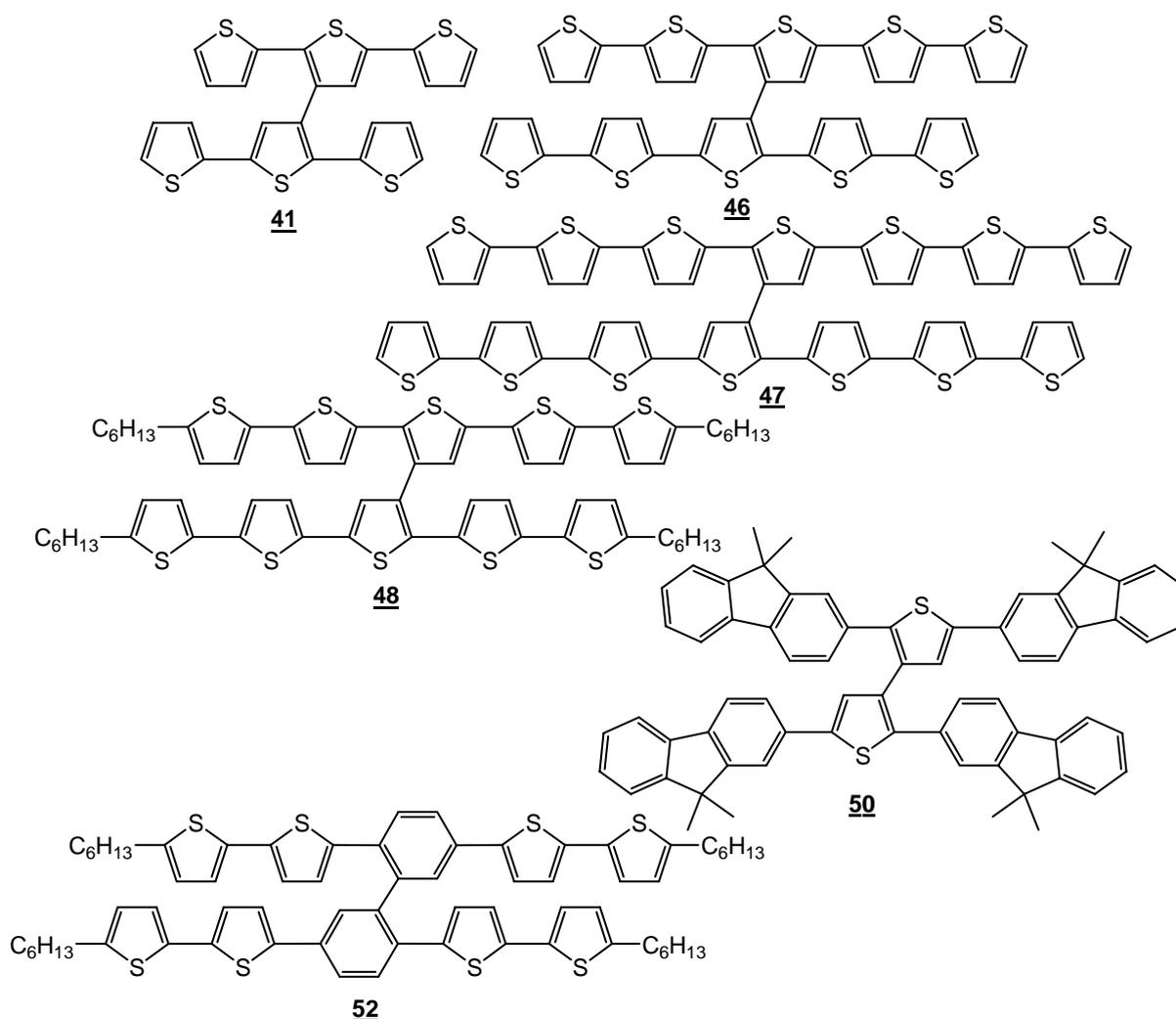


Bild 4-14: Liste der synthetisierten kreuzförmigen Oligothiophendimere

Die Lösungsspektren wurden in CHCl₃ gemessen. Die Filmherstellung erfolgte mit Ausnahme von **46** und **47** durch Spincoating. Für die Verbindungen **46** und **47** wurden Tropffilme hergestellt, da deren im Vergleich zu den restlichen Oligothiophen-Dimere geringere Löslichkeit die Herstellung von Filmen durch Aufschleudern erschwerte.

Bei der Untersuchung der unsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **41**, **46** und **47** wurde eine bathochrome Verschiebung (Maxima der Absorptions und PL in Tabelle 4-4) mit zunehmender Anzahl an Thiopheneinheiten beobachtet (Bild 4-15).

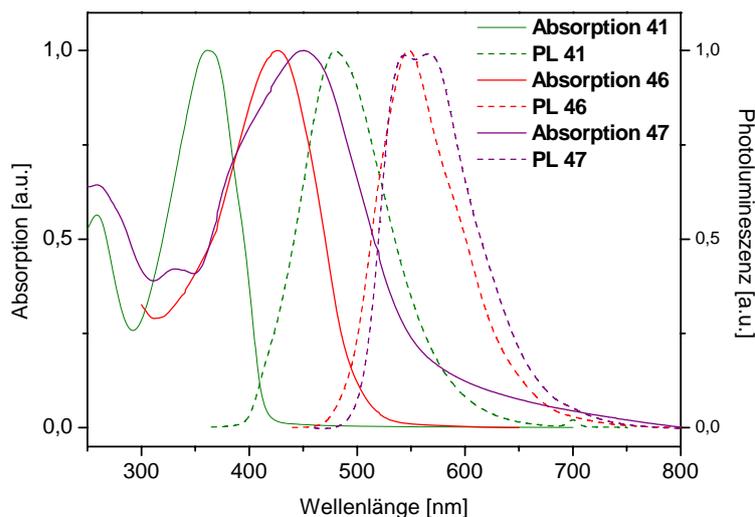


Bild 4-15: Intensitätsnormierte Absorptions- und Photolumineszenzspektren von **41**, **46** und **47** in CHCl_3 (λ_{exc} : **41** = 365 nm, **46** = 430 nm, **47** = 455 nm)

Im Unterschied zum Absorptionsspektrum ist im Emissionsspektrum eine Konvergenz der Emissionsmaxima schon beim Bis(pentathiophen) **46** zu erkennen.^[142]

Bäuerle et. al. ermittelten aus der Auftragung der Absorptionsenergien gegen die inversen Kettenlängen einer homologen Reihe von linearen Oligothiophenmolekülen durch Extrapolation eine effektive Kettenlänge von $n \sim 16$.^[125,143,144] Die Absorptionsmaxima λ_{max} der unsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere liegen bei 361 nm für **41** und 426 nm für **46**, sowie 451 nm für **47**. Diese Werte sind ähnlich im Vergleich zu den Werten für die korrespondierenden, linearen Oligothiophene Terthiophen **T3** bis Sexithiophen **T6**.^[145] Man erkennt nur eine geringe Rotverschiebung von λ_{max} von ca. 8 nm für das Bis(terthiophen) **41** verglichen mit Terthiophen **T3** und für das Bis(pentathiophen) **46** verglichen mit Quinquethiophen **T5**, möglicherweise hervorgerufen durch schwache intermolekulare Wechselwirkung der beiden Arme der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere. Der Vergleich der Lösungs- und Filmspektren (Bild 4-16) zeigt eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Spektren im Film, die insbesondere bei den längeren Oligothiophen-Dimere **46** und **47** auftreten.

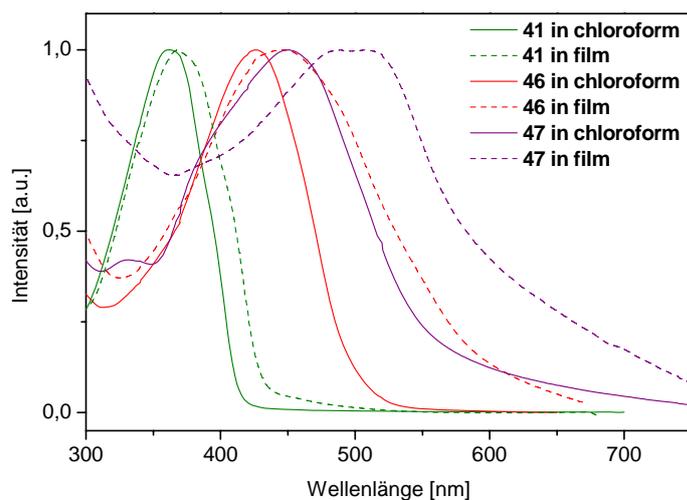


Bild 4-16: Absorptionsspektren von **41**, **46** und **47** in CHCl_3 und als Film

Die Rotverschiebung beträgt dabei 7 nm für **41**, 20 nm für **46**, und 58 nm für **47**. Eine mögliche Ursache für diese Rotverschiebung ist eine Planarisierung beim Übergang in den aggregierten Zustand im Festkörper, wie schon bei Untersuchungen von Poly(3-hexylthiophen) **P3HT** beobachtet wurde.^[146]

In Übereinstimmung damit kann das Auftreten einer Feinstruktur beim 3,3'-Bis(heptathiophen) **47** erklärt werden, welches ebenfalls für länger-kettige lineare Oligothiophene beobachtet wurde.^[147]

Auch die PL-Emissionsmaxima in Lösung (Bild 4-17) sind mit steigender Kettenlänge bathochrom verschoben. Jedoch sind die PL-Spektren von **46** und **47** schon nahezu identisch, was, wie oben besprochen, auf eine wesentlich schnellere Konvergenz der Emissionseigenschaften zurückzuführen ist. Der gleiche Trend ist für die im Vergleich zu den Lösungsspektren rotverschobenen Filmspektren zu beobachten.

In der Tabelle 4-4 sind die Absorptions- und Emissionsmaxima in Lösung und im Film für die in Kapitel 4 beschriebenen kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere zusammengefasst.

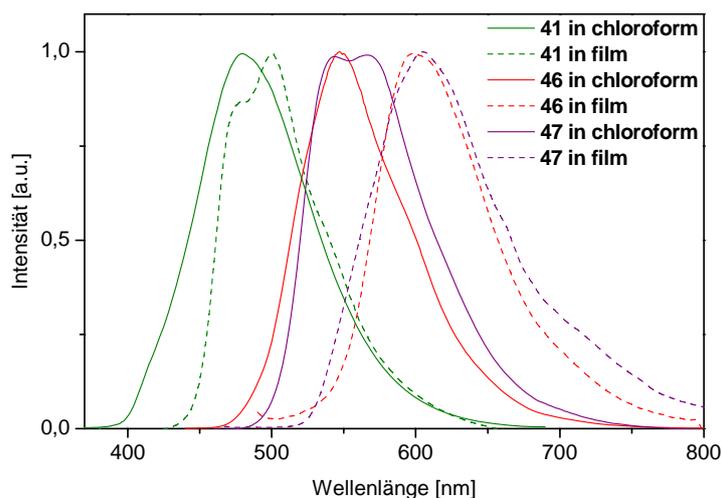


Bild 4-17: Photolumineszenzspektren von **41**, **46** und **47** in CHCl_3 und als Film

In Bild 4-18 und Bild 4-19 werden jeweils die Absorptions- und Emissionsspektren von unsubstituiertem 3,3'-Bis(pentathiophen)s **46** mit 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**), sowie mit 2,2',5,5'-Tetrakis-(9,9-dimethyl-fluorenyl)-3,3'-bithiophen (**50**) und 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**) verglichen.

Oligothiophene	Absorption in CHCl_3 $\lambda_{\text{max, Abs}}$ [nm]	Absorption im Film $\lambda_{\text{max, Abs}}$ [nm]	Emission in CHCl_3 $\lambda_{\text{max, PL}}$ [nm]	Emission im Film $\lambda_{\text{max, PL}}$ [nm]
41	361	368	479	480/500
46	426	446	547	598
47	451	487/509	543/567	605
48	431	435	536	588
50	368	365	458	493
52	391	355/381 ^[a]	461	476 ^[a] /507

Tabelle 4-4: Übersicht der optischen Eigenschaften aller kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere in Lösung und im Film. [a] signifikante Schulter

Hierbei wird sichtbar, dass durch den Einbau der löslichkeitsvermittelnden Hexylseitenketten im Oligothiophen **48** im Vergleich zu **46** eine geringe Rotverschiebung von 4 nm im Absorptionsspektrum beim Übergang von der Lösung- in den Festkörper auftritt. Außerdem

führen die Alkylseitenketten zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima in den Filmspektren.

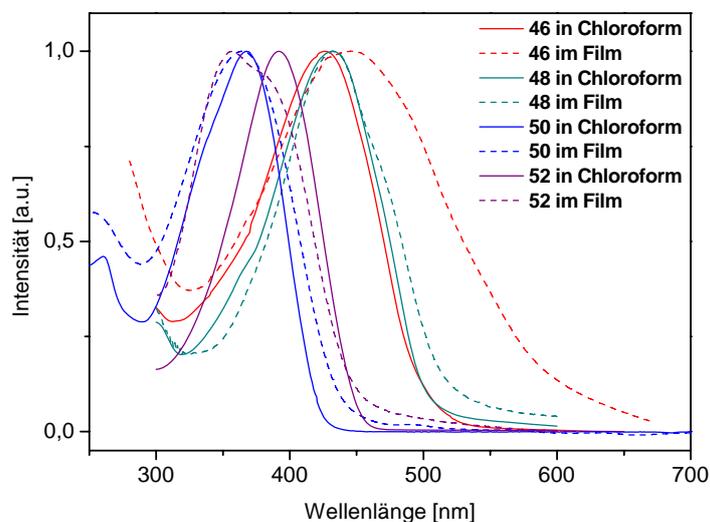


Bild 4-18: Absorptionsspektren von **46**, **48**, **50** und **52** in CHCl_3 und als Film

Durch den Vergleich der Absorptionsmaxima des linearen Dihexylquinquethiophens **DH5T**^[147] mit 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**) erkennt man eine leichte Rotverschiebung von 5 nm in den Absorptionsspektren und 13 nm in den Emissionsspektren.

Bei den Oligothiophen-Dimere **50** und **52** fällt weiterhin auf, dass einerseits im Film eine Blauverschiebung der Absorptionsmaxima im Vergleich zur Lösung auftritt, andererseits eine signifikante Rotverschiebung der Emissionsmaxima beobachtet wird.

Eine mögliche Erklärung für das Vorliegen der Hypsochromie beim Übergang von der Lösung zum Film in Absorptionsspektren sind intramolekulare elektronische Wechselwirkungen. Die hypsochrome Verschiebung (Bild 4-18) ist dabei ein Indiz für eine coplanare Packung der beiden Molekülarmer im Festkörper. Nach der Kasha-Theorie (Bild 4-20) spalten sich die Energieniveaus bei der Dimerbildung im Festkörper in ein hoch- und ein niederenergetisches Niveau auf.^[148-150] Die im Excitonenenergiendiagramm (Bild 4-20) dargestellte energetische Abfolge der Excitonenbanden zeigt, dass die parallele Anordnung der Übergangsdipolmomente mit einem hypsochromen Shift im Absorptionsspektrum verbunden ist. Bei coplanarer Packung ist der Übergang zum energieärmeren Zustand bei photonischer Anregung der Elektronen verboten, weshalb man einen im Vergleich zur Lösung energiereicheren Übergang beobachtet.

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

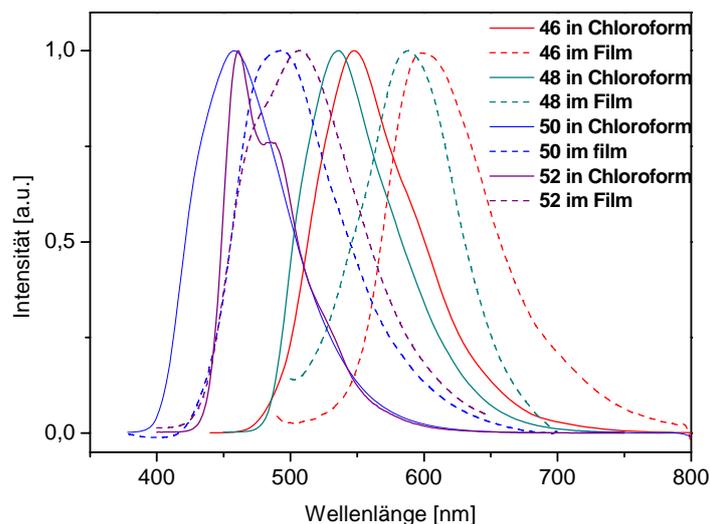


Bild 4-19: Photolumineszenzspektren von **46**, **48**, **50**, und **52** in CHCl_3 und im Film

Die bathochrome Verschiebung der Photolumineszenz (Bild 4-19) beim Wechsel der Aggregatzustände von Lösung in den Festkörper kann auch durch dieses Modell beschrieben werden. Im Festkörper findet nach der Anregung durch die Absorptionswellenlänge eine Energiemigration vom höherenergetischen zum niederenergetischen Zustand statt (Bild 4-20). Der energetisch tieferliegende angeregte Zustand des Dimers im Festkörper, hat zur Folge, dass sich in der Festkörperfluoreszenz eine deutliche Rotverschiebung bemerkbar macht.

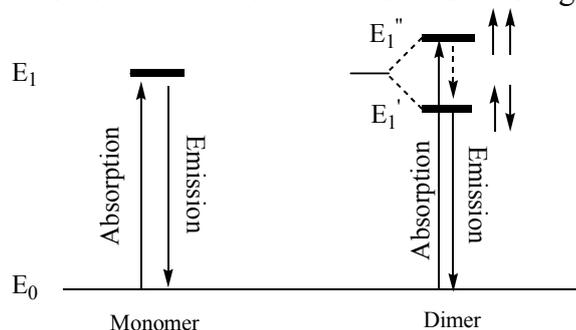


Bild 4-20: Erklärung der Hypsochromie im Absorptionsspektrum und der Bathochromie im Photolumineszenzspektrum nach der Kasha-Theorie

In der Gruppe von H. Borrows (Universität Coimbra in Portugal) wurden die spektroskopischen Eigenschaften der Dimere **41**, **46**, **47**, **48** und **52** in Toluol bei 293 K und 77 K sowie im Film untersucht (Bild 4-21). Hierbei wurden neben den Absorptions- und Emissionsspektren auch die Triplett-Triplett-Absorptionsspektren aufgenommen, und die Quantenausbeuten und die Lebensdauer der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **41**, **46**, **47**, **48** und **52** bestimmt. Diese Ergebnisse wurden mit den photophysikalischen Eigenschaften der linearen α -Oligothiophene^[151] verglichen.

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

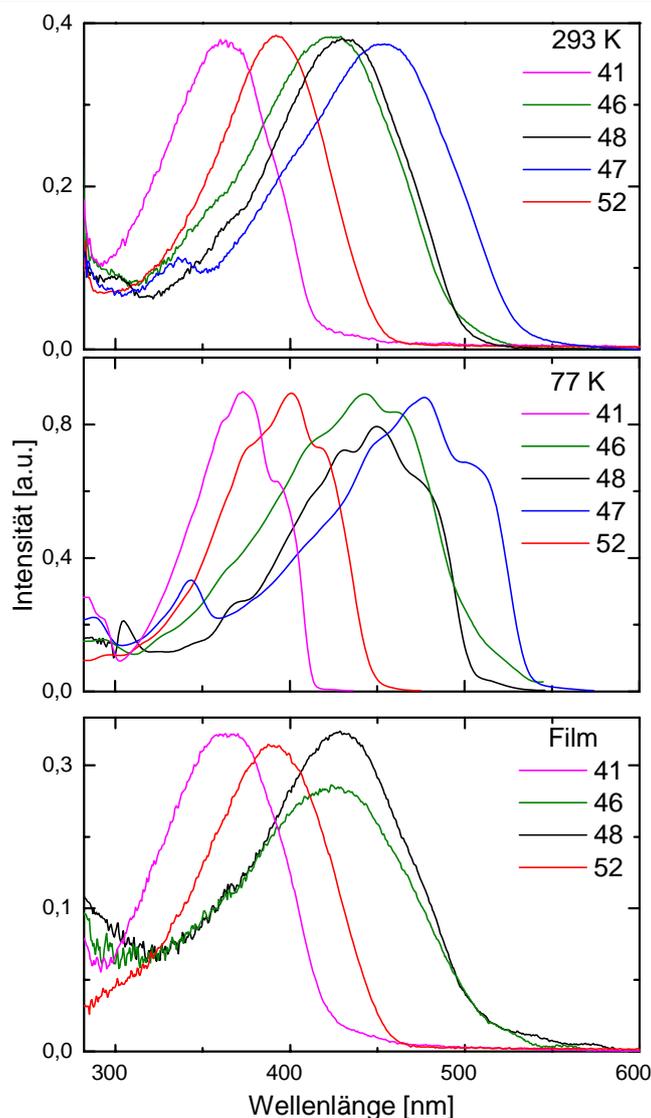


Bild 4-21: Absorptionsspektren der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **41**, **46**, **47**, **48** und **52** in Lösung bei Raumtemperatur (293 K), Tieftemperatur (77 K) und im Film

Mit Abnahme der Temperatur auf 77 K beobachtet man eine Rotverschiebung des gesamten Absorptionsspektrums von 10 nm für **52** bis 27 nm für **47**. Die Substitution der zentralen Verknüpfungseinheit mit der 1,1'-Biphenylgruppe führt zu einer Blauverschiebung von **52** im Vergleich zum 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**), wobei derselbe Trend auch im Film beobachtet wird. Besonders interessant ist die Tatsache, dass nach der Filmbildung aus Toluol, im Gegensatz zu Filmen aus Chloroform, keine signifikante Rotverschiebung der Festkörperabsorptionsspektren gegenüber den Lösungsspektren bei 293 K für 3,3'-Bis(pentathiophen) BT5 **46** und 3,3'-Bis(heptathiophen) BT7 **47** auftritt. Eine mögliche Erklärung hierfür scheint in der Filmherstellung zu liegen. Die für die Filmherstellung der Substanzen **46** und **47** aus Chloroform angewandte Tropffilmmethode scheint die Bildung von kristallinen Filmen zu begünstigen, was die signifikante Rotverschiebung der Absorptions- und PL-Spektren im Übergang zum Festkörper für BT5 **46** und BT7 **47** verursacht.

Durch die Bildung amorpher Filme aus Toluol werden hier keine signifikanten Unterschiede zwischen Film- und Lösungsspektren beobachtet. Man kann davon ausgehen, dass in diesen Filmen die intra- und intermolekulare Wechselwirkung verringert ist. Für BT7 **47** konnten wegen der relativ geringen Löslichkeit in Toluol keine Filmspektren aufgenommen werden.

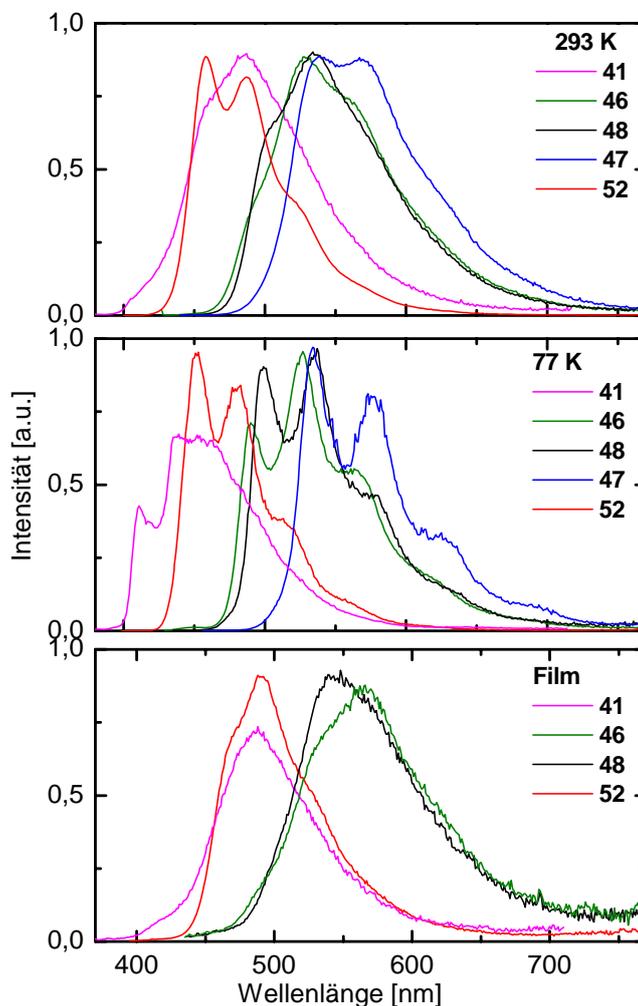


Bild 4-22: Photolumineszenzspektren für kreuzförmige Oligothiophen-Dimere in Toluol bei Raumtemperatur (293 K), Tieftemperatur (77 K) und im Film

In Bild 4-22 sind die Emissionsspektren in Lösung (bei 293 und 77 K) und im Film (RT) gegenübergestellt. Man erkennt bei Temperaturniedrigung eine Zunahme der Schwingungsfeinstruktur der Spektren von BT5 **46**, Tetrahexyl-BT5 **48** und BT7 **47**. Bei 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**) wird eine geringfügige Zunahme der Intensität der Feinstruktur beobachtet. Im Spektrum des kleinsten Oligothiophen-Dimers BT3 **41** ist bei 77 K eine neue, zu kürzeren Wellenlängen verschobene Bande bei 411 nm sichtbar, welche dem 0-0 Übergang zuzuordnen ist. Mit Ausnahme von BT3 **41** sind nur leichte Verschiebungen im PL-Spektrum in Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten. Dies deutet daraufhin, dass die Geometrie der Grund- und angeregten Zustände sich bei Temperaturniedrigung nur gering ändert.

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

Oligothiophen	λ_{\max}^{Abs} (nm) 293K	λ_{\max}^{Abs} (nm) 77K ^a	λ_{\max}^{Abs} (nm) Film	λ_{\max}^{Em} (nm) 293K ^c	λ_{\max}^{Em} (nm) 77 K ^c	λ_{\max}^{Fluo} (nm) Film	$\lambda_{\max}^{T_1 \rightarrow T_n}$ (nm), ϵ_T (M ⁻¹ cm ⁻¹)
41	360	373	365	485	411; <u>437</u>	487	480; 10400 ^b
46	425	443	425	528	490; <u>527</u> ; 563	565	650; 35000
47	450	477	^b	540; 568	<u>533</u> ; 575; 625	^b	740; 68700
48	430	450	430	535	500; 537; 575	540	665; 70400
52	390	400	390	<u>458</u> ; 487	<u>450</u> ; 480; 512	490	670; 39100 ^d

^a erhalten aus dem Anregungsspektrum, ^b Film konnte wegen der Konzentration nicht erhalten werden, ^c die unterstrichenen Wellenlängen sind die Bandmaxima, ^d erhalten in Methylcyclohexan

Tabelle 4-5: Spektroskopische Daten (Absorptions- und Emissionsmaxima, Triplet-Triplett-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten) für die kreuzförmigen Oligothiophendimere in Toluol bei 293 K, 77 K und im Film

Oligothiophen	ϕ_F 293 K	τ_F (ns) 293 K	ϕ_F 77 K	ϕ_F Film	τ_F (ns) Film	k_F (ns ⁻¹) 293 K	k_{NR} (ns ⁻¹) 293 K	ϕ_{IC} 293 K	k_{IC} (ns ⁻¹) 293 K	k_{ISC} (ns ⁻¹) 293 K	ϕ_T	τ_T (μ s)
41	0,026	0,18	0,068	0,050	0,75	0,144	5,41	0,46	2,560	2,830	0,51	54
46	0,12	0,58	0,79	0,096	0,85	0,206	1,52	0,25	0,430	1,090	0,63	24
47	0,22	0,73	0,51	–	–	0,301	1,07	0,23	0,315	0,753	0,55	20
48	0,13	0,59	0,16	0,094	0,84	0,220	1,47	0,29	0,492	0,983	0,58	23
52	0,39	1,05	0,59	0,220	1,71	0,371	0,58	0,32	0,305	0,276	0,29	95

ϕ_F = Quantenausbeute der Fluoreszenz; τ_F Lebensdauer der Fluoreszenz; Fluoreszenzkonstante $k_F = \phi_F/\tau_F$; ϕ_{IC} = Quantenausbeute Internal Conversion; $k_{IC} = \phi_{IC}/\tau_F$; ϕ_T = Quantenausbeute des Singulett-Triplett Übergangs (Intersystem Crossing); $k_{ISC} = \phi_T/\tau_F$; $k_{NR} = (1-\phi_F)/\tau_F$ bzw. $k_{NR} = k_{IC}+k_{ISC}$

Tabelle 4-6: Photophysikalische Eigenschaften für die kreuzförmigen Oligothiophendimere in Toluol bei 293 K, 77 K und im Film

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

Aus der Tabelle 4-5 und dem Absorptionsspektrum in Bild 4-21 kann man für 77 K eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums gegenüber 293 K ablesen, bedingt durch eine ansteigende Einebnung der Moleküle im Grundzustand.^[146,151]

Die zunehmende Feinstruktur bei Temperaturerniedrigung spiegelt die Abhängigkeit der Bandenstruktur vom Verdrillungswinkel der linearen α -Oligothiophene wider.^[152-154]

α -Oligothiophene	Absorptionsmaximum λ_{\max} [nm]	Kreuzförmige Oligothiophen- Dimere	Absorptionsmaximum λ_{\max} [nm]
$\alpha 3$	354	BT3 41	360
$\alpha 5$	417	BT5 46	425
$\alpha 7$	441	BT7 47	450

Tabelle 4-7: Vergleich der Absorptionsmaxima der linearen und kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere in Toluol bei Raumtemperatur (293K)

α -Oligothiophene	Emissionsmaximum λ_{\max} [nm]	Kreuzförmige Oligothiophen- Dimere	Emissionsmaximum λ_{\max} [nm]
$\alpha 3$	426	BT3 41	437
$\alpha 5$	482	BT5 46	527
$\alpha 7$	522	BT7 47	533

Tabelle 4-8: Vergleich der Emissionsmaxima der linearen- und kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere in Toluol bei Tieftemperatur (77 K)

Die geringfügige bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere im Vergleich zu den linearen Oligothiophenen (Tabelle 4-7 und Tabelle 4-8) deutet generell darauf hin, dass die beiden Oligothiophen-Einheiten im kreuzförmig verknüpften Dimer als individuelle Chromophore betrachtet werden können.

Die aus Lösung und Film erhaltenen photophysikalischen Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Daraus wird sichtbar, dass für alle kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere die Quantenausbeuten der strahlungslosen Deaktivierung größer sind als die Fluoreszenzquantenausbeuten. Die Quantenausbeute für den strahlungslosen Zerfall ϕ_{IC} , erhalten aus der Gleichung $\phi_F + \phi_T + \phi_{IC} = 1$, sind bei RT höher als ϕ_F , aber niedriger als ϕ_T (ϕ_T = Quantenausbeute für den Singulett-Triplett-Übergang). Trotz der Zunahme der Zahl an „schweren“ Schwefelatomen (welche eine Spin-Bahn-Kopplung begünstigen) steigen die Werte für die Quantenausbeute ϕ_T für die länger-kettigen kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere gegenüber der Quantenausbeute ϕ_T von **BT3 41** nur relativ gering an.

Aus den photophysikalischen Experimenten (Tabelle 4-6) kann zusammenfassend gesagt werden, dass der strahlungslose Zerfall vom angeregten S_1 -Zustand in den S_0 -Zustand bei den kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere gegenüber den linearen Oligothiophenen bevorzugt wird. Wegen der hohen Quantenausbeuten des strahlungslosen Zerfalls ϕ_{IC} und der Tatsache, dass mit Ausnahme von **52** ein Quantenausbeuteverlust von ca. 50% durch den Singulett-Triplett-Übergang ϕ_T (ISC) hervorgerufen wird, verringert sich die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F . Sie erreicht bei **BT3 41** den geringsten Wert mit einem ϕ_F von 0,07 in Lösung und 0,05 im Film. Im Vergleich mit α -Oligothiophenen, wo die Energieabgabe bevorzugt über die Emission erfolgt, sind die Fluoreszenzquantenausbeuten der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere geringer. Man kann aus diesen Resultaten den Schluss ziehen, dass kreuzförmige Oligothiophen-Dimere für Anwendungen in Organischen Lichtemittierenden Dioden (OLED) eher ungeeignet sind.

4.4 Thermische Eigenschaften

Die Untersuchung der thermische Eigenschaften der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere erfolgte über isotherme differentialkalorimetrische Messungen (DSC). Hierbei wurde untersucht, in welchen Temperaturbereichen Phasenumwandlungen der oligomeren Materialien auftreten. Die DSC-Messungen wurden außer im Falle von **41** (-30 bis 250 °C) in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 250 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in der Tabelle in Tabelle 4-9 aufgeführt.

Oligothiophen-Dimere	Glasübergangstemperatur $T_g/^\circ\text{C}$	Schmelzpunkt $T_m/^\circ\text{C}$
41	44	207
46	107	-
47	146	-
48	-	196
50	77	
52	-	174

Tabelle 4-9: Übergangstemperaturen der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere

Bei der Betrachtung der Daten der unsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere zeigt **41** sowohl eine Glasübergangstemperatur T_g bei 44 °C als auch einen Schmelzpunkt T_m bei 207 °C. Man muss beachten, dass der Wert der Glastemperatur dabei von der Abkühlrate abhängt. Schnell abgekühlte Flüssigkeiten (Schmelzen) werden bei einer höheren Temperatur glasartig als langsam abgekühlte Flüssigkeiten.^[155]

Im Gegensatz zu **41**, wo man sowohl einen Glasübergang als auch einen Schmelzpunkt beobachtet, sieht man bei **46** und **47** jeweils nur einen Glasübergang. Die Glasübergangstemperatur steigt mit der wachsenden Thiophenkettlänge von 107 °C für **46** auf 146 °C für **47** an. **46** und **47** zersetzen sich oberhalb von 300 °C, bis zu dieser Temperatur wird kein Schmelzpunkt beobachtet.

Im Vergleich zu den unsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimeren erkennt man bei dem hexylsubstituierten Oligothiophen-Dimer **48** und dem Oligomer mit der 1,1'-Biphenyl-Zentraleinheit **52** nur einen deutlich ausgeprägten, Schmelzpunkt T_m bei 196 °C für **48** und 174 °C für **52**. Die Werte der Schmelzenthalpien für diese beiden Substanzen wurden aus der Integration der Schmelzkurven ermittelt. Dabei wurde für **48** eine Schmelzenthalpie von 50,9 J/g und für **52** von 55,9 J/g ermittelt.

4.5 Elektrochemische Eigenschaften

Die Ermittlung der Oxidations- und Reduktionspotentiale der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**) und 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**) sowie des linearen α,ω -Bis(hexyl)-quinquethiophen (**53**)

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

wurden mittels Cyclovoltammetrie in der Gruppe von Prof. Dr. K. Meerholz im Institut für Physikalische Chemie an der Universität zu Köln bestimmt.

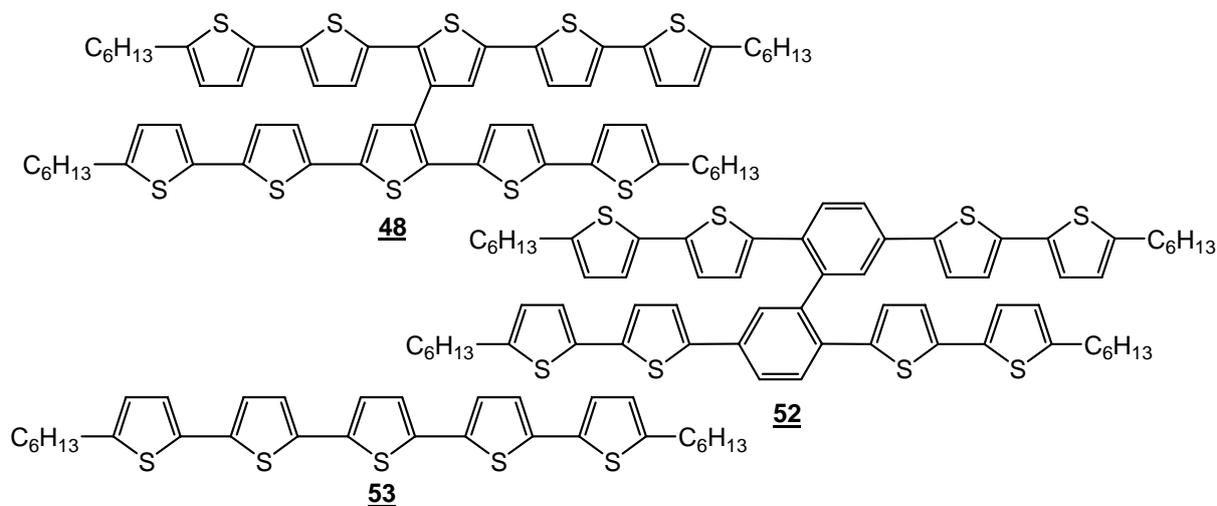


Bild 4-23: Überblick über die cyclovoltammetrisch untersuchten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **48** und **52** sowie des linearen α,ω -Bis(hexyl)-quinquethiophen (**53**)

Die Untersuchungen wurden mit dem Lösungsmittel/Elektrolytsystem CH₂Cl₂/*n*-Bu₄NPF₆ in einer Argon Schutzgasatmosphäre bei 25 °C durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde ein in einem Glasstab versiegelter Platindraht mit einem Durchmesser von 0,5 bzw. 1 mm benutzt.

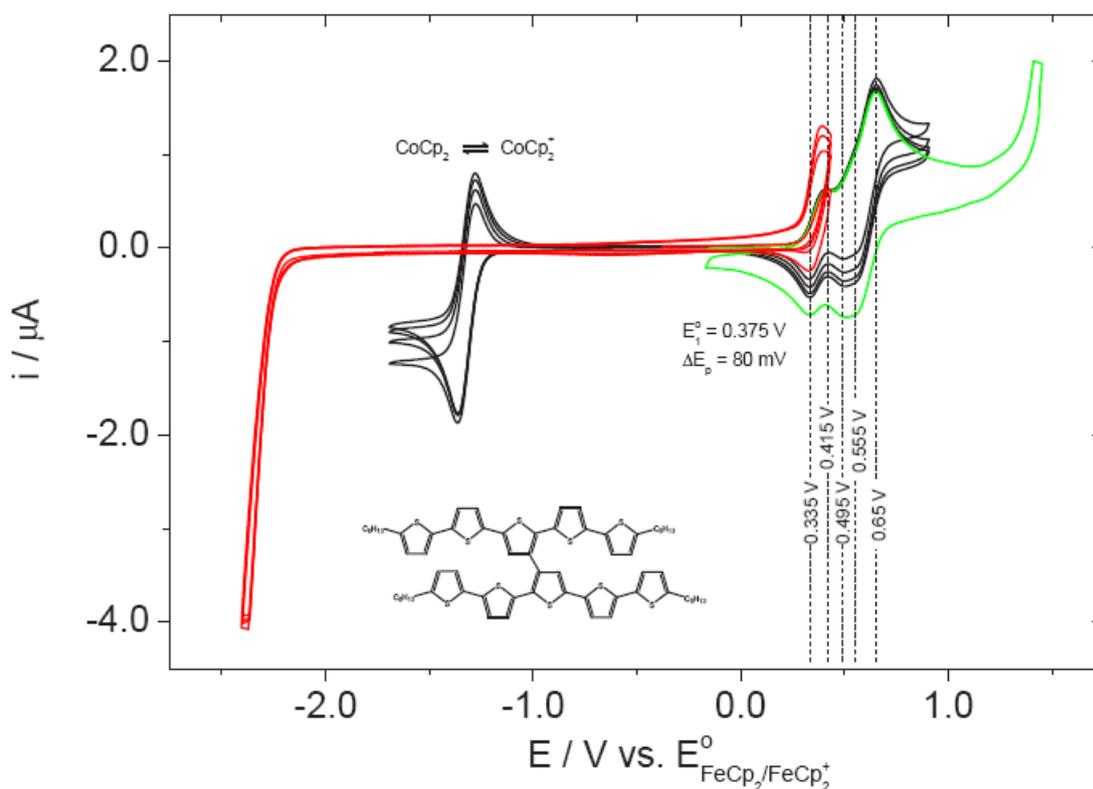


Bild 4-24: Cyclovoltammogramm (CV) von Tetrahexyl-3,3'-bis(pentathiophen) (**48**) in CH₂Cl₂/*n*-Bu₄NPF₆

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

In Bild 4-24 ist das CV von Tetrahexyl-3,3'-bis(pentathiophen) (**48**) gezeigt, wobei die Stromstärke $i \sim V^{1/3}$ ist. Man erkennt nach der ersten Oxidationskurve (flaches Maximum bei ca. 0,415 V) eine zweite breite Welle mit einem Maximum bei 0,65 V. Die korrespondierenden Reduktionswellen erscheint bei 0,555 ($E_2^0 = 0,603$ V) und 0,335 V ($E_1^0 = 0,375$ V) Reduktionswellen wurden bis -2,4 V nicht beobachtet.

Im Gegensatz zum CV von **48** erkennt man aus der Messung für das 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**) (Bild 4-25) eine irreversible Oxidation der Substanz. Aus diesem Grund ist die eindeutige Ermittlung des Redoxpotentials für die erste Oxidation und die Reduktionswelle nicht möglich. Das Erscheinen eines Peaks mit einem Maximum bei -0,06 V in der Reduktionskurve deutet auf eine chemische Folgereaktion nach der Oxidation des Oligothiophen-Dimers **52** hin. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Cyclisierung des 1,1'-Biphenyl-Kernsegments mit benachbarten Thiopheneinheiten.

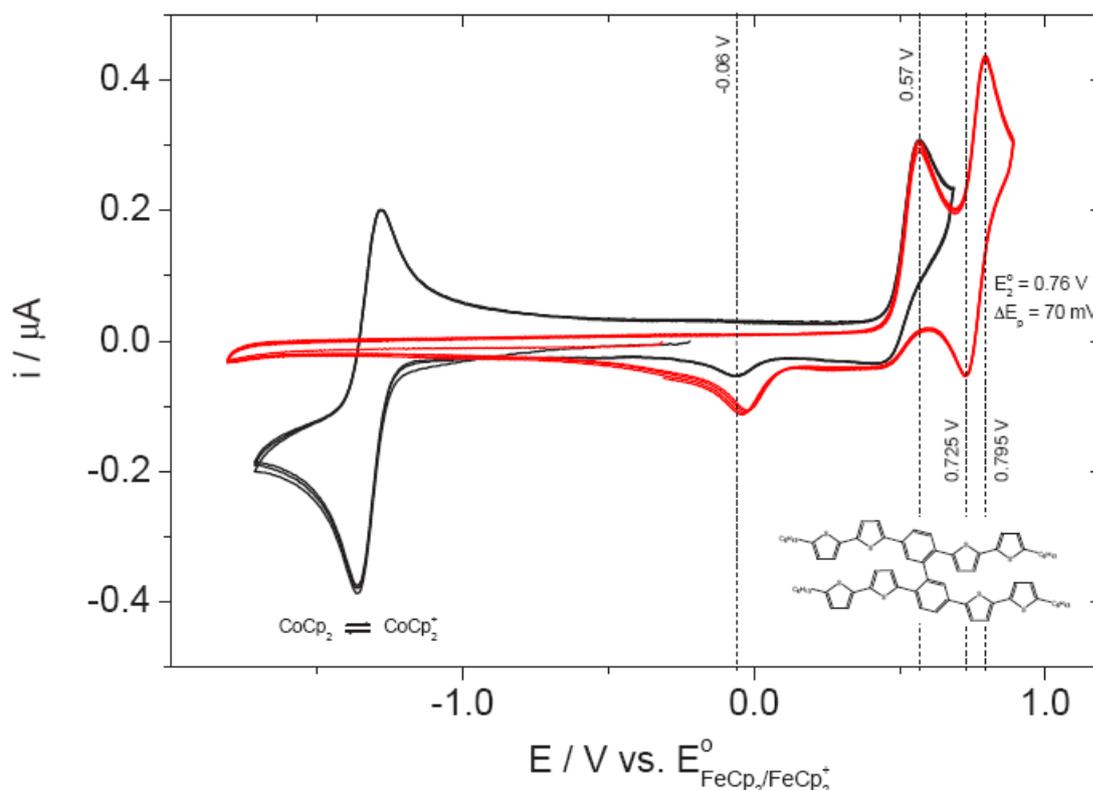


Bild 4-25: Cyclovoltamogramm (CV) von 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$

In der Tabelle 4-10 sind die Redoxpotentiale der kreuzförmigen Oligothiophendimere **48**, **52** und des α,ω -Dihexylpentathiophen (**53**) zusammenfassend dargestellt. Die Redoxpotentiale von **48**, **52** und **53** wurden aus den Mittelwerten der entsprechenden Peakmaxima der Oxidations- und Reduktionsstufen ermittelt.

Oligothiophen	$E_{1,ox}^0$ /[V]	$E_{2,ox}^0$ /[V]	$\Delta E_{ox(1,2)}^0$	$E_{1,red}^0$ /[V]	$E_{2,red}^0$ /[V]
53	0,35	0,58	0,23	-2,45	-2,63
48	0,375	0,603	0,23	-	-
52	(~0,50)	0,76	0,25	-	-

Tabelle 4-10: Oxidations- und Reduktionspotentiale gegen $E_{FeCp_2/FeCp_2^+}^0$

Beim Vergleich der ersten und zweiten Oxidationspotentiale von linearem α,ω -Dihexylpentathiophen (**53**) und 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**) erkennt man nur einen geringfügigen Unterschied. E_1^0 und E_2^0 sind in **48** geringfügig erhöht, was auf eine leicht erhöhte Verdrillung hindeutet. Die Energiewerte der HOMO-Orbitale von **48** und **52** berechnen sich aus den ersten Oxidationspotentialen und dem Potential für das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar von 4,8 eV^[156] aus der Gleichung $E_{HOMO}(\mathbf{48}) = -(4,8+0,375) = -5,175$ eV und $E_{HOMO}(\mathbf{52}) = -(4,8+0,51) = -5,31$ eV.

4.6 OFET-Eigenschaften

4.6.1 Transistor-Strukturen

Die während dieser Arbeit synthetisierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **41**, **46**, **47**, **48** und **52** wurden in einer bottom-gate-Anordnung auf ihre Transistoreigenschaften untersucht. Die Messung der OFET-Eigenschaften der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere wurde in der Gruppe von Prof. Dr. D. Neher an der Universität Potsdam durchgeführt.

Bei der top-gate-Anordnung werden die Source- und Drainelektroden auf dem Substrat mittels Schattenmasken strukturiert. Anschließend wird das halbleitende, lösliche Material aufgeschleudert. Daraufhin wird auf dem Halbleiter eine Isolationsschicht, meist Polyvinylpyrrolidon, aufgeschleudert. Im letzten Schritt wird die Gateelektrode per Aufdampfverfahren aufgebracht.

Bei der für die Messungen verwendeten bottom-gate-Anordnung wurde ein hochdotierter n-Silizium-Wafer als Gateelektrode mit einer thermisch aufgetragenen 300 nm dicken Siliziumdioxidschicht (Kapazität: 11 nF/cm²) als Gateisolator beschichtet. Unter Inertgasatmosphäre wurden die kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere aus entgasten

Lösungen (**41**, **46**, **47** aus Chlorbenzol; **48** und **52** aus Chloroform) durch Aufschleudern auf die Siliziumsubstrate aufgebracht.

Die Dicke der so hergestellten Halbleiterschichten betrug für die unsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **41**, **46** und **47** ca. 80 nm und ca. 50 nm für **48** und **52**. Anschließend wurden auf die Oligothiophen-Dimere über eine Maske zwei Goldkontakte mit einer Dicke von 100 nm als Source- und Drainelektroden aufgedampft.

4.6.2 Diskussion der Transistorkennlinien

Im ersten Abschnitt werden zunächst die Transistoreigenschaften der unsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere 3,3'-Bis(terthiophen) **41**, 3,3'-Bis(pentahiophen) **46** und 3,3'-Bis(heptahiophen) **47** diskutiert. Im Falle vom kleinsten Oligothiophen-Dimer **41** konnte trotz guter Filmqualität keine Transistorcharakteristik festgestellt werden. In den Bildern 4-26 und 4-27 sind die Ausgangs- und Transferkennlinien sowie die Auftragung der Quadratwurzel des Drainstromes gegen die Gatespannung für die Verbindungen **46** und **47** dargestellt.

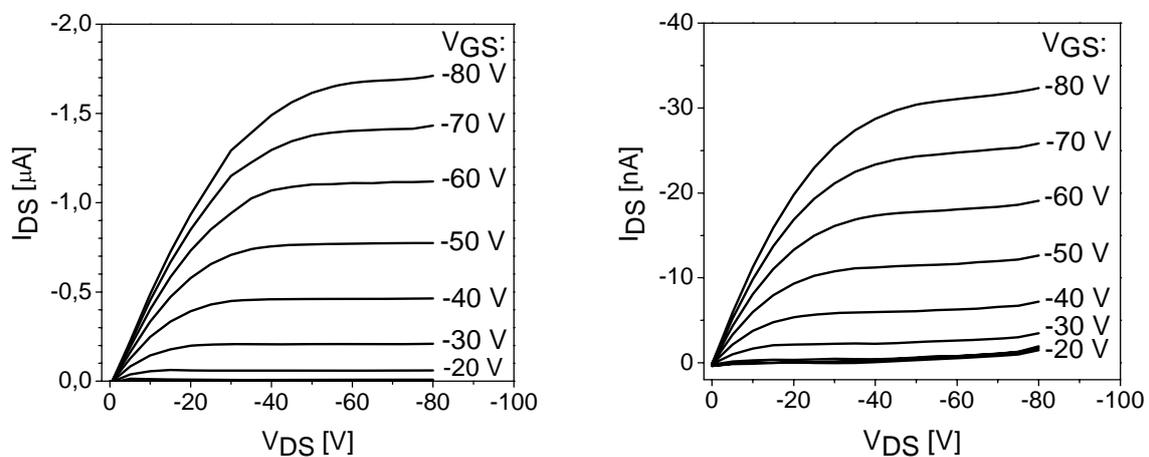


Bild 4-26: Ausgangskennlinien von einem OFET-Bauelement (links: hergestellt aus **46**; rechts: **47**)

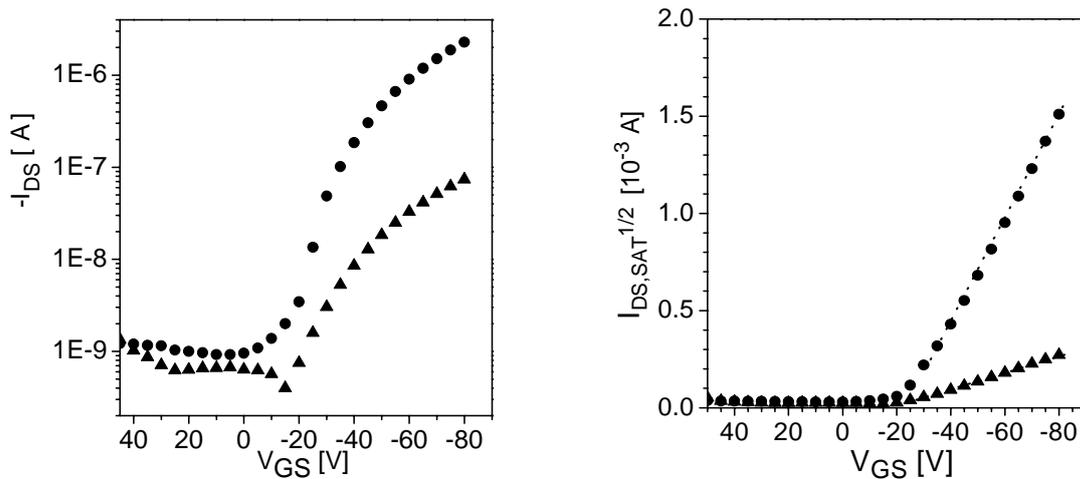


Bild 4-27 links: Transferkennlinie der OFETs (Aufgenommen bei einer Drainspannung von V_{DS} : -80 V) jeweils hergestellt aus **46** (●) und **47**(▲) und rechts: Auftragung der Quadratwurzel von $I_{DS,sat}^{1/2}$ gegen V_{GS} (Aufgenommen bei $V_{DS} = -80$ V)

Die Ausgangskennlinien zeigen ein typisches Transistorverhalten mit einem linearen Bereich und einen deutlichen Sättigungsbereich. Die Ausgangskennlinien werden aus der Messung des Drainstromes als Funktion der Drainspannung $I_{DS}(V_{DS})$ bei verschiedenen Gatespannungen ermittelt. Aus diesen Ausgangskennlinien wird die Schwellspannung ermittelt, bei der der OFET „anspringt“ und somit im „On“-Modus arbeitet. Bei den für technische Anwendungen interessanten Transferkennlinien wird der Drainstrom als Funktion der Gatespannung V_{GS} ermittelt. Bei der Auswertung der Quadratwurzel des Drainstromes im Sättigungsbereich kann neben der Schwellspannung (Schnittpunkt mit der x-Achse) auch die Ladungsträgerbeweglichkeit über die Steigung im Bereich des Anstiegs der Auftragung ermittelt werden. Je größer die Steigung der Stromdurchflusskennlinien (wie z.B. in Bild 4-27 rechts dargestellt) ist, desto höher ist der Anstieg des Drainstroms bei Gatespannungsänderungen.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit wurde für 3,3'-Bis(pentathiophen) **46** zu $3,7 \cdot 10^{-5}$ cm^2/Vs bestimmt mit einem On/Off-Verhältnis von 2500 bei $V_{DS} = -80$ V.

Das OFET-Bauelement mit 3,3'-Bis(heptathiophen) **47** als Halbleiter, zeigt eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit von $8,8 \cdot 10^{-7}$ cm^2/Vs mit einem On/Off-Verhältnis von 110. Es ist anzunehmen, dass die geringere Löslichkeit und die damit verbundene geringere Qualität der (inhomogenen) Filme die um 2 Größenordnungen geringere Ladungsträgerbeweglichkeit verursacht. Die Schwellspannung für beide Oligothiophen-Dimere **46** und **47** liegt bei ca. 20 V.

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

In Bild 4-28 sind die Ausgangscharakteristiken der hexylsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**) und 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**) dargestellt. Durch frühere Untersuchungen an Poly(3-hexylthiophenen) **P3HT** wurde aufgezeigt, dass durch die thermische Behandlung von dünnen Halbleiterfilmen vor dem Aufdampfen der Source- und Drainelektroden eine verbesserte OFET-Charakteristik beobachtet wird.^[157,158] Daher wurden die Transistorkennlinien der thermisch unbehandelten Halbleiterschichten mit den Transistorkennlinien von Halbleiterschichten verglichen, die eine Temperung bei 120 °C und eine anschließende langsame Abkühlung erfahren haben (Bild 4-28).

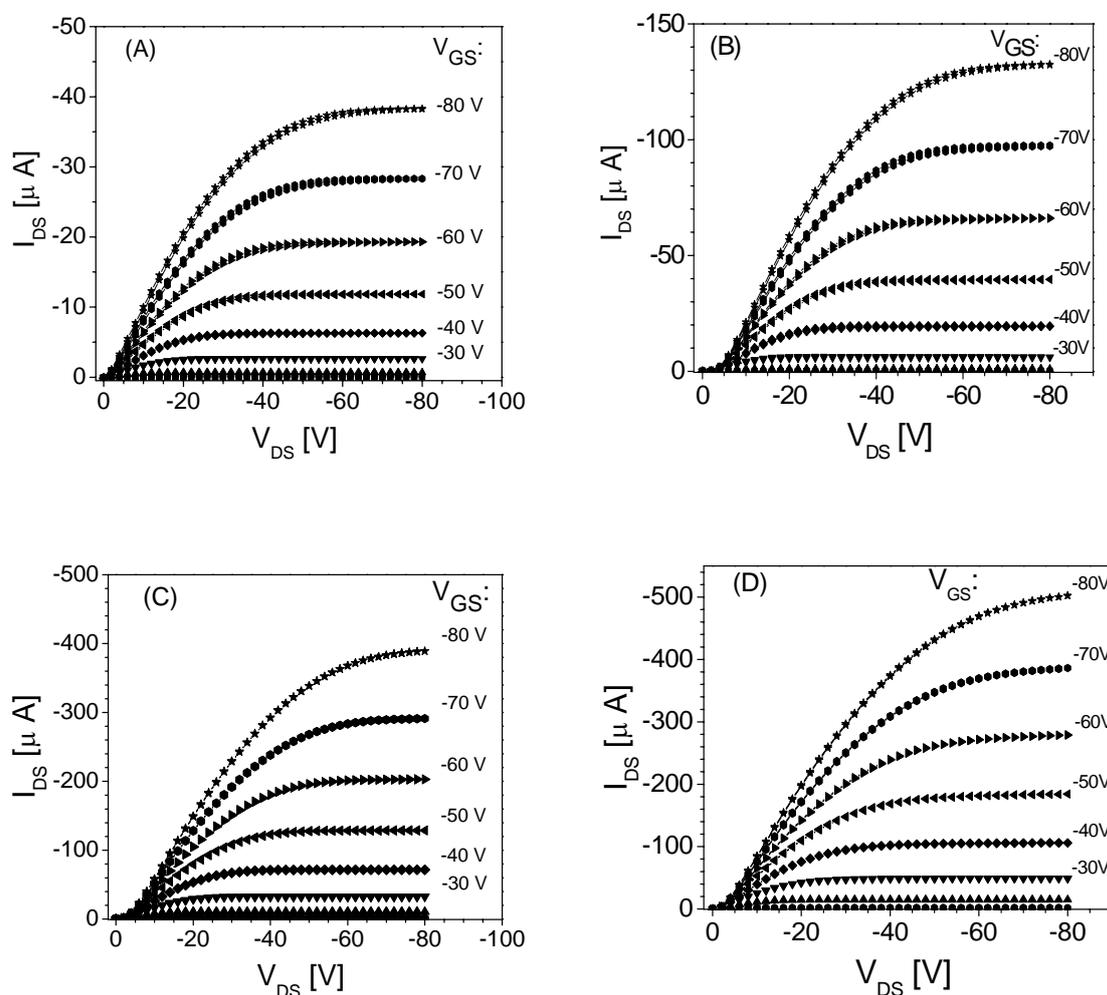


Bild 4-28: Ausgangskennlinien von: (A) **52** vor Temperung, (B) **52** nach Temperung, (C) **48** vor Temperung, (D) **48** nach Temperung. Temperung: 5 Minuten bei 120 °C und anschließender langsamer (1,3 K/min) Abkühlung

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

In den folgenden drei Darstellungen in Bild 4-29 ist die Transferkennlinie und die Quadratwurzel des Drainstromes im Sättigungsbereich der Transfer- und Ausgangskennlinien aufgetragen. Aus der Steigung wurde die Ladungsträgerbeweglichkeit und aus dem Schnittpunkt mit der x-Achse die Schwellenspannung ermittelt.

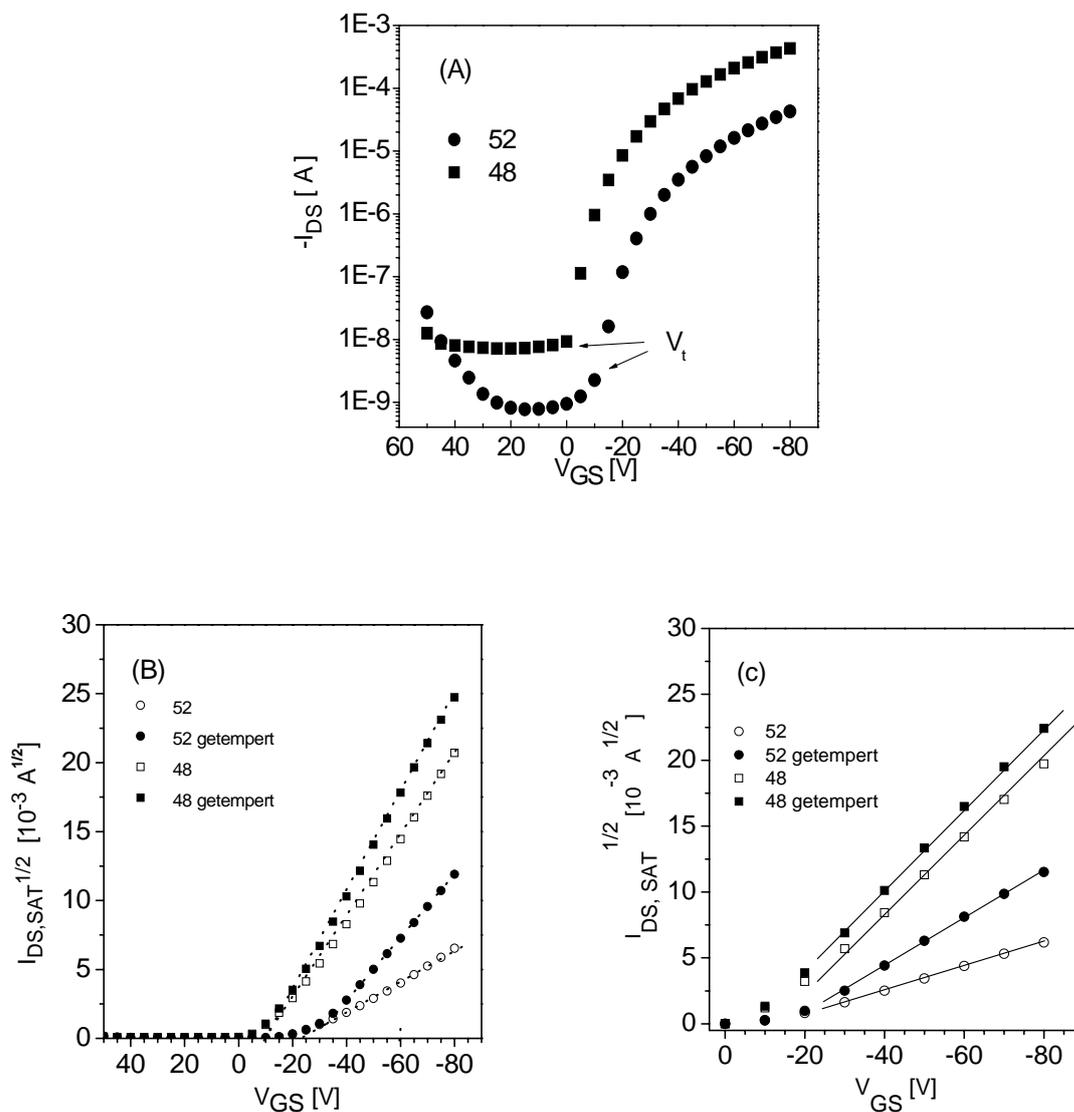


Bild 4-29: (A) Transferkennlinie von ungetemperten **48** und **52** gemessen bei $V_{DS} = -80$ V; (B) Auftragung der Quadratwurzel des (Sättigungs)-Drainstromes I_{DS} aus der Transferkennlinie (I_{DS} entnommen aus $V_{DS} = V_{GS}$); (C) Auftragung aus der Quadratwurzel des (Sättigungs)-Drainstromes aus der Ausgangskennlinie (I_{DS} entnommen bei $V_{DS} = V_{GS}$)

Die Tabelle 4-11 zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeiten, die On/Off-Verhältnisse und die Schwellenspannungen der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **48** und **52**.

Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere	Mobilität μ [cm ² /Vs] Output	Mobilität μ [cm ² /Vs] Transfer	On/Off-Verhältnis	Schwellspannung V_t [V]
52	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^4$	-10
52, getempert	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^4$	-10
48	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^4$	0,4
48, getempert	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^5$	0,4

Tabelle 4-11: Ladungsträgerbeweglichkeiten (jeweils aus den Ausgangs- und Transferkennlinien ermittelt), On-Off-Verhältnisse und die Schwellspannungen der getemperten- und nicht getemperten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **48** und **52**

Man erkennt aus der Tabelle 4-11 besonders für **48** recht hohe Werte sowohl der Ladungsträgerbeweglichkeiten ($\mu = 1,5 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs für **48** gegenüber $\mu = 6,2 \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs für **52**), als auch der On/Off-Verhältnisse ($1,2 \cdot 10^5$ für **48** und $8,0 \cdot 10^4$ für **52**). Beide Parameter steigen vor allem für **48** nach der Temperung stark an. Die Schwellspannung für **48** liegt sowohl für das thermisch behandelte- als auch für das unbehandelte OFET-Bauelement bei ca. 0 V, was sehr erwünscht ist, insbesondere wegen des damit verbundenen geringeren Stromverbrauchs solcher Feldeffekttransistoren im Off-Zustand. Zudem trat sowohl bei **48** als auch bei **52** bei beiden Messungen keine Hysterese auf, was auf eine sehr gute Stromregulierung und Stabilität während des Betriebs hinweist. Für das in Chloroform gut lösliche 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (**48**) wurden vielversprechende OFET-Eigenschaften erhalten. Vor allem nach optimaler Nachbehandlung durch Temperung ist es möglich, OFET-Leistungen zu erzielen, die mit dem ebenfalls optimal behandelten hochmolekularen Poly(3-hexylthiophen) vergleichbar sind, das eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 1,4 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs und ein On/Off-Verhältnis von $5,3 \cdot 10^4$ erreicht.^[157]

Nachfolgend sind AFM- (Atomic Force Microscopy) Aufnahmen von Filmen der beiden Substanzen **48** und **52** vor und nach fünfminütiger Temperung bei 120 °C und anschließender langsamer Abkühlung dargestellt.

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere

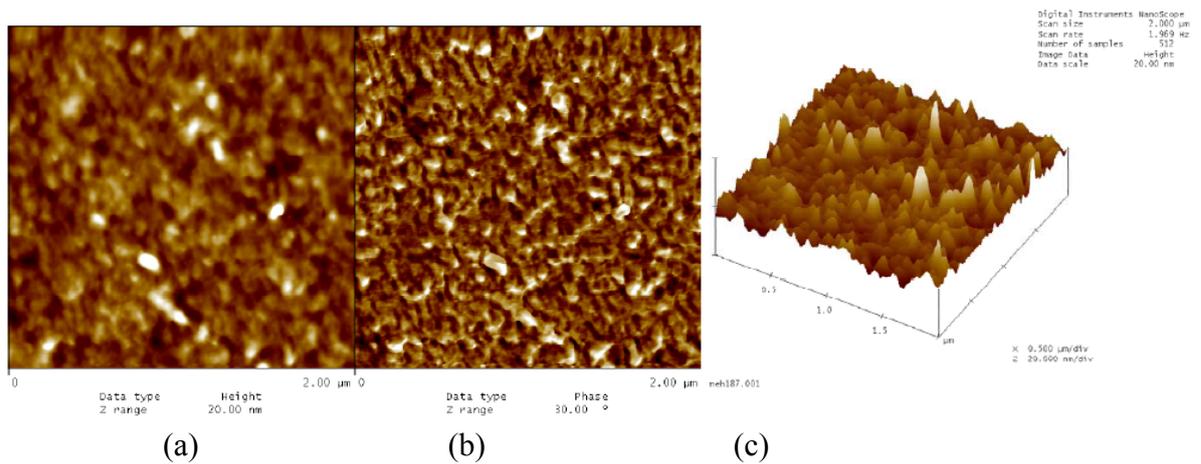


Bild 4-30: AFM-Aufnahme eines aufgeschleuderten Films aus unbehandelten 52: (a) Höhendarstellung, (b) Phasendarstellung, (c) 3D-Aufnahme von Bild (a)

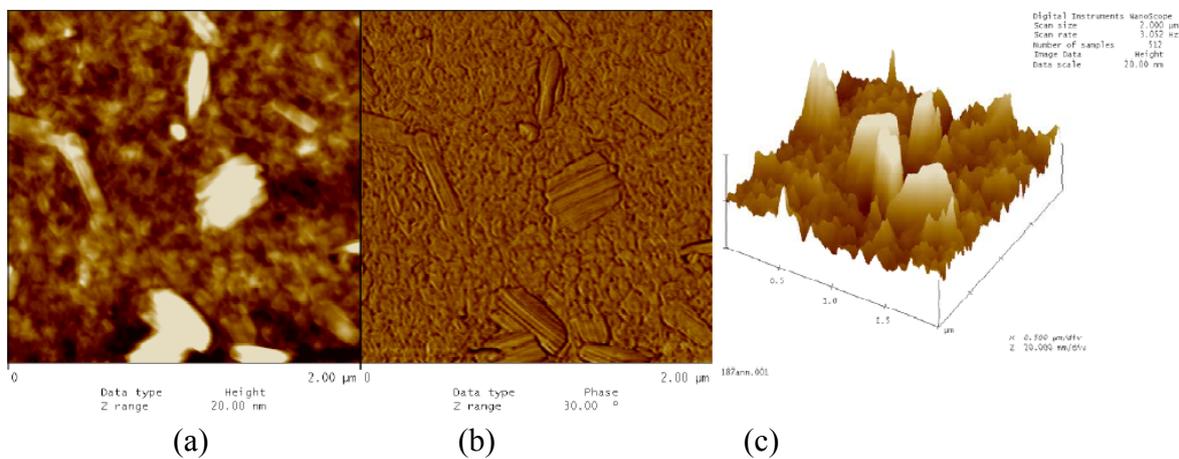


Bild 4-31: AFM-Aufnahme eines aufgeschleuderten Films aus getemperten 52: (a) Höhendarstellung, (b) Phasendarstellung, (c) 3D-Aufnahme von Bild (a)

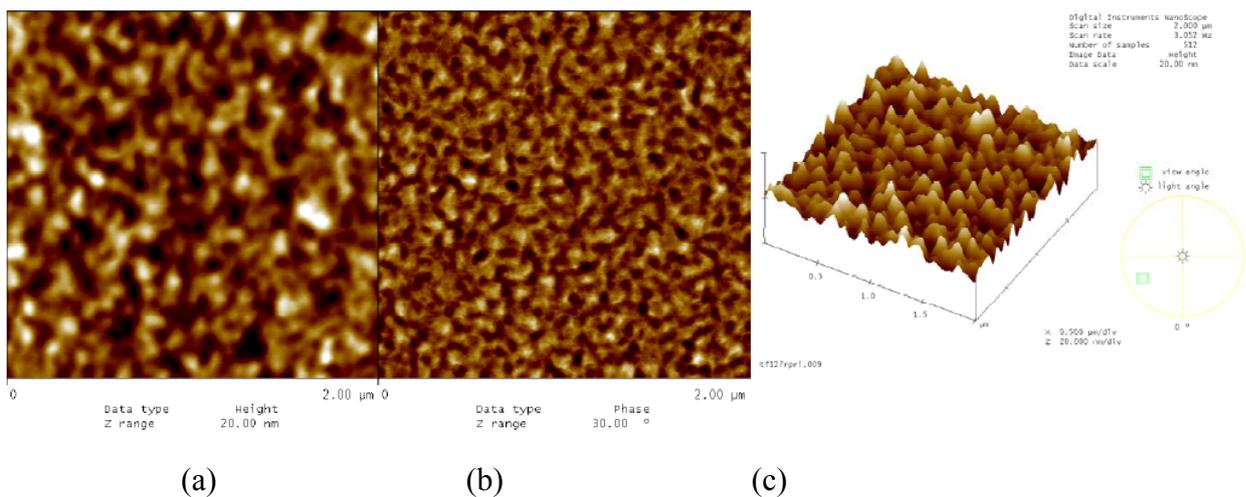
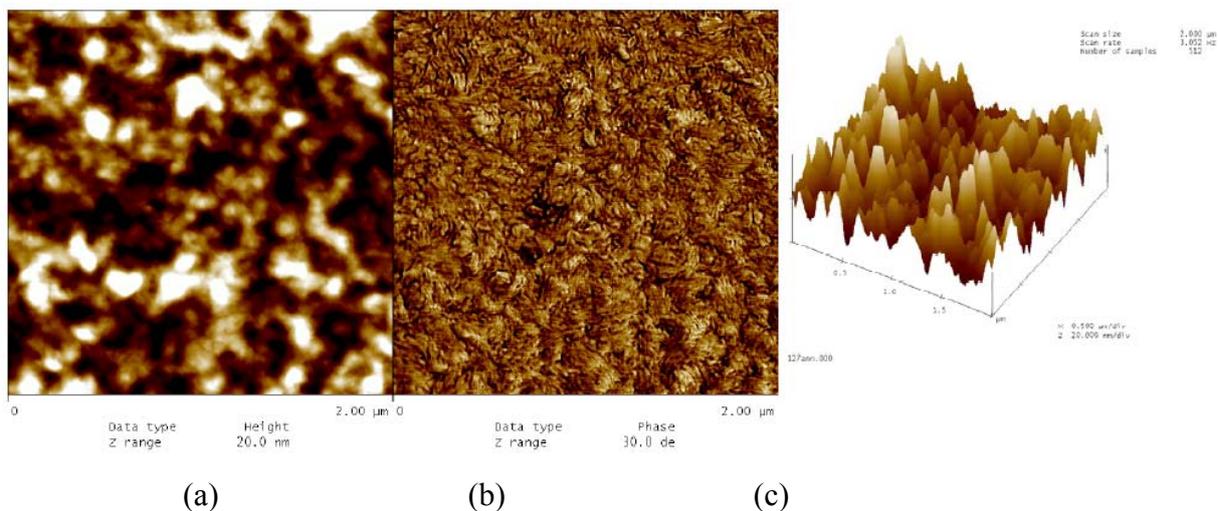


Bild 4-32: AFM-Aufnahme eines aufgeschleuderten Films aus unbehandeltem 48: (a) Höhendarstellung, (b) Phasendarstellung, (c) 3D-Aufnahme von Bild (a)

4. Kreuzförmige Oligothiophen-Dimere



*Bild 4-33: AFM-Aufnahme eines aufgeschleuderten Films aus getemperten **48**: (a) Höhendarstellung, (b) Phasendarstellung, (c) 3D-Aufnahme von Bild (a)*

Wie man aus den Aufnahmen erkennt, nimmt die geringe Rauigkeit der Filme aus den beiden kreuzförmigen Oligomeren nach dem Tempern signifikant zu, was auf die Bildung von Kristalliten Filmen zurückzuführen ist. Jedoch ist die Rauigkeit der Filme auch nach dem Tempern noch relativ klein.

Oligothiophen	Quadratischer Mittelwert (RMS) [nm]	Mittlere Rauigkeit (R_a) [nm]
48	2,47	1,96
48, getempert	6,39	5,00
52	2,13	1,57
52, getempert	5,94	3,87

Tabelle 4-12: Werte für die Rauigkeiten der kreuzförmigen Oligothiophene aus AFM-Aufnahmen (RMS und R_a -Berechnungsmethodik siehe Anhang 9.3)

Eine ausgeprägte Kristallitbildung tritt besonders bei dem 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (**52**) (gezeigt in Bild 4-31 (c)) auf.

5 Kreuzförmige Oligophenylen-Dimere

Die Einführung der kreuzförmigen Struktur zur Löslichkeitssteigerung von längerkettigen Oligomeren wurde in Kapitel 4 am Beispiel der Oligothiophene mit dem zentralen Baustein 3,3'-Bithiophen besprochen. Im Vergleich zu den unsubstituierten Oligothiophenen Quinque- und Heptathiophen konnte für die kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere 3,3'-Bis(pentathiophen) **46** und 3,3'-Bis(heptathiophen) **47** eine sehr gute Löslichkeit in 1,2-Dichlor- und 1,2,4-Trichlorbenzol gefunden werden. Durch das Einführen der Alkylsubstituenten in Oligothiophen-Dimere mit kreuzförmiger Struktur wurden sogar sehr gute Löslichkeiten in leicht verdampfenden Lösungsmitteln erreicht. Dies konnte in den Kapiteln 4.2.3.1 und 4.2.4 gezeigt werden.

In diesem Kapitel soll das Konzept der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere auf Oligophenylene übertragen werden. Die daraus resultierenden kreuzförmigen Oligophenylen-Dimere sollten für potentielle Anwendungen im Bereich der Ladungstransportmaterialien bzw. Emitter in organischen LEDs (OLEDs) getestet werden.

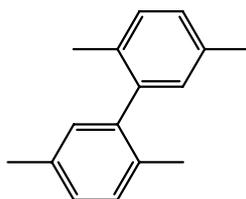


Bild 5-1: Zentrale Verknüpfungseinheit für kreuzförmige Oligophenylen-Dimere

5.1 Synthese der kreuzförmigen Oligophenylen-Dimere

5.1.1 Kleinstes kreuzförmiges Oligophenylen-Dimer, 2'-Bis(1,1':4',1''-terphenyl) (**57**)

Als Grundbaustein für die Synthese der kreuzförmigen Oligophenylen-Dimere wurde 2'-Bis(1,1':4',1''-terphenyl) (**57**) verwendet.^[85] Von diesem Molekül ausgehend war es das Ziel, über Bromierung und anschließende Kondensationsreaktion, längerkettige Oligophenylen-Dimere herzustellen. Die Synthese von **57** erfolgte dabei über eine vierstufige Reaktion. In der ersten Stufe wurde das kommerziell erhältliche 2,5-Dibromnitrobenzol mit Benzolboronsäure in einer Suzuki-Reaktion mit Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) als Katalysator zum 2'-Nitro(*para*-terphenyl) (**54**) gekuppelt (Bild 5-2).

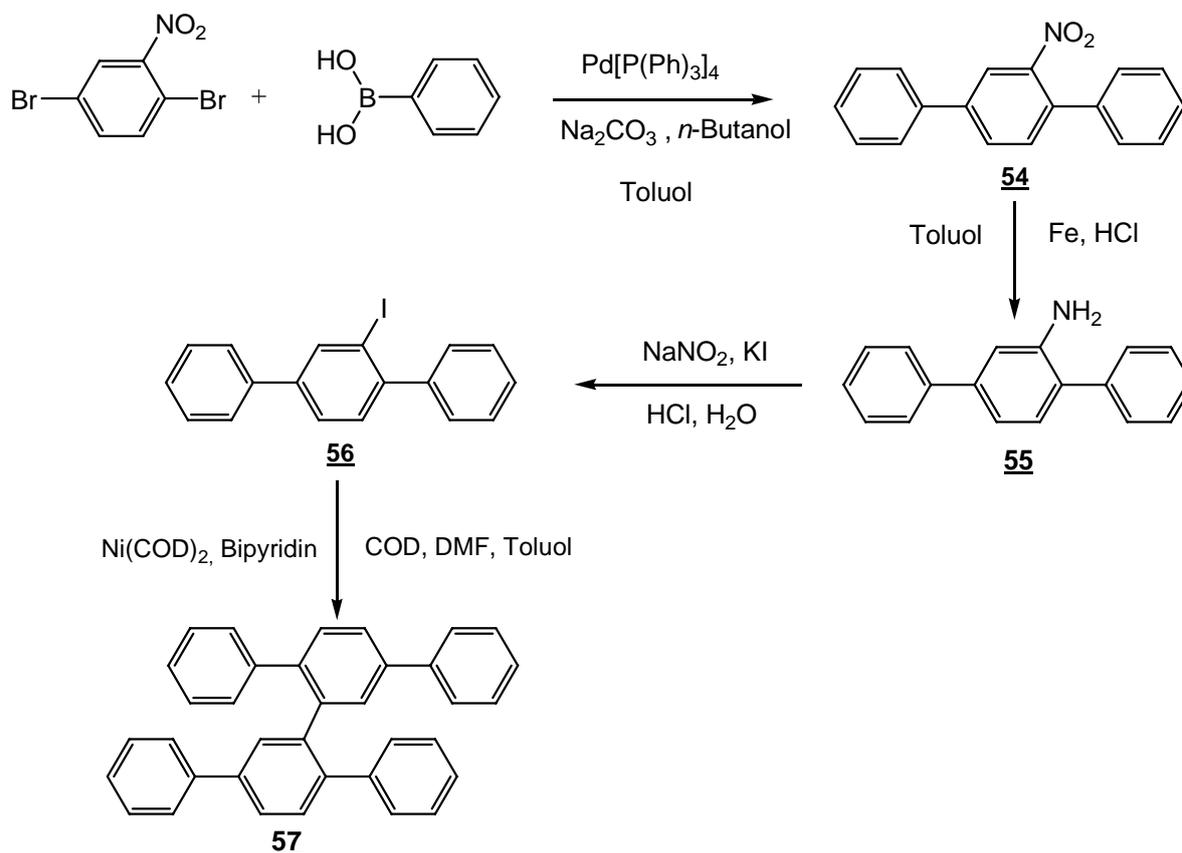


Bild 5-2: Schematische Darstellung der Synthese von 2'-Bis(1,1':4',1'')-terphenyl (57)

Bei der zweiten Stufe wurde die Nitrogruppe von 2'-Nitro(*para*-terphenyl) (54) mit aktiviertem Eisenpulver in Toluol unter Rückfluss über 24 Stunden zu 2'-Amino(*para*-terphenyl) (55) reduziert (Bild 5-2).

Die dritte Stufe der Reaktion war die Substitution des 2'-Amino(*para*-terphenyl) (55) in einer Sandmeyer-Reaktion zu 2'-Iodo(*para*-terphenyl) (56) (Bild 5-2).

In der vierten Stufe wurde aus 2'-Iodo(*para*-terphenyl) (56) über eine Nickel(0) vermittelnde Kupplungsreaktion nach Yamamoto 2'-Bis(1,1':4',1'')-terphenyl (57) hergestellt (Bild 5-2).

5.1.2 Elektrophile aromatische Bromierung von 57 zur Darstellung von 2'-Bis(4,4''-(dibrom)-1,1':4',1'')-terphenyl (58)

Zuerst wurde eine elektrophile aromatische Bromierung des Oligophenyl-Dimers 57 mit wasserfreiem Eisen(II)-chlorid als Lewis-Katalysator versucht. Dazu wurde das wasserfreie Eisenchlorid mit 57 in trockenem Methylenchlorid gelöst, tropfenweise in Methylenchlorid gelöstes Brom hinzugegeben und für 6 h unter Rückfluss gerührt (Bild 5-3).

Nach dem Abkühlen fiel das Produkt aus, was abfiltriert und mit kaltem Methylenchlorid gewaschen wurde. Die Umkristallisation aus Hexan ergab ein hellgelbes Pulver. Aus den FD-Massenspektren wird ersichtlich, dass neben dem tetrabromierten Hauptprodukt auch fünffach

und dreifach bromiertes **57** als Nebenprodukte entstanden sind, die sich chromatographisch nicht trennen ließen.

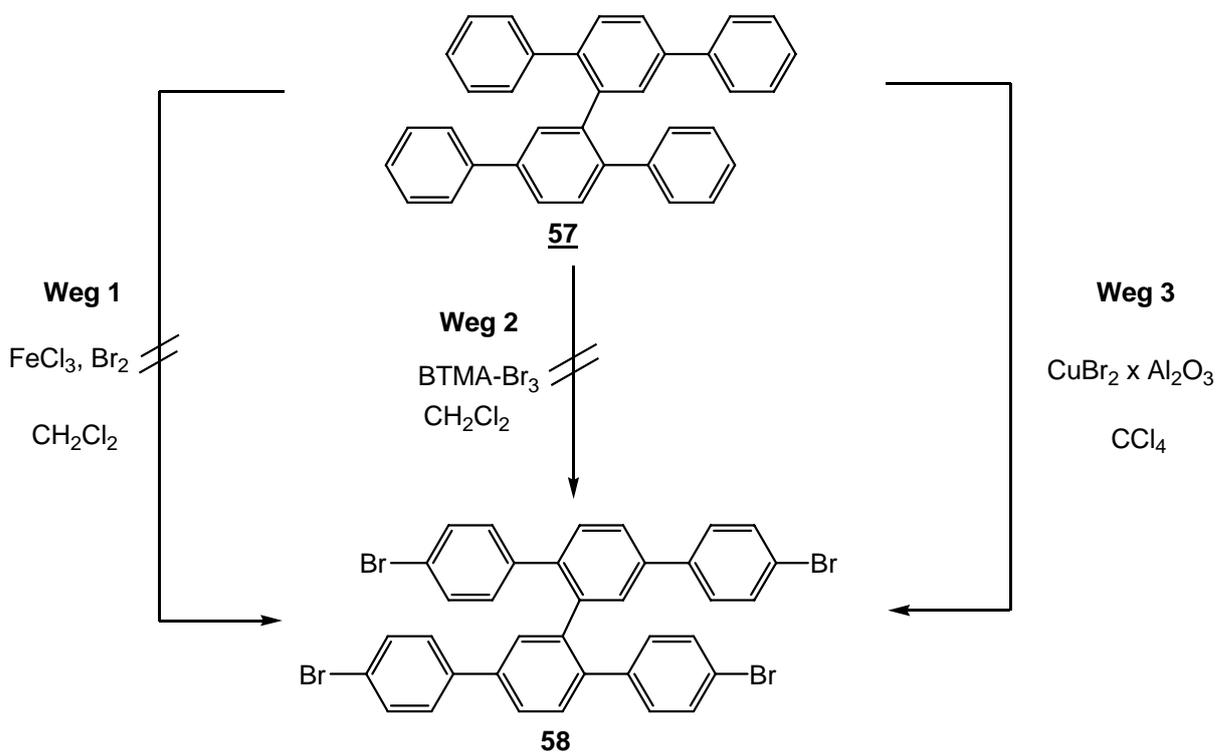


Bild 5-3: Schematische Darstellung der elektrophilen aromatischen Bromierung von 2'-Bis(4,4'-dibromo-1,1':4',1''-terphenyl) (**58**)

In einer weiteren Bromierungsvariante wurde eine Bromierung mit der weicheren Lewisäure Benzyltrimethylammoniumbromid BTMA-Br_3 durchgeführt (Bild 5-3). Das BTMA-Br_3 wurde dabei mit Zinkchlorid in Essigsäure aktiviert und 2'-Bis(1,1':4',1''-terphenyl) (**57**), gelöst in Methylenechlorid, langsam zu der Lösung zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung des Produkts und der Rekrystallisation aus Hexan erhielt man in diesem Fall nur ein zweifachbromiertes Produkt.

Die dritte Bromierungsmethode, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist die Umsetzung mit auf Aluminiumoxid „geträgertem“ Kupfer(II)-bromid. Dazu wurde Kupfer(II)-bromid in destilliertem Wasser gelöst, mit neutralem Aluminiumoxid versetzt und anschließend das Wasser abdestilliert. Nach vierundzwanzigstündiger Trocknung im Hochvakuum bei 100 °C wurde das geträgerte Kupfer(II)-bromid zu einer Tetrachlorkohlenstofflösung von **57** gegeben und diese unter Rückfluss für 48 h gerührt (Bild 5-3). Nach Abbruch der Reaktion wurde mit Chloroform verdünnt, erhitzt und heiss abfiltriert. Das Filtrat wurde anschließend mit Wasser gewaschen, und danach das Lösungsmittel nach vorheriger Trennung abdestilliert. Nach Umkristallisation aus Hexan

erhält man ein weisses Pulver. Das FD-Massenspektrum zeigte, dass in diesem Fall eine bessere Selektivität erreicht werden konnte als bei den zwei zuvor beschriebenen Methoden. Schwache Signale bei $m/z = 695$ und 853 für das tribromierte und pentabromierte Nebenprodukt belegen jedoch, dass auch mit dieser Bromierungsvariante keine vollständig selektive Tetrabromierung erreicht werden konnte, so dass ein anderer Weg zur Synthese eines tetrafunktionellen 2'-Bis(1,1':4',1''-terphenyl) (**57**) gefunden werden musste.

5.1.3 Alternativweg zur Darstellung von kreuzförmigen Oligophenylen-Dimeren über 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (**61**)

Der Schlüsselschritt im Alternativweg zur Synthese von kreuzförmigen Oligophenylen-Dimeren ist der Aufbau von tetrafunktionalisierten Oligophenylen-Kernen aus doppelt trimethylsilylfunktionalisierten Monomereinheiten in einer Reaktion nach Yamamoto (Bild 5-4).

Bei der Synthese der Monomereinheiten wurde dabei die unterschiedliche Reaktivität von Bromiden und Chloriden in der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion genutzt.

Die Synthese des 2'-Chlor-(4,4''-bis(trimethylsilyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**59**) erfolgte über die Suzuki-Reaktion von kommerziell erhältlichen 2,5-Dibromchlorbenzol mit 2,3 Äquivalenten 4-Trimethylsilylbenzylboronsäure und Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid als Katalysator (Bild 5-4).^[159]

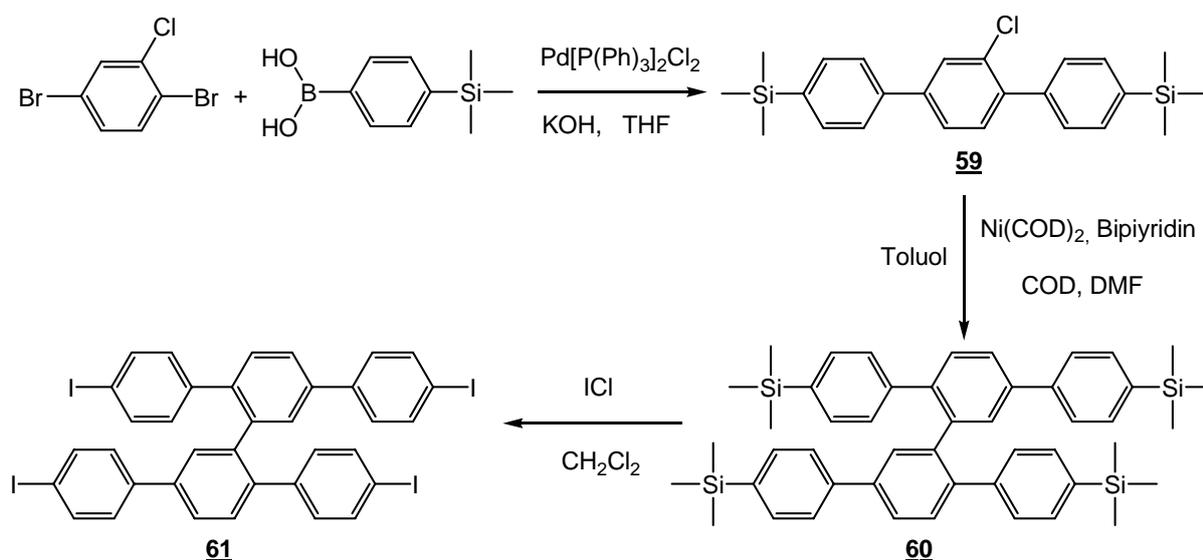


Bild 5-4: Schematische Darstellung der Synthese des 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (**61**)

Nach Abbruch der Reaktion wurde die Lösung mit Chloroform verdünnt und mit Wasser gewaschen. Nach der Trocknung über MgSO_4 und dem Abdestillieren des Lösungsmittels

wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Hexan als Laufmittel gereinigt und nach anschließender Umkristallisation aus Heptan mit einer 86%igen Ausbeute erhalten.

Die Synthese des 2'-Bis(4,4''-bis(trimethylsilyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**60**) aus dem 2'-Chlor-(4,4''-bis(trimethylsilyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**59**) erfolgte in einer Yamamoto-Homokupplungsreaktion. Dabei wurde **59** in trockenem Toluol vorgelegt, evakuiert und mit Argon versetzt. Diese Lösung wurde dann zu einer Mischung aus je 1,5 Äquivalenten Nickelcyclooctadien, 2,2'-Bipyridin und 1,6 Äquivalenten Cyclooctadien in DMF und Toluol unter Argon langsam zugespritzt und 48 h bei 100 °C gerührt (Bild 5-4).

Nach Abbruch der Reaktion und Entfernung des Lösungsmittels wurde das dehalogenierte Nebenprodukt 4,4''-Bis(trimethylsilyl)-1,1':4',1''-terphenyl vom Hauptprodukt **60** via Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem 1 : 9-Gemisch von Toluol/Hexan als Laufmittel abgetrennt. Nach der Umkristallisation aus Heptan wurde **60** mit einer 75%igen Ausbeute erhalten. Die Signale der Methylkohlenstoffatome der Silylgruppen werden im ¹³C-NMR-Spektrum von **60** bei $\delta = -0,7$ ppm gefunden, während die aromatischen Signale bei $\delta = 141,1, 140,7, 140,3, 140,2, 139,8, 139,7, 137,9, 134,2, 132,9, 130,9, 130,7, 128,7, 126,5$ und 126,3 ppm auftreten. Das FD-Massenspektrum zeigt ein Signal bei m/z 747 (M^+) für **60**.

Der für die im Folgenden beschriebenen Synthesen der kreuzförmigen Oligophenylen-Dimere wichtige Grundbaustein 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (**61**) wurde durch Umsetzung von **60** mit Iodchlorid hergestellt (Bild 5-4). Dabei wurde aufgrund der ausreichend großen elektropositiven Partialladung des Iods im Iodchlorid auf die Verwendung einer Lewis-Säure als Katalysator verzichtet. Zu einer Lösung von 2'-Bis(4,4''-bis(trimethylsilyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**60**) in Methylenchlorid wurden 4,8 äquivalente einer 1 molaren Iodchlorid-Lösung in Methylenchlorid langsam zugetropft.

Nachdem die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert. Eine weitergehende Aufreinigung von 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (**61**) war nicht mehr nötig, wie aus dem FD-Massenspektrum und dem ¹H-NMR-Spektrum zu ersehen ist. Aus dem Intensitätsvergleich der Signale im ¹H-NMR-Spektrum von **61** erhält man eine Gesamtprotonenzahl von 22 für **61**. Das FD-Massenspektrum zeigt nur ein Signal für den zu erwartenden Molekülpeak von 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (**61**) bei $m/z = 962,0$ (M^+) (Bild 5-5). Für eine ¹³C-NMR Aufnahme war die Löslichkeit des Produktes in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln zu gering.

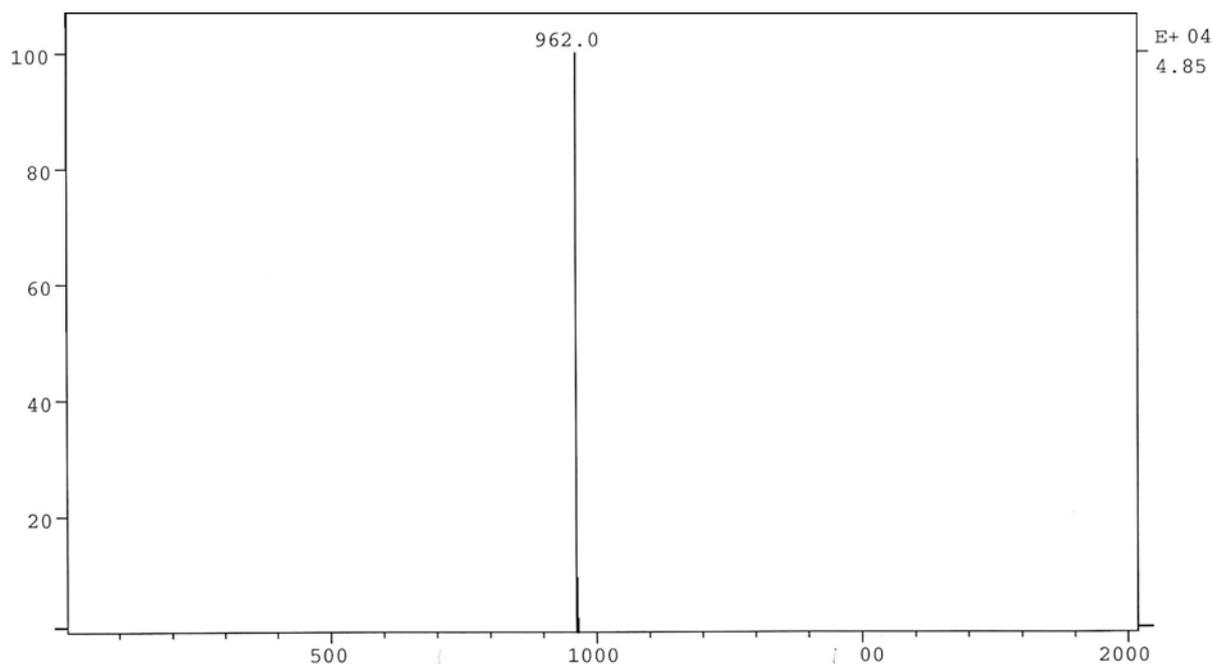


Bild 5-5: FD-Massenspektrum von 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (**61**)

5.1.4 Fluor- und Trifluormethylsubstituierte, kreuzförmige Pentaphenyl-Dimere **62**, **63**, **64** und **65**

Die ersten vier kreuzförmigen Oligophenylene-Dimere sind die fluor- bzw. trifluormethylsubstituierten Verbindungen 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**62**); 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluorphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**63**), 2'-Bis(4,4''-bis(4-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**64**) und 2'-Bis(4,4''-bis(4-trifluormethylphenylethynyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**65**) (Bild 5-6).

Die Synthese von **62**, **63** und **64** erfolgte über die Suzuki-Reaktion von 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (**61**) unter Verwendung von 3,5-Difluorphenylboronsäure für **62**, 3,5-Bis(trifluormethyl)-phenylboronsäure für **63** und (4-Trifluormethyl)-boronsäure für **64** den Katalysatoren Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) für **62** und Bis(triphenylphosphin)-palladium-(II)-chlorid für **63** und **64**. Als Base wurde für **62** Natriumcarbonat und für **63** und **64** Kaliumhydroxid verwendet (Bild 5-6).

Die Lösungen wurden über Nacht unter Rückfluss und unter Lichtausschluss gerührt. Nach der Aufarbeitung wurden die Verbindungen durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem 10%igen Toluol/Hexan Gemisch aufgereinigt und aus Heptan umkristallisiert. **62** wurde mit einer Ausbeute von 46%, **63** und **64** jeweils mit einer Ausbeute von 47% und 61% erhalten. Für 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**62**) und 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluorphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**63**) wird aus dem Vergleich der

5. Kreuzförmige Oligophenylen-Dimere

Integrale der aromatischen Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die zu erwartete Gesamtprotonenzahl 34 und für 2'-Bis(4,4''-bis(trifluormethylphen-4-yl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**64**) die zu erwartete Gesamtprotonenzahl 38 ermittelt.

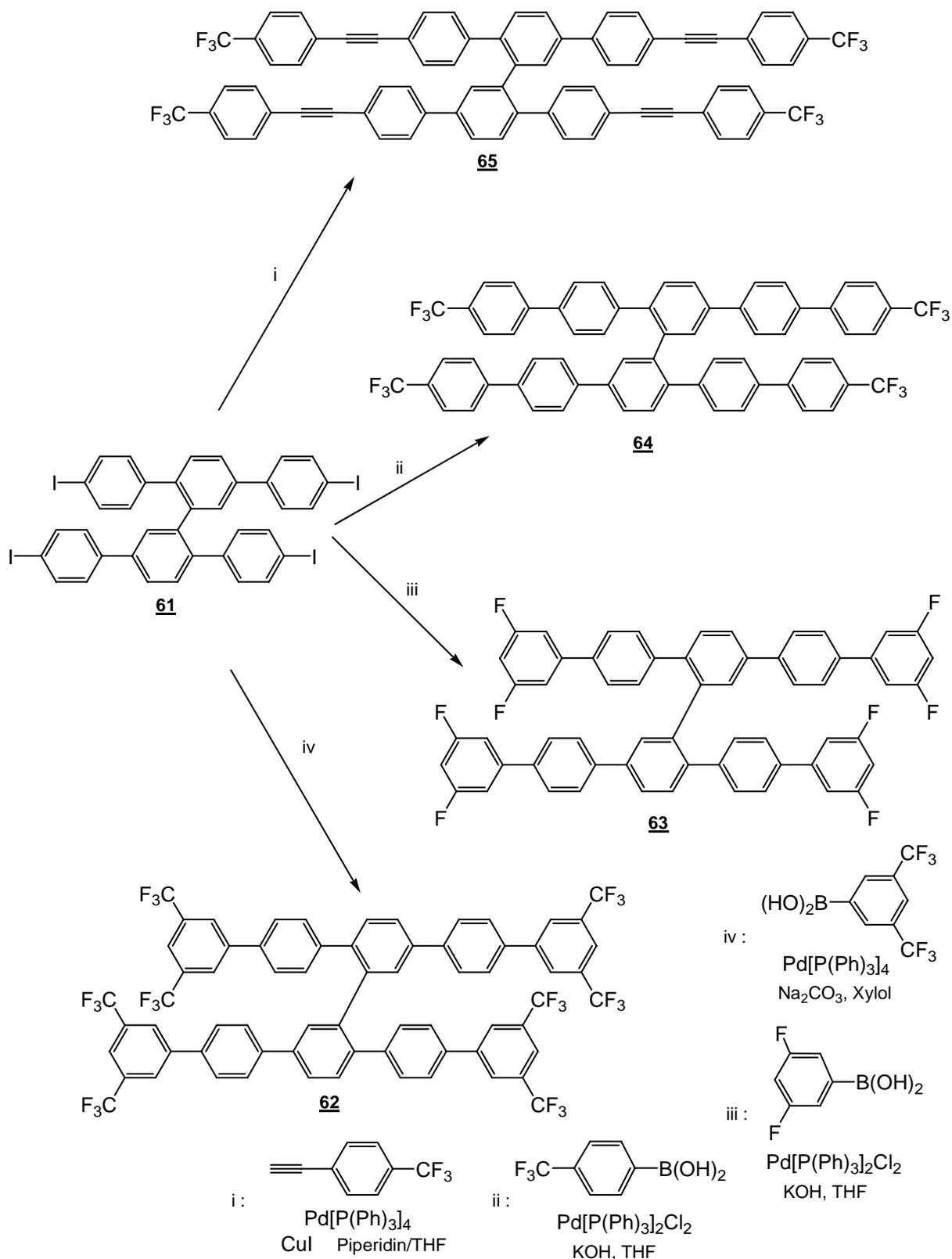


Bild 5-6: Schematische Darstellung der Synthese von **62**, **63**, **64** und **65**

5. Kreuzförmige Oligophenyl-Dimere

Im nachfolgenden soll die Zuordnung der Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluorphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**63**) näher beschrieben werden. Der Vorschlag für die Zuordnung der aromatischen Protonen im 1-dimensionalen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfolgte durch Analyse der 2-dimensionalen $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ Longe Range- und Short Range-Spektrum, wie sie in Bild 5-8 und Bild 5-9 gezeigt werden.

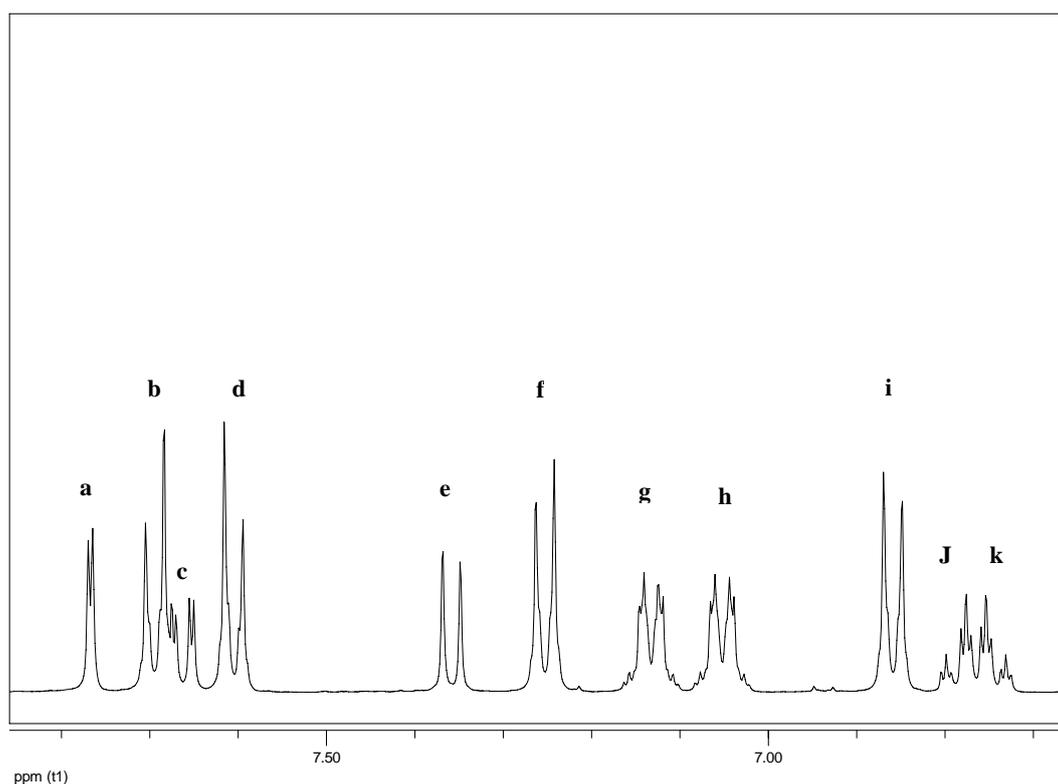
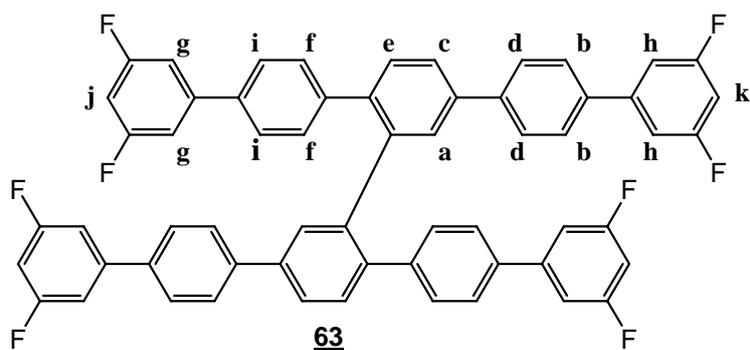


Bild 5-7: Chemische Verschiebung der aromatischen Protonen von **63**

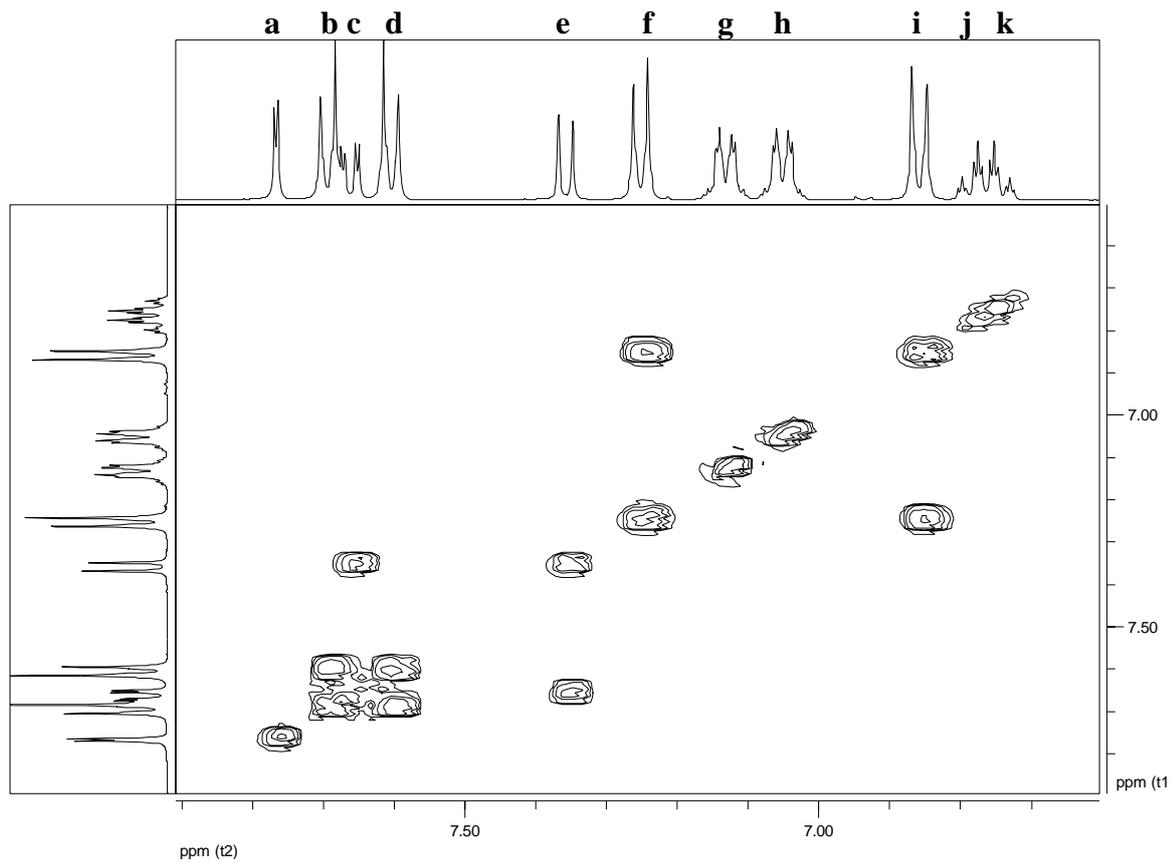


Bild 5-8: ^1H - ^1H - COSY Short-Range-NMR-Spektrum von **63**

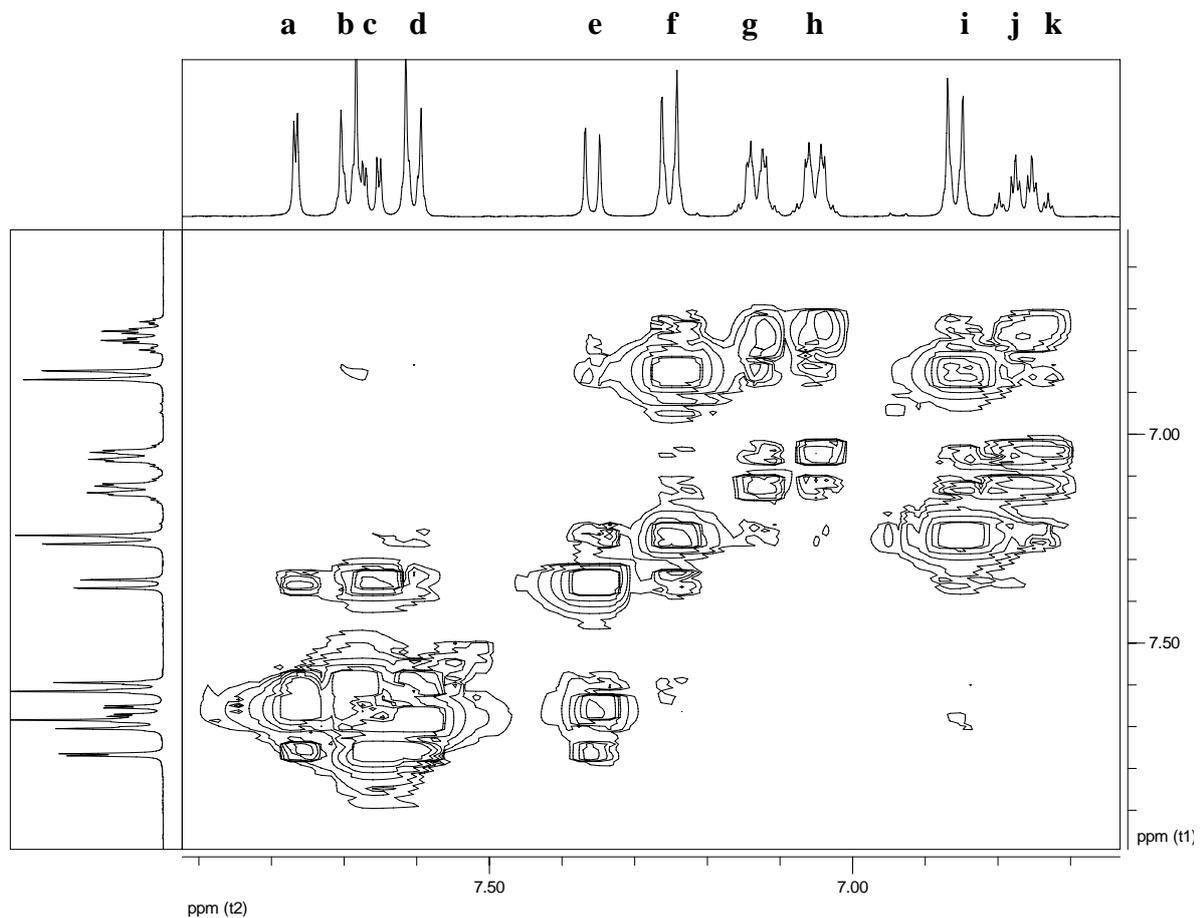


Bild 5-9: ^1H - ^1H -COSY Long-Range-NMR-Spektrum von **63**

Wie aus dem ^1H - ^1H -Short-Range-Spektrum (Bild 5-8) zu erkennen ist, koppeln die Protonen **a**, **j** und **k** mit keinen anderen Protonen in direkter Nachbarschaft. Das Proton **a** an der Position 3' geht im Long-Range-Spektrum wie erwartet mit den nächstgelegenen Protonen **c**, **d** und **e** eine Fernkopplung ein. Durch den Vergleich der Intensitäten werden die Signale der Protonen **c** und **e** von **d** unterschieden (Tabelle 5-1). Außerdem kann im Short Range-Spektrum die erwartete Nahkopplung von **c** und **e** sowie die Fernkopplung der Protonen **a** und **c** mit den Protonen **d** beobachtet werden, womit die Protonen **d** eindeutig indentifiziert werden können. Aus der Betrachtung der Nahkopplung der Protonen **d** mit den Protonen **b** im Short Range-Spektrum kann das Signal bei 7,70 ppm den Protonen **b** zugeordnet werden. Als nächstes wurde im Longe Range-Spektrum die Fernkopplung des Protons **e** mit **f** beobachtet, welche wiederum mit den Nachbarprotonen **i** im Short Range-Spektrum eine Nahbereichskopplung eingehen. Die Protonen **i** zeigen im Long Range-Spektrum die Fernkopplung mit den Protonen **g**. Bei der weiteren Betrachtung des Long Range-Spektrums wird die Kopplung von **g** mit **j** deutlich. Das Signal bei 6,74 ppm kann nach dem Ausschlussprinzip somit dem Proton **k** zugeordnet werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) [ppm]	
Aromatische Protonen	
a	7,77 (d, 2H, J=1,9Hz)
b	7,70 (d, 4H, J=8,4Hz)
c	7,66 (dd, 2H, J=2,0Hz, J=8,1Hz)
d	7,61 (d, 4H, J=8,4Hz)
e	7,36 (d, 2H, J=8,0Hz)
f	7,25 (d, 4H, J=8,4Hz)
g	7,13 (dd, 4H, J=2,2Hz, J=8,5Hz)
h	7,05 (dd, 4H, J=2,2Hz, J=8,6Hz)
i	6,86 (d, 4H, J=8,3Hz)
j	6,79 (td, 2H, J=2,3Hz, J=9,0Hz)
k	6,74 (td, 2H, J=2,2Hz, J=9,0Hz)

Tabelle 5-1: Zugeordnete aromatische Protonen und deren chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **63**

Die Synthese des 2'-Bis(4,4''-bis(4-trifluormethylphenylethynyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**65**), wurde über die palladiumkatalysierte Sonogashira-Reaktion durchgeführt. Dazu wurden zu einer inerten Lösung aus 2'-Bis(4,4''-(diiodo)-1,1':4',1''-terphenyl) (**61**) und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium in einem 4:1 Lösemittelgemisch von Piperidin/THF 4,6 Äquivalente 4-Trifluormethylphenylacetylen langsam hinzugegeben. Nach Zusatz von Kupfer(I)-iodid bei 0 °C wurde die Reaktionslösung 24 h unter Lichtausschluss gerührt. Nach der Reaktion wurde der weiße Niederschlag abfiltriert und mit Dichlormethan ausgewaschen. **65** wurde zu 71% erhalten und mittels NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie charakterisiert.

Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Signal des an der 3'-Position befindlichen Protons als Singulett bei $\delta = 7,69$ ppm zu sehen. Durch Integration der übrigen Signale im aromatischen Bereich kann die Zahl der aromatischen Protonen von **65** zu 38 ermittelt werden. Der Molekülpeak für **65** kommt wie erwartet im FD-Massenspektrum bei $m/z = 1130,2$.

5.1.5 Unsubstituierte kreuzförmige Oligophenylen-Dimere

Die Synthese des 2'-Bis(4,4''-bis(1-naphtyl)-1,1':4',1''-terphenyl)s (**66**) wurde mittels einer Suzuki-Reaktion mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid als Katalysator durchgeführt (Bild 5-10).

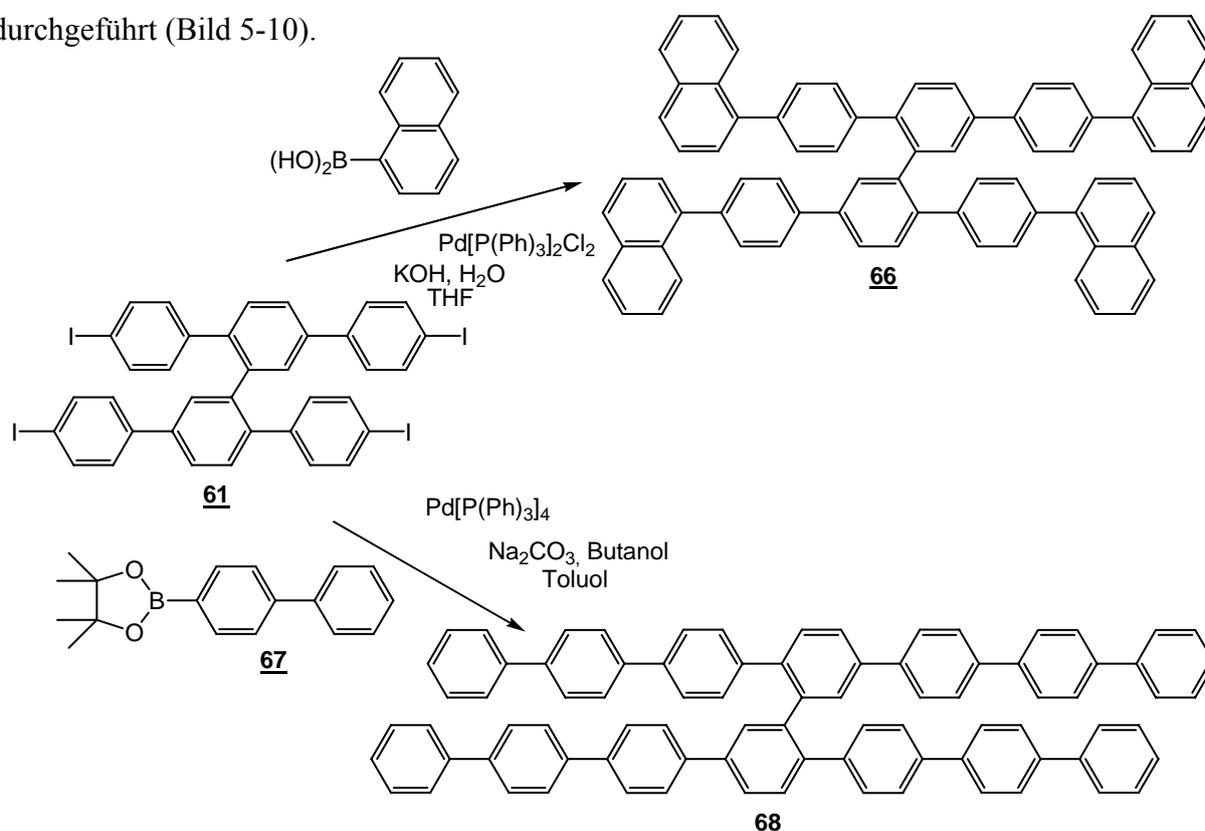


Bild 5-10: Suzuki-Kupplung zur Synthese von **66** und **68**

5. Kreuzförmige Oligophenyl-Dimere

Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt über Kieselgel mit einem 3 : 7 Gemisch von Toluol/Hexan als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt und anschließend in Methanol umgefällt. Nach der Filtration und Trocknung im Hochvakuum wurde **66** zu 50% erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Signal des an der 3'-Position in Nachbarschaft zur 2'-Verknüpfung befindlichen Protons über die stark abweichende Kopplungskonstante des Dubletts ($J = 1,8 \text{ Hz}$) bei $\delta = 7,93 \text{ ppm}$ zugeordnet werden. Durch die Zuordnung des Signals bei 7,93 ppm zu den 2 Protonen an den 3'-Positionen des Oligomers **66** kann durch Integration der übrigen Signale im aromatischen Bereich die Zahl der aromatischen Protonen von **66** zu 50 ermittelt werden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man 32 Kohlenstoffsignale. Aus dem Vergleich des $^{13}\text{C-DEPT-NMR}$ - und des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums erkennt man die erwarteten 13 Ypso-Kohlenstoffatome bei $\delta = 140,8, 140,4, 140,3, 140,2, 140,1, 140,0, 139,8, 139,5, 139,1, 134,2, 134,1, 132,0$ und $131,9 \text{ ppm}$.

In Bild 5-11 ist das FD-Massenspektrum von **66** gezeigt. Man erkennt das scharfe Signal des Molekülpeaks bei $m/z = 962,3$ (M^+). Das Signal bei $m/z = 481,3$ ist der doppelt geladenen Spezies M^{2+} zuzuordnen. Das schwache Signal bei $m/z = 320,8$ ist dem dreifach geladenen Molekül M^{3+} zuzuordnen.

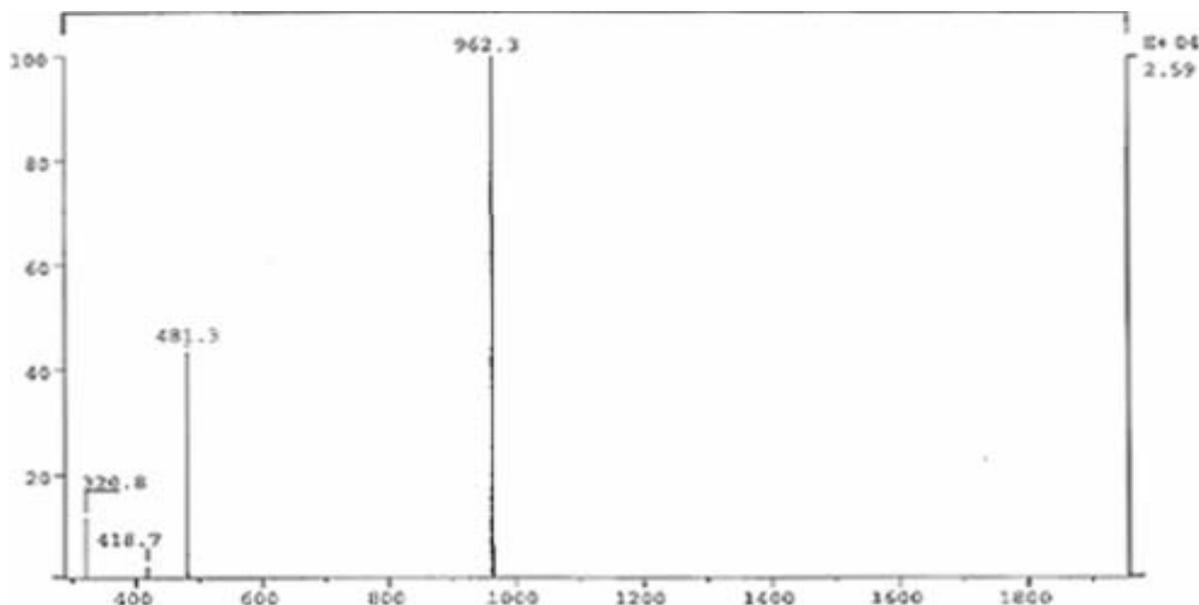


Bild 5-11: FD-Massenspektrum von 2'-Bis(4,4''-bis(1-naphtyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**66**)

Für den Aufbau des längerkettigen kreuzförmigen Heptaphenyl-Dimers **68** wurde zunächst der für die Suzuki-Reaktion notwendige Boronester 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)-1,1'-biphenyl (**67**) synthetisiert.

Dazu wurde das kommerziell erhältliche 4-Brombiphenyl in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-BuLi in Hexan lithiiert und anschließend mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan in einer Transmetallierungsreaktion umgesetzt.

Die Synthese des kreuzförmigen Heptaphenyl-Dimers **68** wurde mittels einer Suzuki-Reaktion mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Natriumcarbonat als Base durchgeführt (Bild 5-10). Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt in wenig Dichlormethan gelöst und aus saurem Methanol umgefällt. Das kreuzförmige Oligoheptaphenylidimer **68** wurde in einer Ausbeute von 16% als weisser Feststoff erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die beiden Protonen in 3'''-Position eine chemische Verschiebung von $\delta = 7,48\text{ ppm}$. Durch Intensitätsvergleich der Signale der Protonen der 3'''-Position mit den Signalen der übrigen aromatischen Protonen erhält man das erwartete Verhältnis von 2 : 56. Im FD-Massenspektrum findet man das Signal des Molekülpeaks bei $m/z = 1067$.

5.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der kreuzförmigen Oligophenylene wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

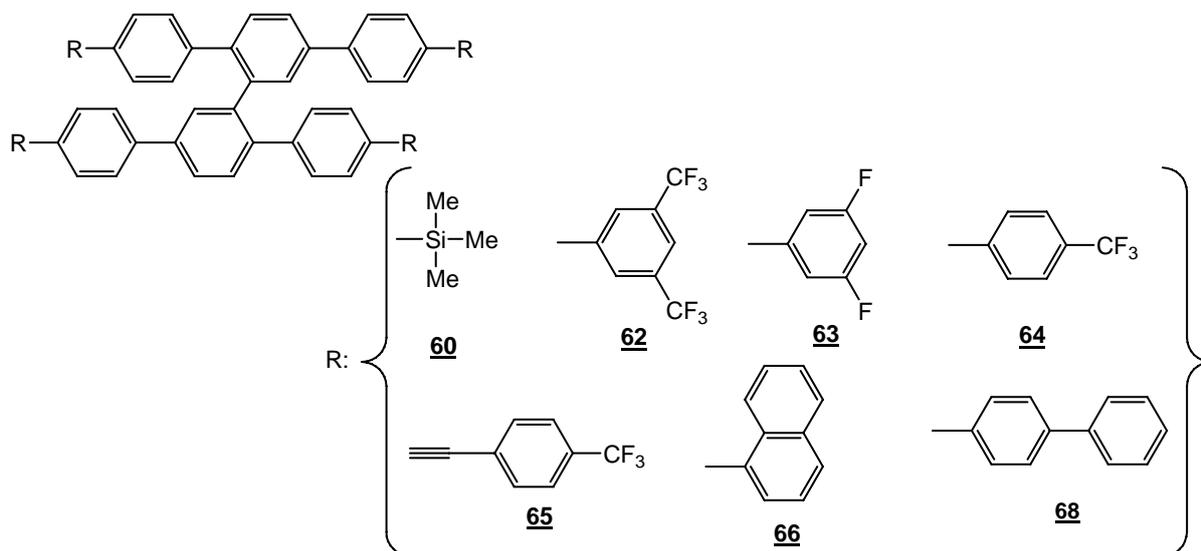


Bild 5-11: Liste der synthetisierten kreuzförmigen Oligophenylen-Dimere

Aufgrund der beinahe identischen Absorptions- und Emissions-Werte der fluorierten kreuzförmigen Oligophenylen-Dimere **62**, **63** und **64** (siehe Tabelle 5-2) wurden der Übersichtlichkeit halber im Absorptions- und Photolumineszenzspektrum (Bild 5-12 und Bild 5-13) nur die Werte von **62** mit den Werten von **60**, **65**, **66** und **68** verglichen. Dabei

wurde **60** zusätzlich zur Betrachtung herangezogen, um zwischen den 2'-Bis(terphenyl)-, den 2'-Bis(quinquephenyl)- und den 2'''-Bis(heptaphenyl)-derivaten vergleichen zu können.

In den Absorptionsspektren der Oligophenylene-Dimere in Lösung kann man im Gegensatz zu den Oligothiophen-Dimeren nur eine geringe Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Kettenlänge beobachten. Mit der Zunahme der Kettenlänge der Oligophenylene wird zwar eine bathochrome Verschiebung beobachtet, für die Absorptionsmaxima λ_{\max} von 284 nm für **60** bis 330 nm für **65**, jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei den Oligothiophenen.

Der Vergleich der Lösungs- und Festkörper- Absorptionsmaxima (Tabelle 5-2) zeigt eine nur geringfügige Rotverschiebung beim Übergang zum Festkörper, die 2 nm **60** bzw. 8 nm **64** beträgt. Dies deutet darauf hin, dass die kreuzförmigen Oligophenylene-Dimere im Kontrast zu den kreuzförmigen Oligothiophen-Dimeren im Festkörper kaum einebnen. Ein weiteres Indiz für die geringere Planarisierung im Festkörper wird in der Röntgenkristallstruktur eines Einkristalls von **65** sichtbar (Kapitel 5.3). Diese zeigt eine recht starke Verdrillung der Aryl-Bausteine der Oligophenylene-Segmente.

Die Oligophenylene-Dimere zeigen (Bild 5-13) eine blaue, relativ scharfbändige Photolumineszenz mit Emissionsmaxima $\lambda_{\max, PL}$ zwischen 380 nm **60** und 399 nm **68**. Auch die Photolumineszenz zeigt dabei nur eine geringe Rotverschiebung beim Übergang in den Festkörper.

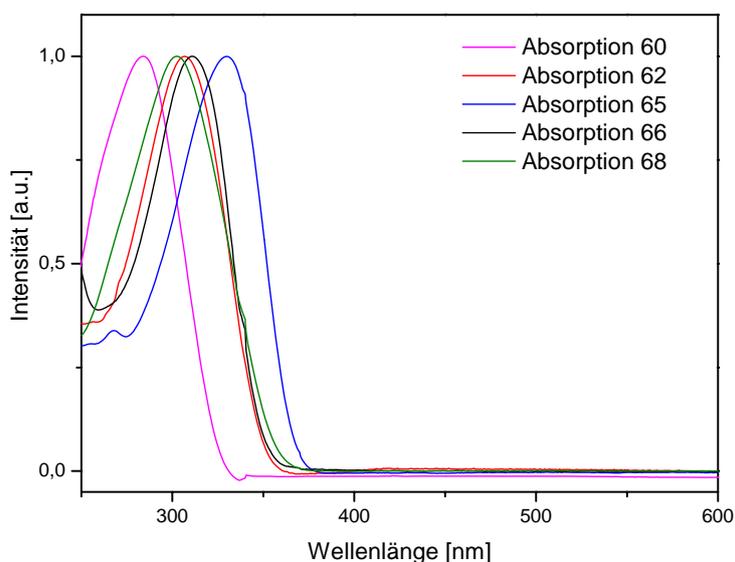


Bild 5-12: Absorptionsspektrum von **60**, **62**, **65**, **66** und **68** in $CHCl_3$

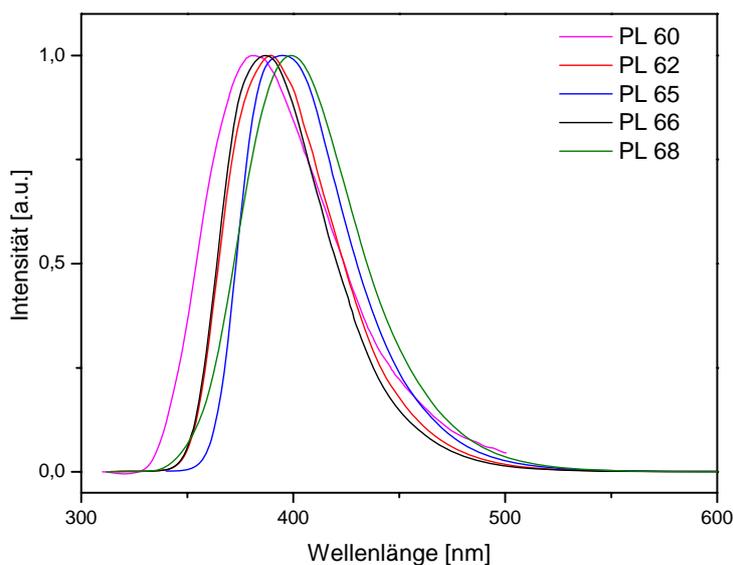


Bild 5-13: Photolumineszenzspektrum von **60**, **62**, **65**, **66** und **68** in CHCl_3 (λ_{exc} : **60** = 284 nm, **62** = 306 nm, **65** = 330 nm, **66** = 311 nm)

Oligophenylen-Dimere	Absorption in CHCl_3 $\lambda_{\text{max, Abs}}$ [nm]	Absorption im Film $\lambda_{\text{max, Abs}}$ [nm]	Emission in CHCl_3 $\lambda_{\text{max, PL}}$ [nm]	Emission im Film $\lambda_{\text{max, PL}}$ [nm]
60	284	286	380	386
62	306	308	389	396
63	306	312	389	396
64	308	316	391	401
65	330	– ^b	395	– ^b
66	311	315	387	394
68	302	302	399	413

Tabelle 5-2: Übersicht der optischen Eigenschaften der kreuzförmigen Oligophenylen-Dimere in Lösung und im Film. [b] aufgrund zu geringer Löslichkeit keine Film-Spektren aufgenommen

5.3 Thermische Eigenschaften

Die für die Herstellung von OLEDs wichtigen thermischen Eigenschaften der kreuzförmigen Oligophenylen-Dimere wurden durch DSC-Messungen ermittelt.

Oligophenylen-Dimere	Glasübergangstemperatur $T_g/^\circ\text{C}$	Schmelztemperatur $T_m/^\circ\text{C}$	Rekristallisations- temperatur $T_k/^\circ\text{C}$
62	95	251	198
63	130	257	196
65	225	–	–
66	130	–	–

Tabelle 5-3: Übergangstemperaturen der kreuzförmigen Oligophenylen-Dimere

Während für 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**62**) eine Glasübergangstemperatur T_g von 95 °C beobachtet wurde, besitzt 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluorphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**63**) ein T_g von 130 °C. Diese beiden Moleküle zeigen im Vergleich zu den Oligophenylen-Dimeren **65** und **66** zusätzlich einen Schmelz- und einen Rekristallisationspeak (Tabelle 5-3). 2'-Bis(4,4''-bis(1-naphtyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**66**) zeigt außer dem Glasübergang ($T_g= 130^\circ\text{C}$) keinen weiteren Phasenübergang. Das alkinylsubstituierte kreuzförmige Oligophenylen **65** hat mit 225 °C eine signifikant erhöhte Glasübergangstemperatur T_g .

Aus einer Tetrachlorethanlösung wurde wie schon erwähnt ein Einkristall von **66** gezüchtet. Aus der röntgenkristallographischen Untersuchung konnten nähere Informationen über die Konformation des Moleküls im Festkörper erhalten werden.

Die Strukturaufklärung wurde von der Gruppe von Dr. C. W. Lehmann (MPI für Kohlenforschung, Mülheim) durchgeführt (Bild 5-14). Im Kristall ist das Molekül 2'-Bis(4,4''di-(1-naphtyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**66**) streng C_2 -symmetrisch und kristallisiert mit 2 Molekülen Tetrachlorethan. Aus der röntgenkristallographischen Darstellung in Bild 5-15 kann man die durch die Verdrillung der zentralen Aryl-Aryl-Verknüpfung hervorgerufene kreuzförmige Struktur von **66** erkennen. Der ermittelte Verdrillungswinkel beträgt $60,7^\circ$. Die vier äußeren Aryle sind nahezu orthogonal zur zentralen Bindung zwischen den beiden Oligoarylenen (C33-C33*) angeordnet.

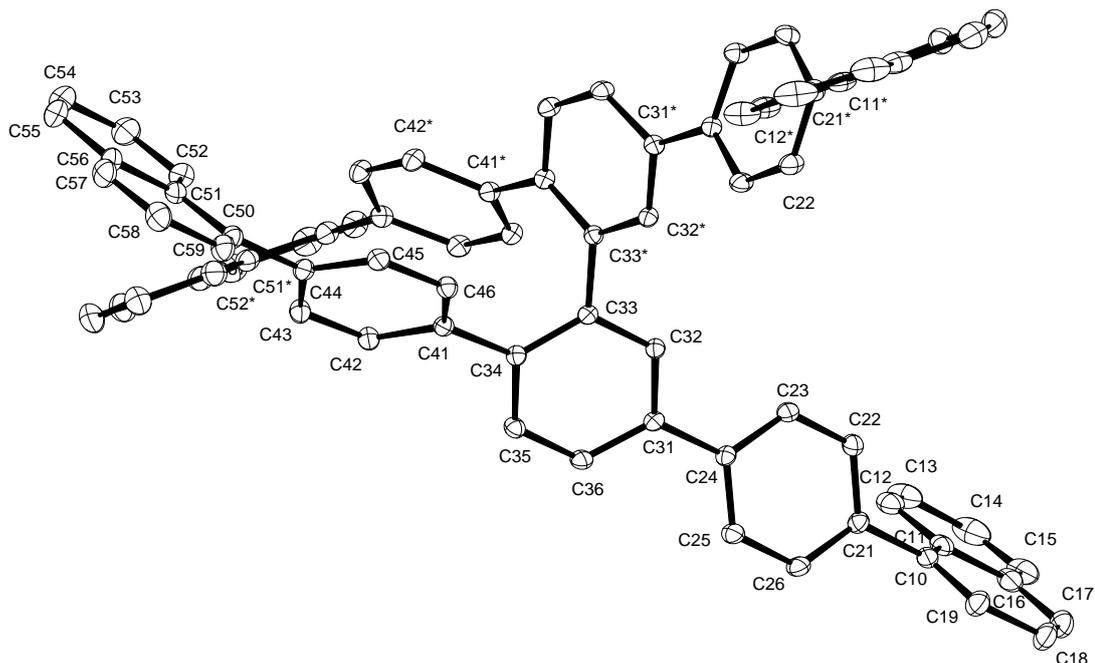


Bild 5-15: Röntgenkristallographische Aufnahme eines Einkristalls von **66**, weitere Kristalldaten von **66** befinden sich in der Tabelle im Anhang

5.4 OLED-Untersuchungen

Aufgrund der optischen Eigenschaften von **62** und **66** wurde ihre Eignung als halbleitende Emittiermaterialien in OLEDs untersucht. Dies wurde an der Universität Potsdam von der Gruppe von Prof. Dr. D. Neher durchgeführt.

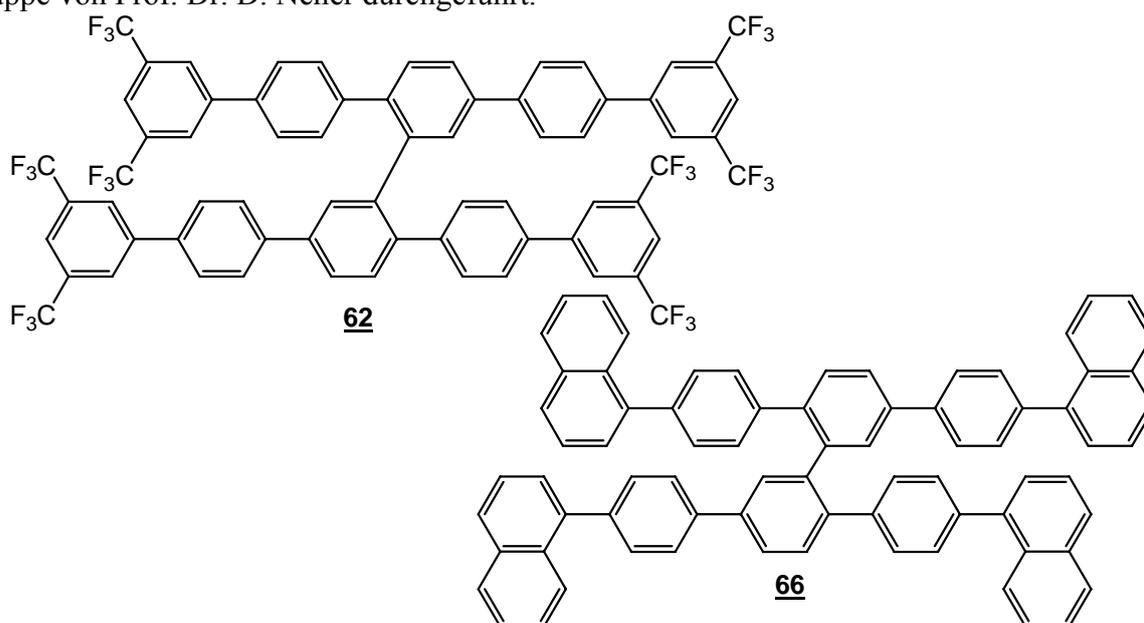


Bild 5-15: Struktur von 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**62**) und 2'-Bis(4,4''-bis(1-naphthyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**66**)

5.4.1 Präparation der OLED-Bauelemente

Für die Herstellung der Proben wurden ITO-Substrate strukturiert, gereinigt, mit Sauerstoffplasma behandelt und eine ca. 30 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht aufgeschleudert. Die aktive Emitterschicht wurde per Spin-Cast Verfahren aus Lösung bei 2000 rpm aufgeschleudert. Die Lösungen wurden vorher über PTFE-Filter mit 0,2 μm Porengröße gefiltert. Die Schichten wurden für 30 Minuten bei 70 °C getrocknet und anschließend die Kathode aus Ca (20 nm) bzw. Al (100 nm) aufgedampft. Die elektrische Charakterisierung erfolgte mit einem Keithley 2400 Source Meter, die Leuchtdichte und die Farbkoordinaten nach CIE 1931 wurden mit einem Minolta CS100A Chroma Meter gemessen, und Spektren mit einem fasergekoppelten Ocean Optics HR2000 CCD-Spektrometer aufgenommen. Alle Schritte erfolgten dabei in einer sauerstofffreien Atmosphäre.

5.4.2 Ergebnisse der LED-Messungen

Zunächst wurden von den Oligophenylen-Dimeren **62** und **66** Chloroform-Lösungen mit einer Konzentration von 15 g/l angesetzt. Die Schichtdicke der daraus hergestellten Filme betrug 60 nm für **62** bzw. 80 nm für **66**. Unter dem Mikroskop konnte man für **62** deutliche Kristallite beobachten die im Bereich von 50-100 μm liegen (Auflösung des Mikroskops 50-100 μm), **66** zeigte dagegen einen glatten homogenen Film.

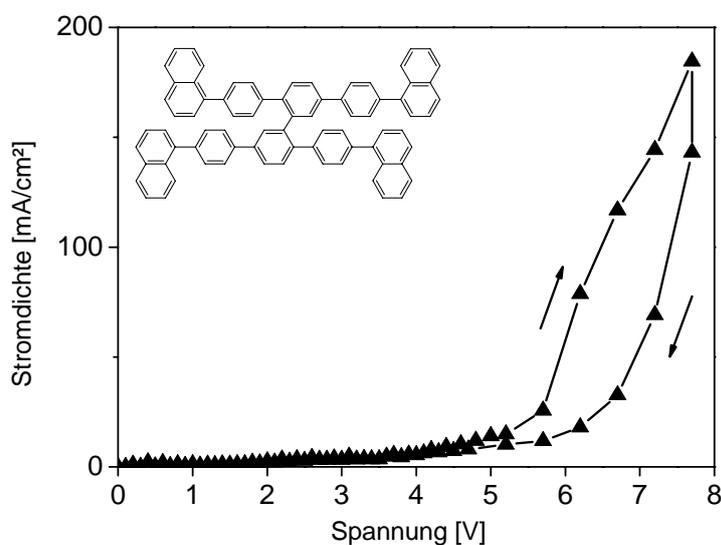


Bild 5-16: Stromdichte-Spannungskurve von **66**, gemessen an einem Film mit einer Schichtdicke von 80 nm

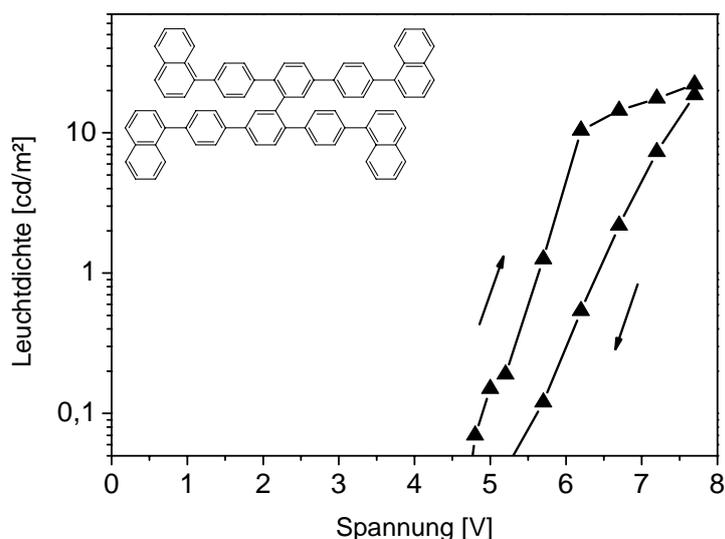


Bild 5-17: Leuchtdichte Spannungskurve von **66**, gemessen an einem Film mit einer Schichtdicke von 80 nm

In Bild 5-16 und Bild 5-17 sind die Kennlinien der Stromdichte bzw. der Leuchtdichte von **66** gezeigt. Die hohe Stromdichte von 185 mA/cm^2 (Bild 5-16) deutet auf die Anwesenheit von Leckströmen hin, die die Rekombination von Elektronen und Löchern unter Aussendung von Strahlung verringern. Diese Annahme wird zusätzlich durch die geringe Leuchtdichte von 22 cd/m^2 (Bild 5-17) gestärkt, die zu sehr schlechten Effizienzen der Elektrolumineszenz führt. In Bild 5-18 ist das Elektrolumineszenzspektrum von **66** dargestellt.

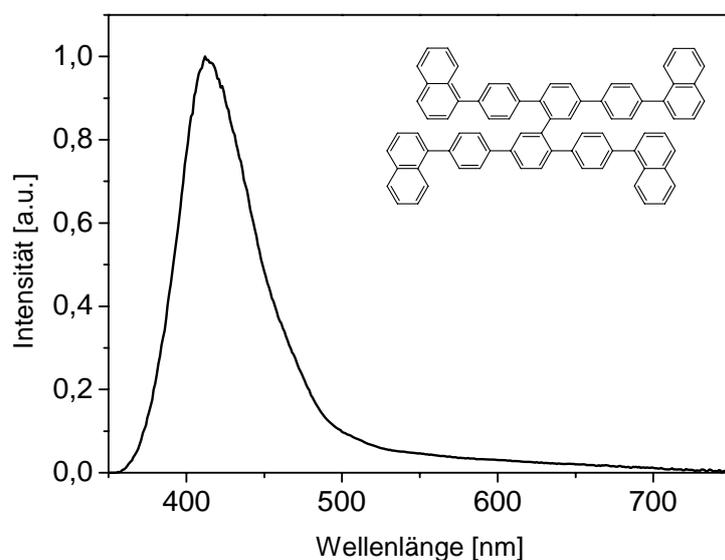


Bild 5-18: Normiertes Elektrolumineszenzspektrum von **66**

5. Kreuzförmige Oligophenylen-Dimere

Um die Leckströme der LED zu verringern, wurden Filme mit größeren Schichtdicken hergestellt. Hierzu wurde die Konzentration der Stammlösungen von 15 g/l auf 20 g/l erhöht. Die ellipsometrischen Messungen ergaben nur eine Schichtdicke von 100 nm. Die gemessene Stromdichte (Bild 5-19) ist nun trotz der höheren Schichtdicke mit 366 mA/cm^2 größer als bei geringeren Schichtdicken. Dies deutet auf eine Ausbildung von hochleitfähigen Kanälen in Form von Kristalliten hin.

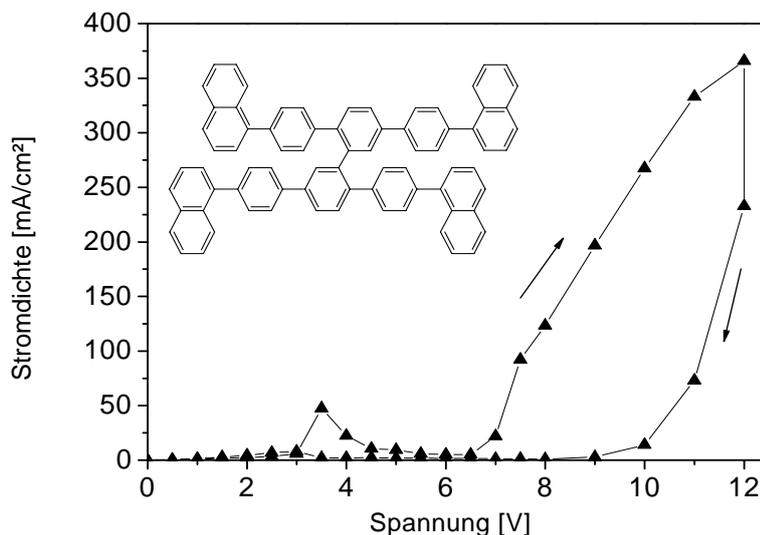


Bild 5-19: Stromdichte-Spannungskurve von **66**, gemessen an einem Film mit einer Schichtdicke von 100 nm

OLED-Bauteile aus den trifluormethyl-substituierten Oligophenylen-Dimer **62** zeigen bei einer Schichtdicke von 70 nm sehr geringe Stromdichten von 24 mA/cm^2 (Bild 5-20). Vermutlich zeigt 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (**62**) keinen balancierten Ladungsträgertransport. Der Strom im Bauelement steigt erst bei 20 V signifikant an.

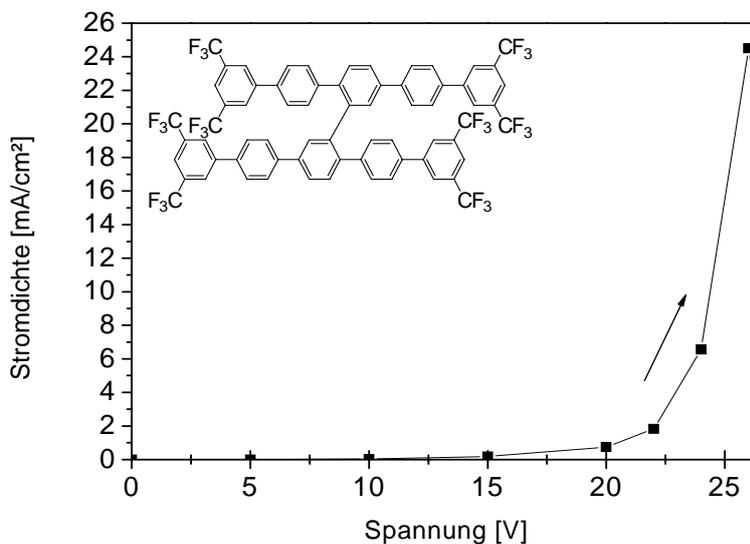


Bild 5-20: Stromdichte-Spannungskurve von **62**, gemessen an einem Film mit einer Schichtdicke von 70 nm

Die erzielten Leuchtdichten für **66** und für **62** sind jedoch allgemein gering. Nur die Leuchtdichte vom tetranaphtylsubstituierten Oligophenylen-Dimer **66** reichte zur Bestimmung der Farbkoordinaten nach CIE aus (0,20; 0,13). Die Elektrolumineszenzeffizienz betrug ca. 0,005 cd/A.

6 Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

Oligo- und Polytriphenylamine sind in der Literatur hinlänglich bekannt für Anwendungen als Lochtransportmaterialien in Organischen Lichtemittierenden Dioden (OLED)^[47], von denen einige Beispiele in der Einleitung schon beschrieben wurden. In dieser Arbeit war es das Ziel, neuartige kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine für potentielle Lochtransportanwendungen zu synthetisieren.

6.1 Kreuzförmige Oligotriphenylamin-Dimere

Für die Synthesen der kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimere **69** und **70** wurden Di(*para*-tolyl)amin und Di(*para*-*tert*-butylphenyl)amin mit Ethylmagnesiumbromid metalliert

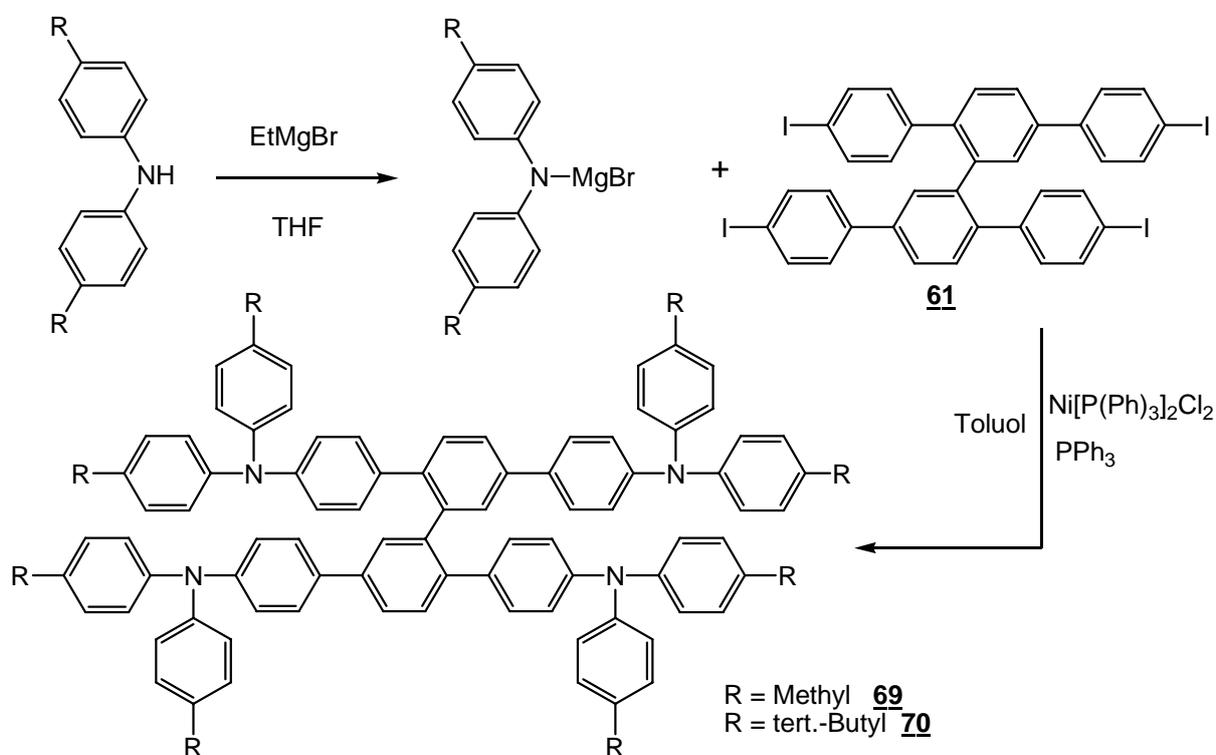


Bild 6-1: Synthese von 2,2',5,5'-Tetra(4-N,N-(ditolylamino)phenyl)biphenyl (**69**) und 2,2',5,5'-Tetra(4-N,N-(4-*tert*.butylphenyl)-aminophenyl)biphenyl (**70**)

und mit 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (**61**) in einer Kumada-Reaktion mit $\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$ als Katalysator zum kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimer umgesetzt (Bild 6-1). Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurden über Kieselgel zuerst mit einem Gemisch (Hexan/Toluol 3:1) danach mit (Toluol/Hexan 1:1) die niedermolekularen Nebenprodukte abgetrennt. **69** wurde mit einer 34%igen- und **70** mit einer 21%igen Ausbeute erhalten.

Die Protonensignale der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum von **69** sind Singulets bei $\delta = 2,28$ und $2,23$ ppm. Durch Integration der Signale der aliphatischen Methylprotonen und der aromatischen Protonen des kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimers wird das erwartete Intensitätsverhältnis von 24 : 54 erhalten. Im ^{13}C -NMR Spektren findet man die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome der Methylgruppen bei $\delta = 21,0$ und $20,9$ ppm. Aus dem Vergleich des ^{13}C -DEPT-NMR- und des ^{13}C -NMR-Spektrums werden die Ypso-Kohlenstoffatome bei $\delta = 147,9, 146,8, 145,6, 145,5, 140,6, 139,3, 139,0, 134,7, 133,7, 132,7$ und $132,3$ ppm gefunden.

Im Falle von **70** erscheinen die Signale der aliphatischen Methylprotonen der tert.-Butylgruppen als Singulett bei $\delta = 1,28$ und $1,24$ ppm. Aus der Integration der aliphatischen und aromatischen Protonen von **70** wird das erwartete Integrationsverhältnis von 72 : 54 gefunden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das aliphatische Methylkohlenstoffsignal der tert.-Butylgruppe bei $\delta = 31,7$ ppm zu finden. Aus dem Vergleich des ^{13}C -DEPT-NMR- und des ^{13}C -NMR-Spektrums werden die 19 Ypso-Kohlenstoffatome bei $169,0, 168,4, 161,4, 157,9, 152,6, 150,9, 149,1, 148,0, 147,4, 146,6, 146,1, 145,6, 145,3, 145,2, 140,7, 139,3, 139,1, 135,0$ und $133,8$ ppm ermittelt. Im FD-Massenspektrum wird der Molekülpeak M^+ bei $m/z = 1576,0$ beobachtet.

Zur weiteren Charakterisierung und bessere Zuordnung der ^1H -Protonen des kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimers **70** wurden zusätzlich zu den eindimensionalen ^1H -NMR-Spektren sowohl 2-dimensionale ^1H - ^1H -COSY-SR- und LR (Bild 6-3 und Bild 6-4) als auch ROESY-Spektren aufgenommen. Durch Vergleich der der Longe-Range- und Short-Range-Spektren wird die in Bild 6-2 aufgezeigte Zuordnung der Protonen vorgeschlagen.

6. Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

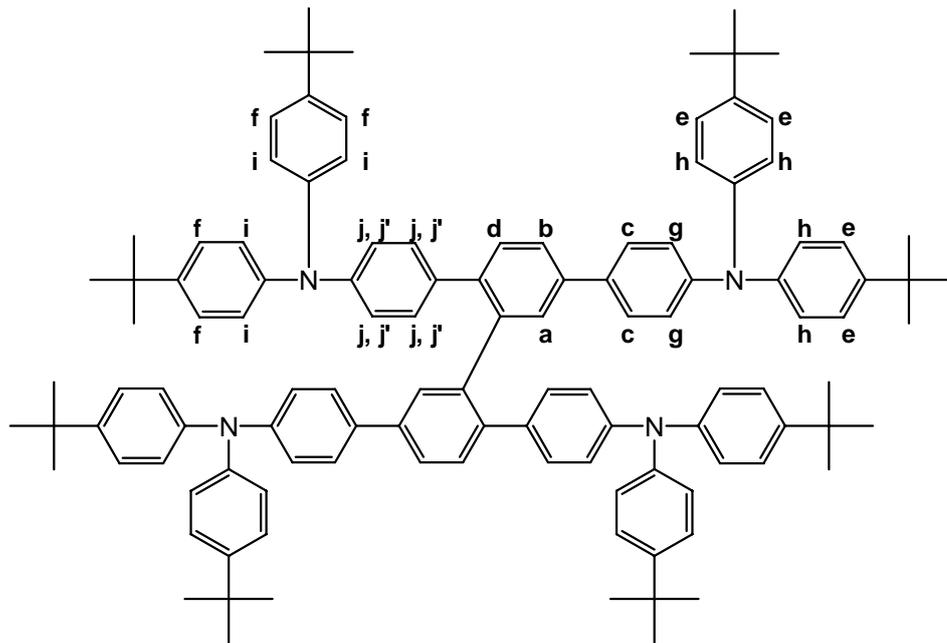


Bild 6-2: Zuordnung der aromatischen Protonen aus den ^1H - ^1H -COSY-SR- und LR-Spektren von **70**

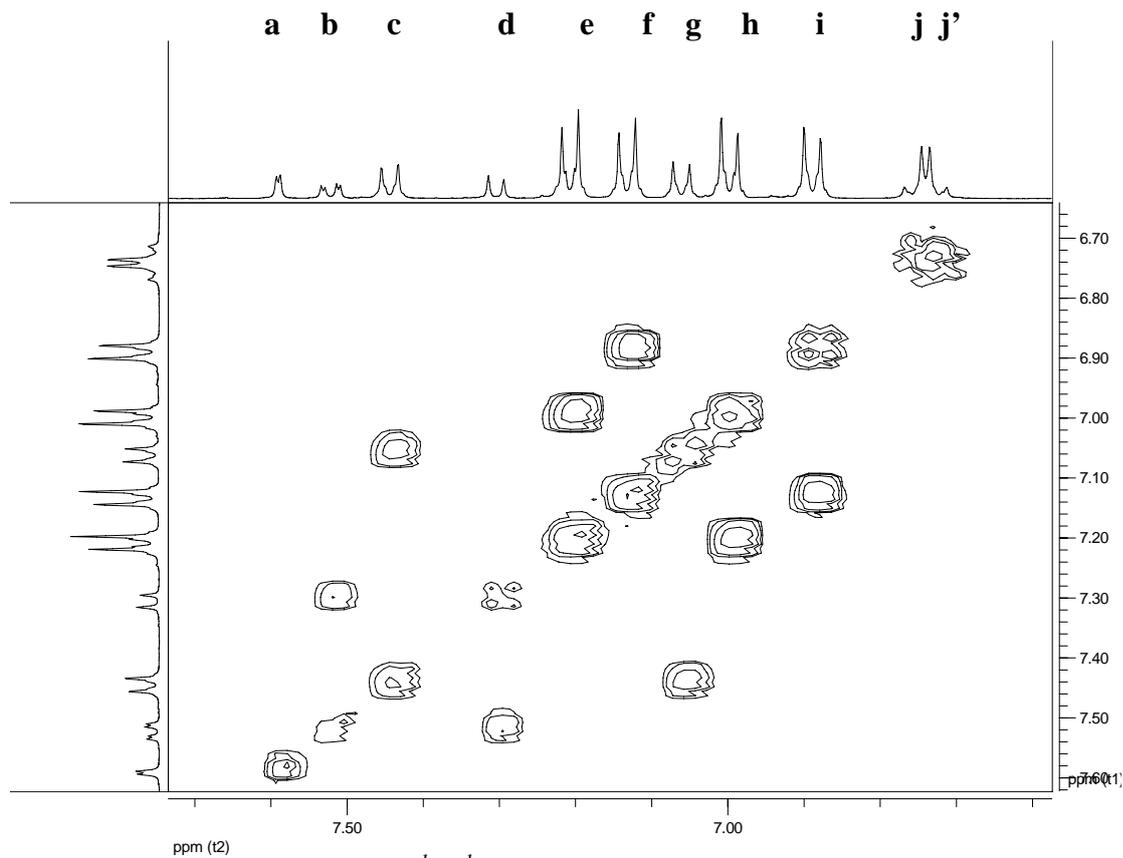


Bild 6-3: ^1H - ^1H -COSY-Short-Range Spektrum von **70**

6. Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

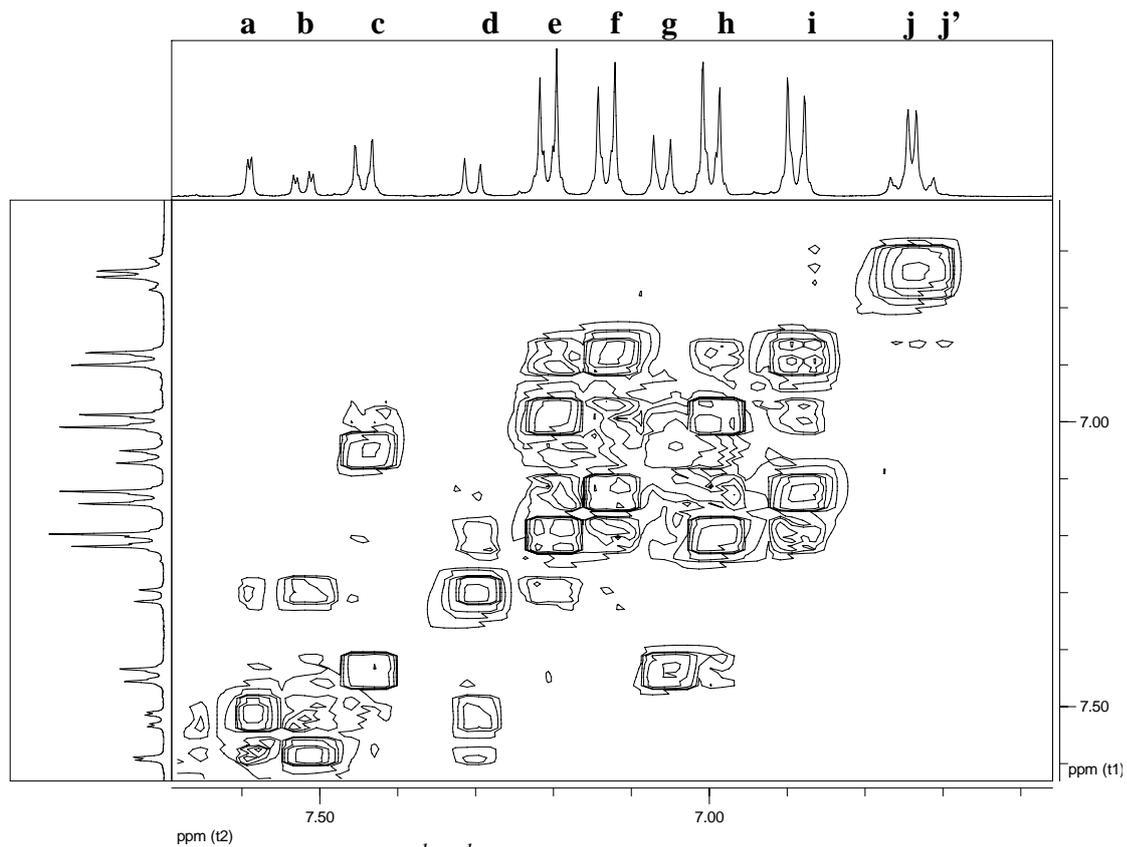


Bild 6-4: ^1H - ^1H -COSY-Long-Range Spektrum von **70**

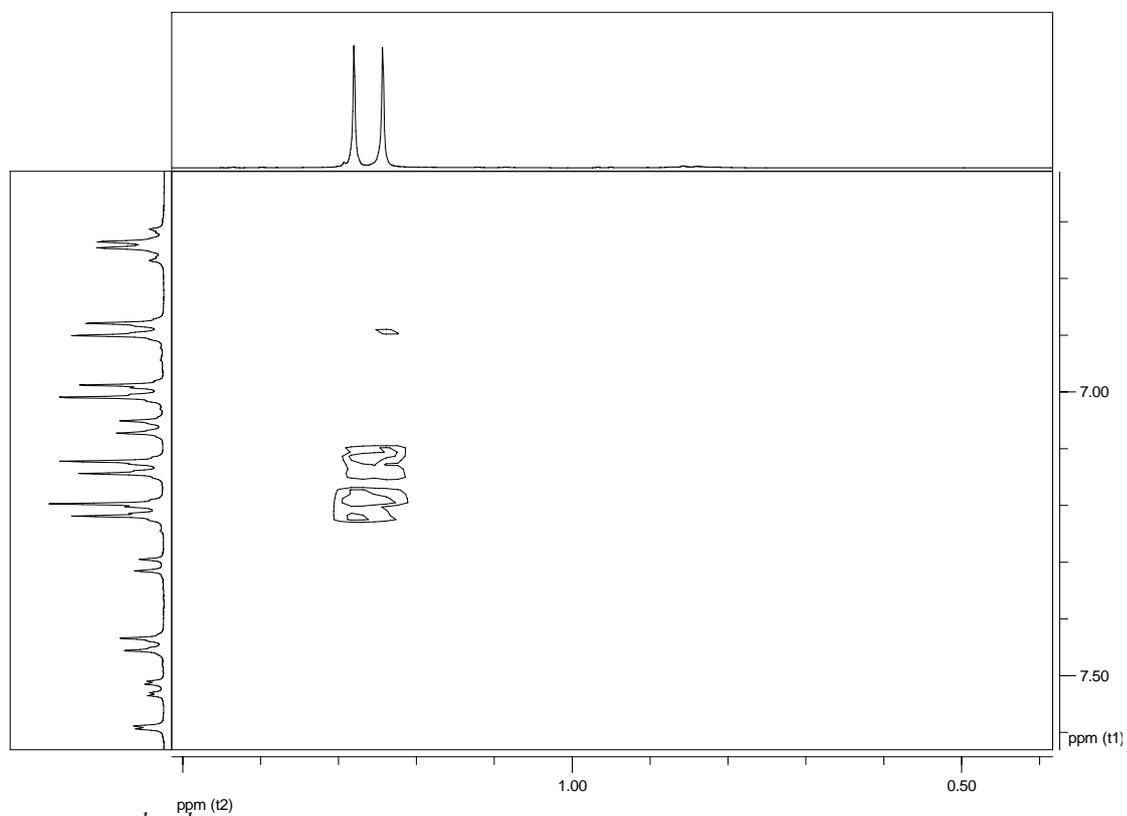


Bild 6-5: ^1H - ^1H -COSY-Long-Range Kopplung der aromatischen und aliphatischen Protonen von **70**

6. Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

Die chemische Verschiebung der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum ist in Bild 6-6 dargestellt. Die Protonen **e** und **f** wurden dabei aus der Fernkopplung der aliphatischen Protonen der Methylgruppen des tert.-Butylrestes bestimmt (Bild 6-5). Durch weitere Analyse des zweidimensionalen SR-COSY-Spektrums wurden die jeweiligen Nachbarprotonen zu **e** und **f**, die Protonen **i** und **h** ermittelt (Bild 6-3). Die Positionen von Proton **a** wurde aus dem SR-Spektrum in Bild 6-3, wo es wie erwartet keine Nahkopplung mit einem anderen Proton eingeht, sowie durch Zuhilfenahme der Intensitäten der integrierten Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum ermittelt. Im LR-COSY-NMR Spektrum koppelt das Proton **a** wie erwartet mit den nächstgelegenen Protonen **b**, **c** und **d**. Die Unterscheidung der am gleichen Phenylring befindlichen Protonen **b** und **d** von den Protonen **c** des Nachbarphenylrings wurde durch die Nahkopplung von **b** und **d** im SR-Spektrum und durch die Integration der Signale der einzelnen Protonen herausgefunden. Die Protonen **c** zeigen ihrerseits eine Nahkopplung mit den Nachbarprotonen **g** im SR-Spektrum (Bild 6-3). Im LR-Spektrum wurde eine Fernkopplung der Protonen **g** und **h** und der Protonen **i** und **j** gefunden. Einzig die Unterscheidung der Protonen **j** und **j'** ist aus den Spektren nicht eindeutig ableitbar.

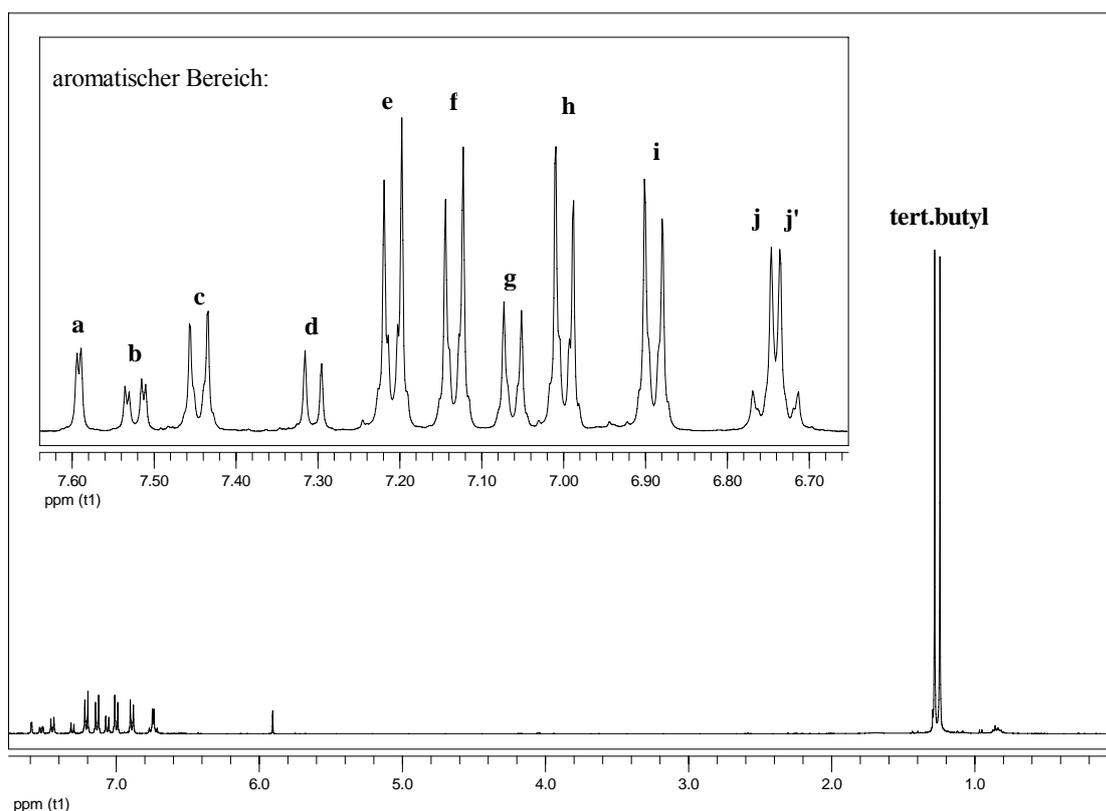


Bild 6-6: Chemische Verschiebung der Protonensignale von **70** und deren Zuordnungen

In der Tabelle 6-1 sind die Chemischen Verschiebungen der Protonensignale mit der jeweiligen Protonenanzahl und Kopplungskonstanten aufgezeigt.

6. Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

¹ H-NMR (400 MHz) [ppm]			
Aromatische Protonen		Aliphatische Protonen	
a	7,59 (d, 2H, J = 1,9 Hz)	tert.-Butyl	1,28 (s, 36H)
b	7,52 (dd, 2H, J = 1,9 Hz, J = 8,1 Hz)		1,24 (s, 36H)
c	7,45 (d, 4H, J = 8,7 Hz)		
d	7,31 (d, 2H, J = 8,1 Hz)		
e	7,21 (d, 8H, J = 8,6 Hz)		
f	7,13 (d, 8H, J = 8,7 Hz)		
g	7,06 (d, 4H, J = 8,6 Hz)		
h	7,00 (d, 8H, J = 8,6 Hz)		
i	6,89 (d, 8H, J = 8,7 Hz)		
j	6,76 (d, 4H, J = 9,0 Hz)		
j'	6,72 (d, 4H, J = 8,9 Hz)		

Tabelle 6-1: Tabelle der chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen von **70**

Weiterhin wurde auch ein längerkettiges, kreuzförmiges Oligotriphenylamin-Dimer synthetisiert. Dazu wurde eine andere Route als zur Synthese von 2,2',5,5'-Tetra(4-(N,N-di-tolylamino)-biphenyl)-1,1'-biphenyl (**74**) gewählt. Für die Darstellung von **74** wurde von 2,5-Bis(4-(N,N-di-tolylamino)-biphenyl)-1-chlorbenzol (**73**) ausgegangen (Bild 6-7).

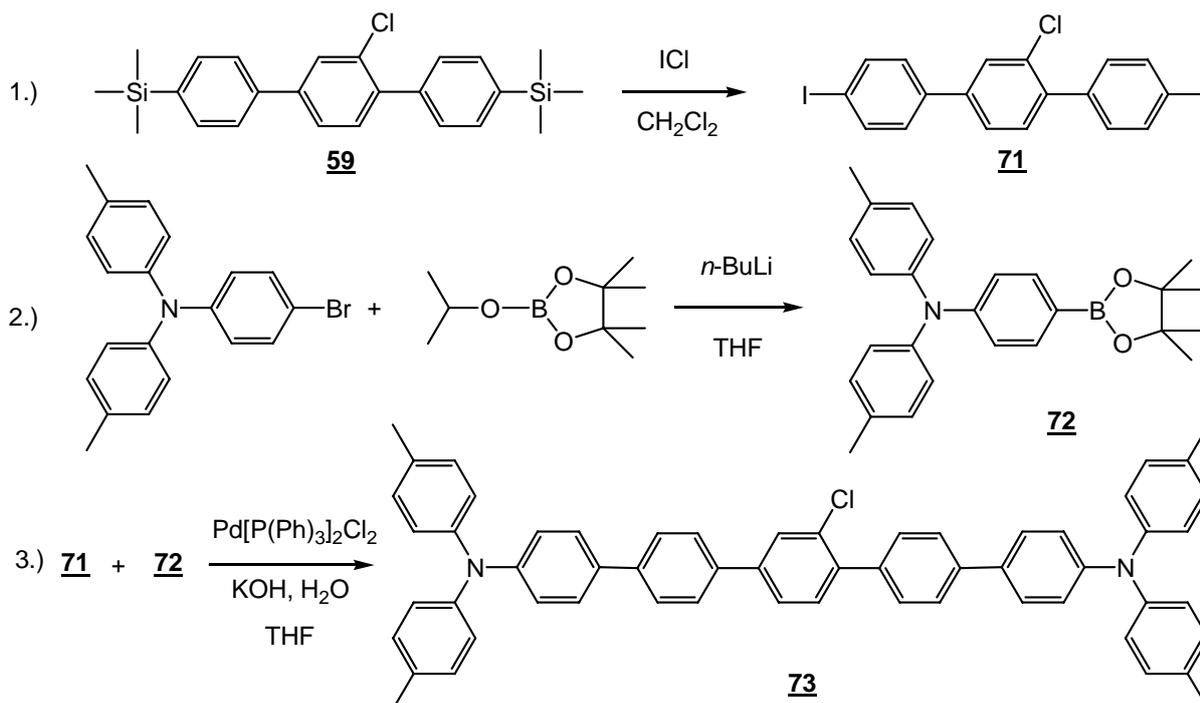


Bild 6-7: Synthese des 2,5-Bis(4-(N,N-di-tolylamino)-biphenyl)-1-chlorbenzol (**73**)

Dazu wurde ausgehend von dem in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Molekül 2'-Chlor-(4,4''-bis(trimethylsilyl)-terphenyl) **59** zunächst durch Iodierung das 2'-Chlor(4,4''-diiod-1,1':4',1''-terphenyl) (**71**) hergestellt. Nach dem Abbruch der Reaktion wurde das erhaltene Rohprodukt aus *n*-Heptan umkristallisiert und mit einer 89%igen Ausbeute erhalten. Im ¹H-NMR Spektrum zeigt das Proton an Position 6' ein Dublett bei $\delta = 7,60$ ppm. Durch die Integration dieses Signals und den Vergleich mit den Intensitäten der Signale der übrigen aromatischen Protonen, kann die erwartete Gesamtprotonenzahl von 11 ermittelt werden. Aus dem Vergleich des ¹³C-DEPT-NMR- und des ¹³C-NMR-Spektrums können die 7 Ypso-Kohlenstoffatome von **71** bei $\delta = 141,0, 138,9, 138,6, 138,5, 133,0, 94,4$ und $94,2$ ppm ermittelt werden. Dabei können die beiden aufgrund des -I-Effekts der Iodatome hochfeldverschobenen Signale bei $94,4$ und $94,2$ ppm den direkt an die Iodatome gebundenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Das Ypso-Kohlenstoffatom, das mit dem Chlor verbunden ist wird im ¹³C-NMR-Spektrum bei $133,0$ ppm beobachtet.

Anschließend wurde der Boronester (4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)-4',4''-dimethyltriphenylamin (**72**) aus kommerziell erhältlichem 4-Brom-4',4''-dimethyltriphenylamin hergestellt. Dabei wurde nach der Lithiierung bei -78°C 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan hinzugegeben und anschließend bei Raumtemperatur über 24 h gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt aus Ethanol umkristallisiert und mit einer Ausbeute von 82% erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die aliphatischen Signale der 6 Methylprotonen an den beiden Phenylringen bei $\delta = 2,26$ ppm und die 12 Protonen der Pinakolgruppe bei $\delta = 1,25$ ppm als Singulett zu finden. Durch Integration der Signale der aromatischen- und aliphatischen Protonen der jeweiligen Methylprotonengruppen ist das erwartete Integrationsverhältnis 12 : 6: 12 nachweisbar. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist die zu erwartende Zahl nicht äquivalenter Kohlenstoffatome zu sehen.

Im letzten Schritt wurde über die Suzuki-Kupplung von **71** und **72** 2,5-Bis(4-(N,N-ditolylamino)biphenyl)-1-chlorbenzol (**73**) hergestellt. Dabei wurden 2,3 Äquivalente Boronesterbindung **72** mit 1 Äquivalent **71** in THF umgesetzt. Nach dem Abbruch der Reaktion wurde das braune Öl chromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt und anschließend umkristallisiert. Man erhält **73** als weiße Kristalle mit einer Ausbeute von 92%. Die 12 Methylprotonen zeigen im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 2,27$ ppm. Aus dem Vergleich der Intensitäten der integrierten Methylprotonen und der aromatischen Protonen wird das zu erwartete Intensitätsverhältnis von 12 : 35 gefunden. Die beiden

hochfeldverschobenen Signale der Kohlenstoffatome von **71** bei $\delta = 94,4$ und $94,2$ ppm, die mit dem Iodatome direkt verknüpft sind, sind wie erwartet im ^{13}C -NMR-Spektrum von **73** nicht mehr vorhanden. Die Methylkohlenstoffatome sind bei $\delta = 29,9$ und $21,0$ ppm zu finden.

Aus diesem Monomer **73** konnte nun über eine Homokupplungsreaktion nach der Yamamoto-Methode das kreuzförmige Oligotriphenylamin-Dimer 2,2',5,5'-Tetra(4-(N,N-ditolylamino)biphenyl)-1,1'-biphenyl (**74**) synthetisiert werden (Bild 6-8). Dazu wurde das in trockenem THF gelöste **73** zu einer mit Nickelcyclooctadien/Bipyridin-Mischung langsam zugegeben. Schließlich wurde Cyclooctadien hinzugegeben und bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 48 h gerührt.

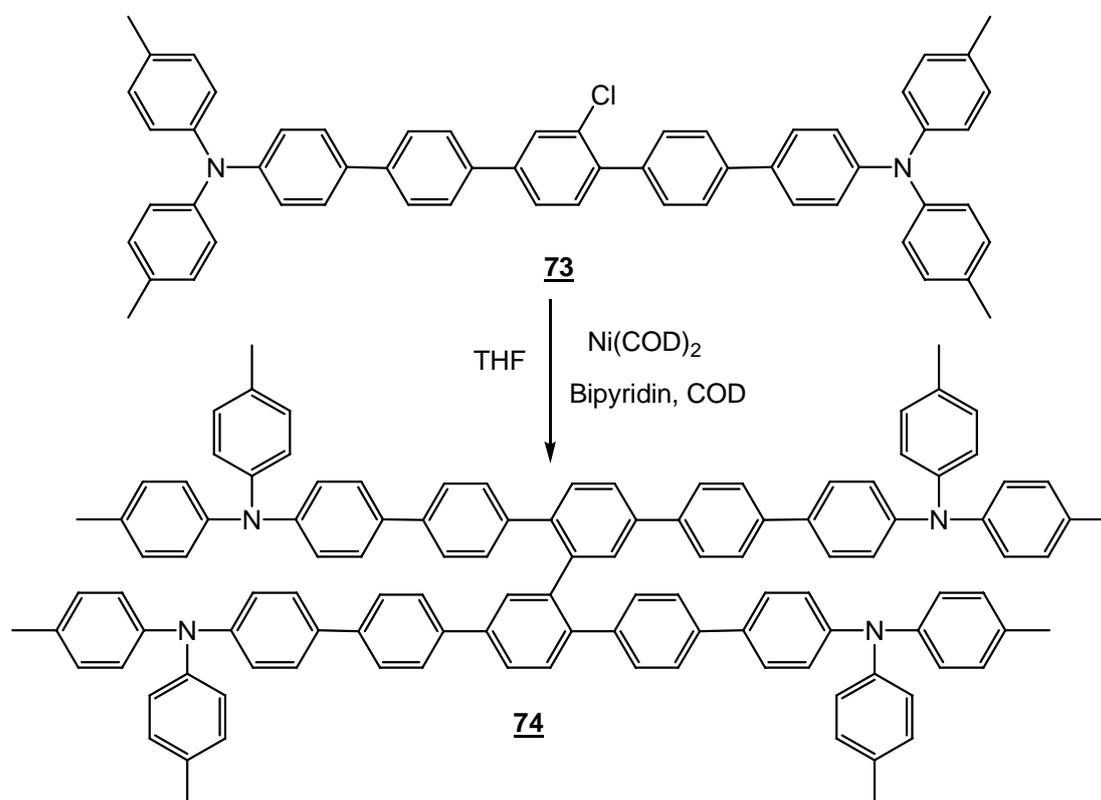


Bild 6-8: Synthese von 2,2',5,5'-Tetra(4-(N,N-ditolylamino)biphenyl)-1,1'-biphenyl (**74**)

Nach der Reaktion wurde mit Chloroform verdünnt und mit Wasser, gesättigter EDTA- und Natriumchloridlösung gewaschen. Nach der Trocknung und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch von 4 : 6 Toluol/Hexan aufgereinigt und **74** mit einer 30%igen Ausbeute als gelber Feststoff erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man die Signale der 24 Methyl-Protonen bei

$\delta = 2,31$ ppm und $2,29$ ppm jeweils als Singulett. Der Vergleich der integrierten Intensitäten der aromatischen und der Methyl-Protonen liefert das erwartete Verhältnis von $70 : 24$. Die beiden an den $3,3'$ -Positionen auftretenden Protonen werden bei $\delta = 7,75$ ppm als Dublett gefunden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Methylsignale bei $\delta = 29,9$ und $21,0$ ppm ermittelt. In der FD-Massenspektrum erhält man das zu erwartete Signal für das kreuzförmige Oligotriphenylamin-Dimer **74** bei $m/z = 1543,0$ (M^+).

6.2 Sternförmige Oligotriphenylamine

In diesem Kapitel wird schließlich die Synthese von sternförmigen Oligotriphenylaminen beschrieben, die ebenfalls für eine Anwendung als Lochtransportmaterialien in Frage kommen. Für die Synthesen von 1,2,4-Tris(4-N,N-di-tolylamino-phenyl)-benzol (**75**) und 1,2,4,5-Tetrakis(4-N,N-di-tolylamino-phenyl)-benzol (**76**) wurde die Suzuki-Kupplung von (4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxoborolano)-4',4''-dimethyltriphenylamin (**72**) (s. Kapitel 6.1) jeweils mit den kommerziell erhältlichen 1,2,5-Tribrombenzol und 1,2,4,5-Tetrabrombenzol durchgeführt (Bild 6-9). Dabei wurden die Edukte mit dem Boronester **72**, in 1,5-fachen Überschuss pro Substitutionsposition eingesetzt und Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid als Katalysator verwendet. Nach der Zugabe von THF und von entgastem Wasser wurden die Reaktionslösungen 24 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösungsmittel wurden nach der Aufarbeitung entfernt und das Rohprodukt jeweils säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch von Toluol/Hexan (3:7) aufgereinigt. In beiden Fällen wurden die Produkte aus Heptan umkristallisiert, wobei man für **75** eine 66%ige und für **76** eine 32%ige Ausbeute erhielt.

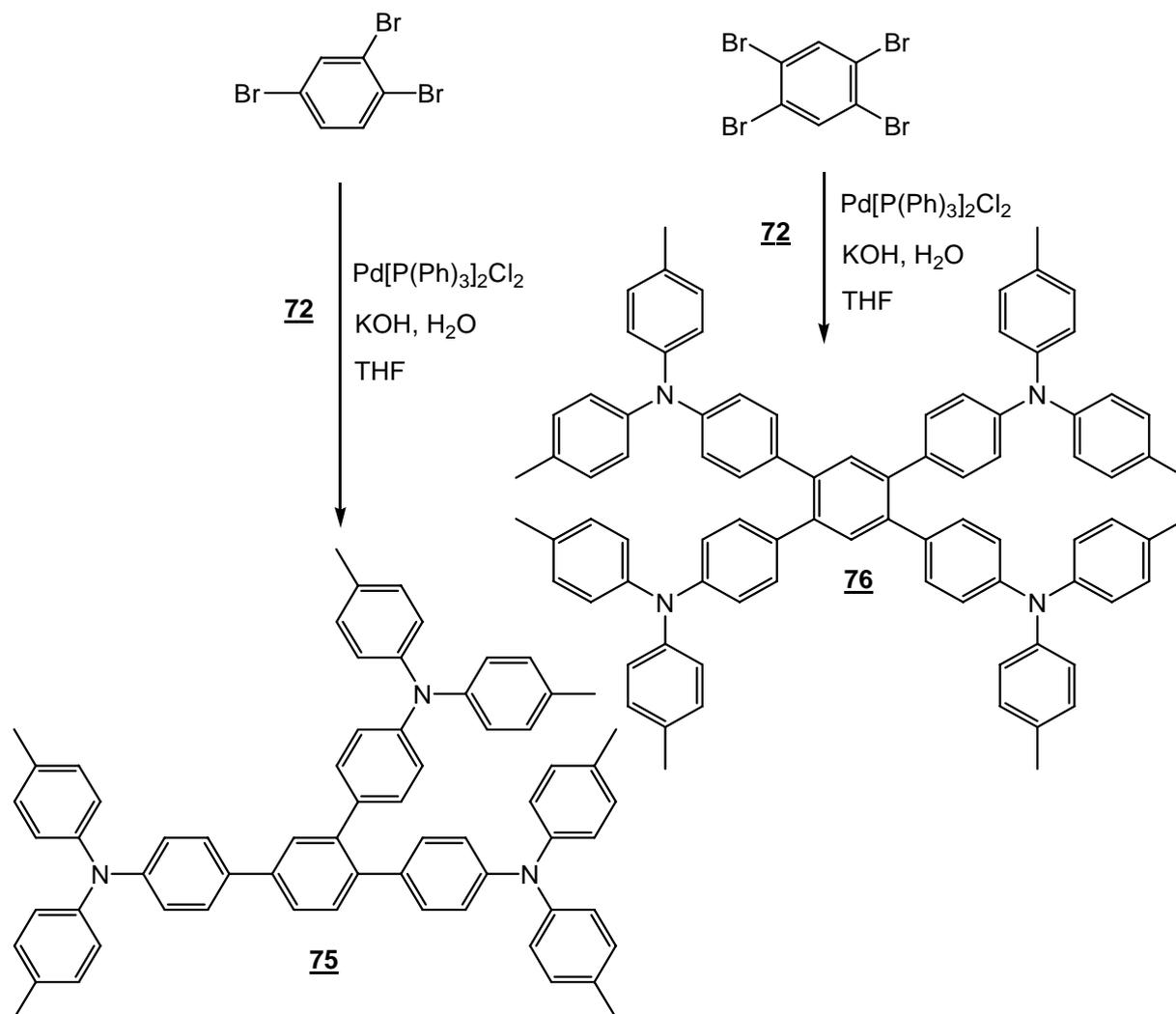


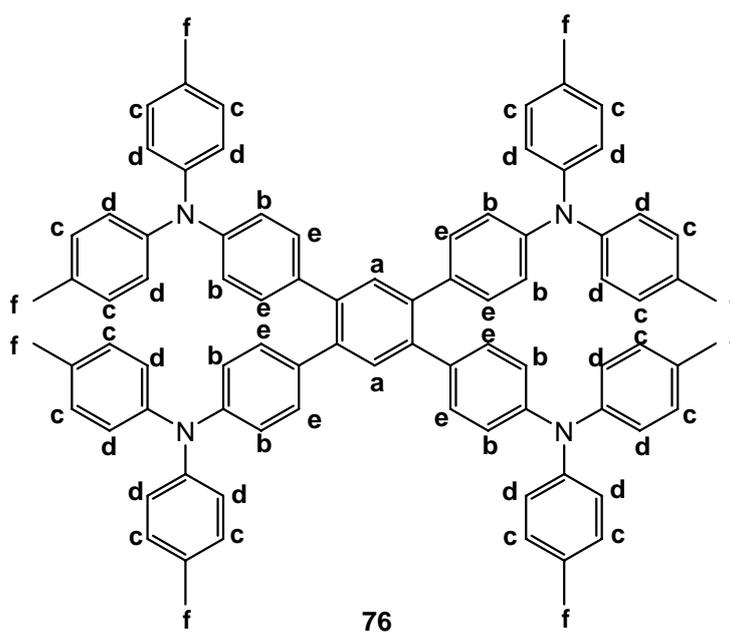
Bild 6-9: Synthese der sternförmigen Oligotriphenylamine **75** und **76**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **75** findet man die Signale der Methylprotonen als zwei Singulett, wobei jeweils 6 Methylprotonen bei $\delta = 2,29$ ppm und 12 Methylprotonen bei $\delta = 2,28$ ppm gefunden werden. Aus dem Intensitätsverhältnis der Methylprotonen zu den aromatischen Protonen kann das Protonenzahlverhältnis von 18 : 39 berechnet werden. Die Methylkohlenstoffatome zeigen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei $\delta = 21,0$ ppm. Das FD-Massenspektrum zeigt den erwarteten Molekülpeak bei $m/z = 892,2$ (M^+).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **76** ist das Signal der 24 Methylprotonen bei $\delta = 2,27$ ppm zu finden. Die beiden in para-Stellung zueinander stehenden aromatischen Protonen im zentralen Phenylring wurden bei $\delta = 7,42$ ppm als Singulett signal gefunden. Aus dem Vergleich der Intensitäten der Signale der Methyl- und der aromatischen Protonen kann das erwartete Verhältnis von 24 : 50 gefunden werden. Die Methylkohlenstoffatome sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 21,0$ ppm zu finden.

6. Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

Aus dem LR-COSY-NMR-Spektrum in Bild 6-13 kann aus der Fernkopplung der Methylprotonen zu den nächstgelegenen aromatischen Protonen **c** das Dublettsignal bei $\delta = 7,00$ ppm zugeordnet werden. Anschließend kann man die aromatischen Protonen **d** durch die Nahkopplung mit den aromatischen Protonen **c** aus dem SR-COSY-NMR Spektrum in Bild 6-11 dem Dublettsignal bei $\delta = 6,94$ ppm bestimmen. Im LR-COSY-NMR-Spektrum in Bild 6-12 erkennt man die Fernkopplung der Protonen **d** mit den nächstgelegenen Protonen **b**, deren Dublettsignal man bei $\delta = 7,05$ ppm erkennt. Durch die Nahkopplung der aromatischen Nachbarprotonen **b** und **e** im SR-COSY-NMR-Spektrum bei $\delta = 6,88$ ppm kann man das Dublettsignal bei $\delta = 6,88$ ppm den Protonen **e** zuweisen. Das Singulett bei $\delta = 7,42$ ppm ist somit den beiden Protonen **a** des zentralen Phenylrings zuzuordnen. Die Registrierung der Protonen kann mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse der integrierten Signale der Protonen und der jeweiligen Kopplungskonstanten, wie sie in Tabelle 6-2 aufgelistet werden, untermauert werden.



6. Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

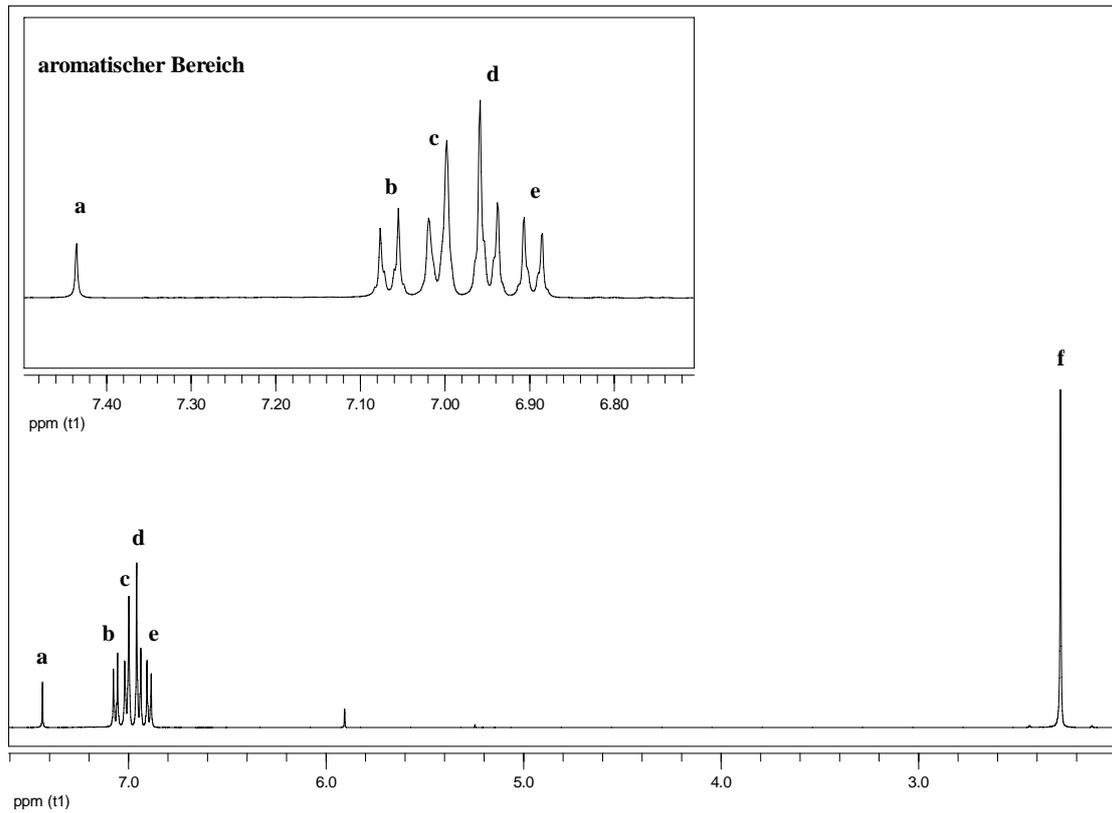


Bild 6-10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 76

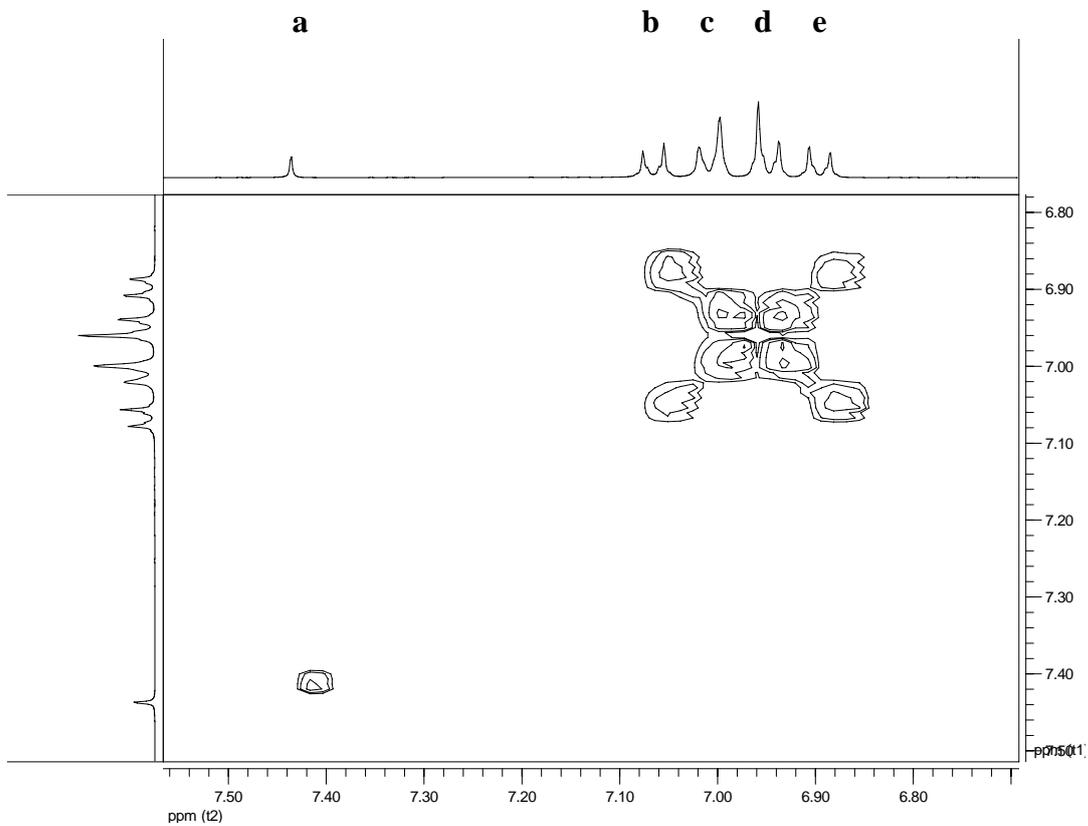


Bild 6-11: $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-Short-Range}$ -Spektrum von 76

6. Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

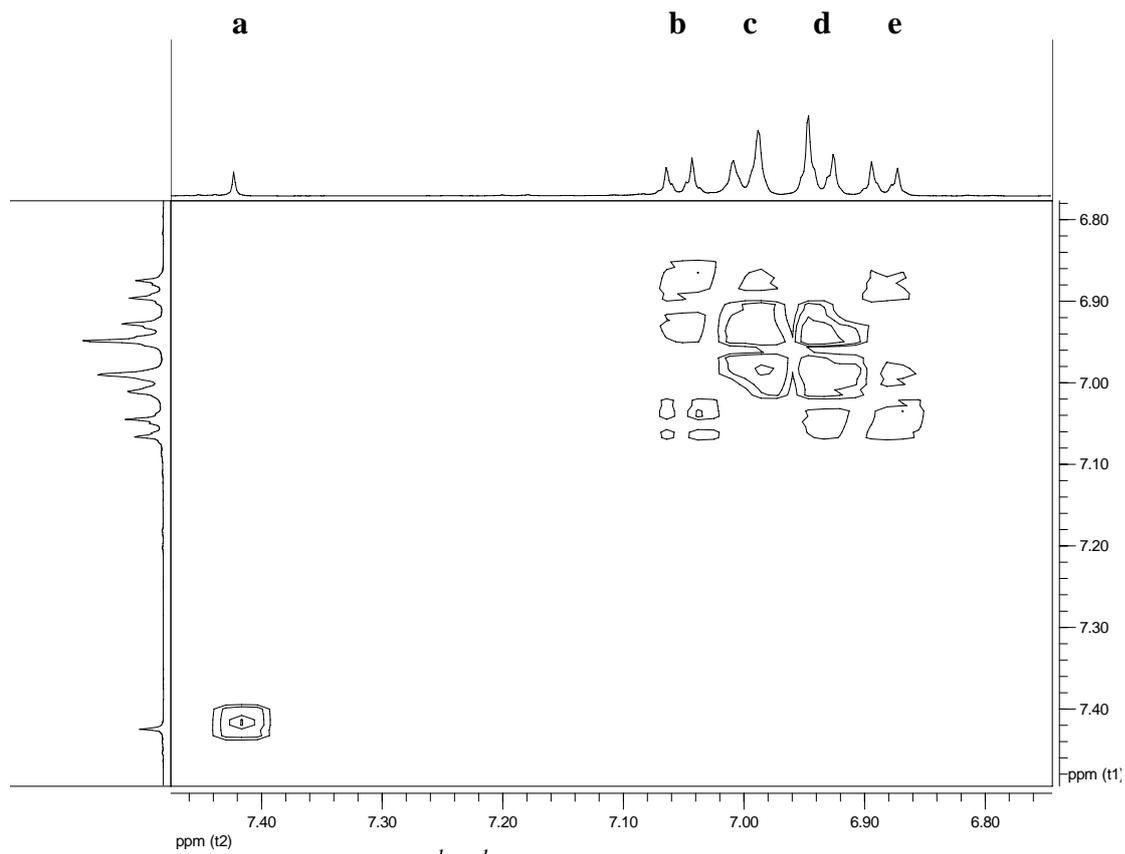


Bild 6-12: ^1H - ^1H -COSY-Long-Range-Spektrum von **76**

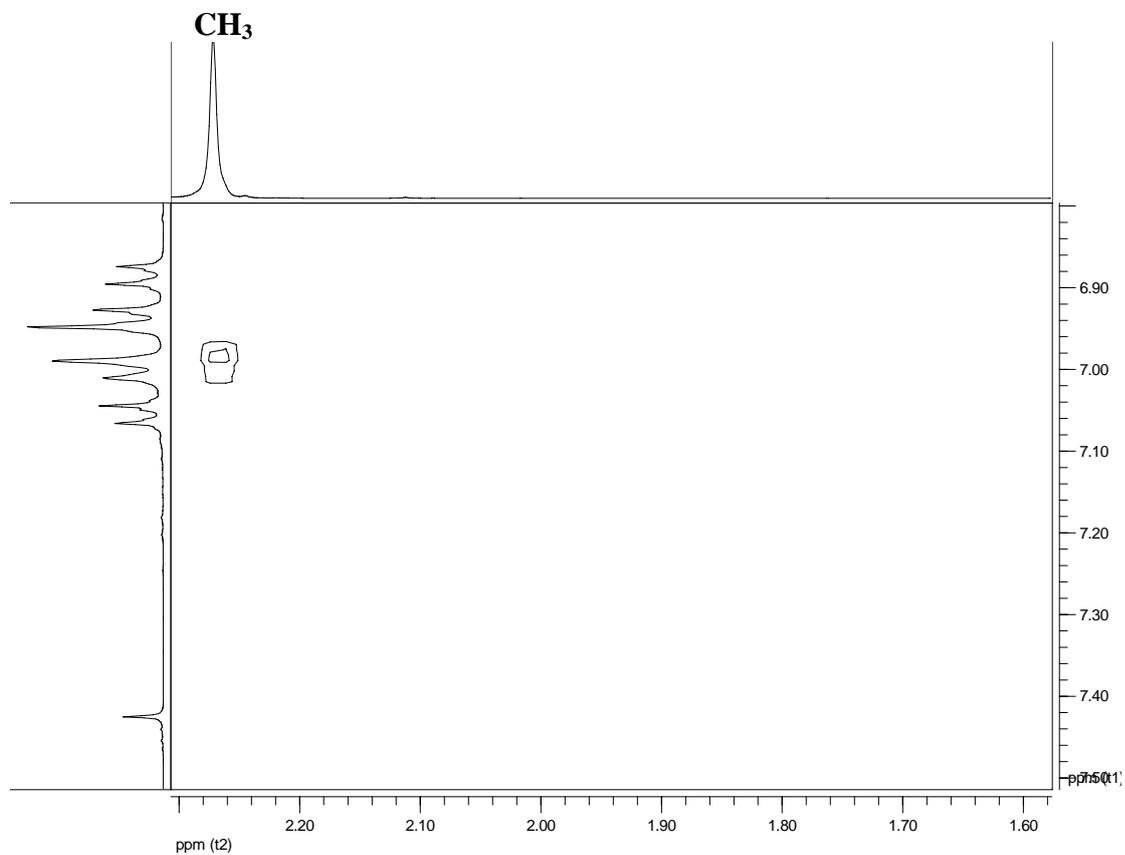


Bild 6-13: Long Range-Kopplung der Methylprotonen mit dem aromatischen Proton **c** in **76**

¹ H-NMR (400 MHz) [ppm]			
Aromatische Protonen		Aliphatische Protonen	
a	7,42 (s, 2H)	Methyl	2,27 (s, 24H)
b	7,05 (d, 8H, J = 8,6 Hz)		
c	7,00 (d, 16H, J = 8,4 Hz)		
d	6,94 (d, 16H, J = 8,4 Hz)		
e	6,88 (d, 8H, J = 8,6 Hz)		

Tabelle 6-2: Tabelle der chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen von **76**

Im FD-Massenspektrum wurde der erwartete Molekülpeak bei $m/z = 1162,7$ (M^+) gefunden.

6.3 Optische Eigenschaften

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften der kreuzförmigen und sternförmigen Oligotriphenylamine **70**, **73**, **74**, **75** und **76** beschrieben, welche wie in den vorangegangenen Kapiteln über UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen bestimmt wurden. Die Spektren von 2,2',5,5'-Tetra(4-N,N-(ditolylamino)phenyl)-biphenyl (**69**) wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt (Daten zu **69** siehe Tabelle 6-3).

In den Absorptionsspektren der beiden kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimere **70** und **74** (Bild 6-14) in verdünnter Chloroformlösung und im Film erkennt man jeweils zwei Maxima. Der längerwellige Absorptionspeak in Lösung bei 363 nm für **70** und bei 362 nm für **74** (siehe auch Tabelle 6-3) ist dabei der intensivere gegenüber den kürzerwelligeren Absorptionsmaxima für **70** und **74** bei 310 nm bzw. 299 nm. Die längerwelligeren Absorptionsbanden sind dem Oligophenylchromophor zuzuordnen. Das gleiche ist auch für die Absorptionsspektren der beiden kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimere im Film zu beobachten. Beim Übergang von Lösung zum Film erkennt man kaum eine Verschiebung der Absorption.

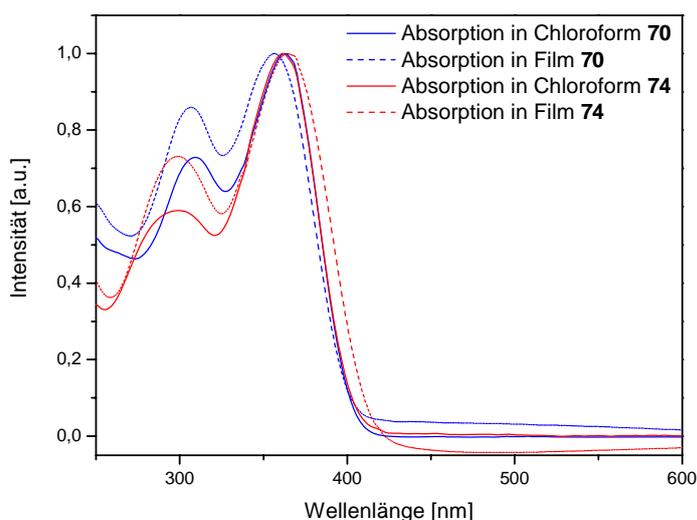


Bild 6-14: Absorptionsspektren der kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimere **70** und **74** in Chloroform und im Film

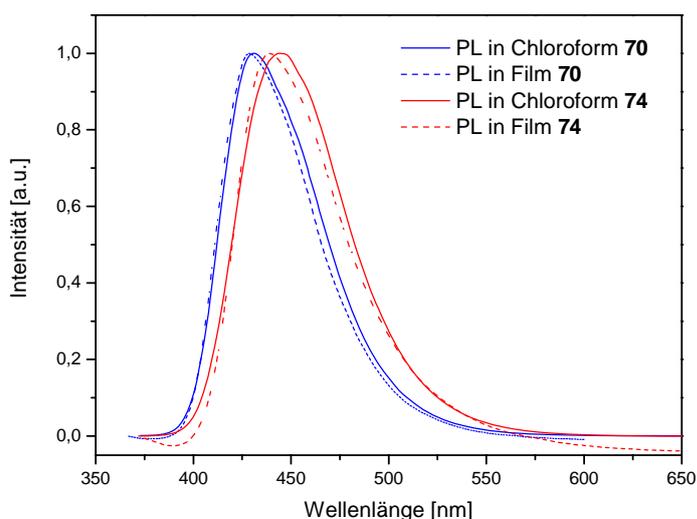


Bild 6-15: Photolumineszenzspektren der kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimere **70** und **74** in Chloroform und im Film ($\lambda_{exc.}(CHCl_3)$: **70** = 363 nm, **74** = 362 nm; $\lambda_{exc.}(Film)$: **70** = 357 nm, **74** = 365 nm)

In dem PL-Spektrum (Bild 6-15) erkennt man die zu erwartete Rotverschiebung für das längerkettige kreuzförmige Oligotriphenylamin-Dimer **74** im Lösungs- und Festkörperspektrum im Vergleich zu **70**, auch wenn die Rotverschiebung nur ca. 10 nm beträgt (siehe λ_{max} -Werte aus der Tabelle 6-3). In Bild 6-16 sind die Absorptionsspektren der sternförmigen Oligotriphenylamine **75** und **76** in Lösung und im Film dargestellt. Man erkennt wie bei den kreuzförmigen Oligotriphenylaminen jeweils zwei Absorptionsmaxima,

6. Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

welche in Lösung für **75** bei 312 und 348 nm und für **76** bei 314 und 341 nm liegen. Im Film sind die λ_{\max} -Werte für **75** bei 310 und 347 nm und für **76** bei 310 und 337 nm zu beobachten.

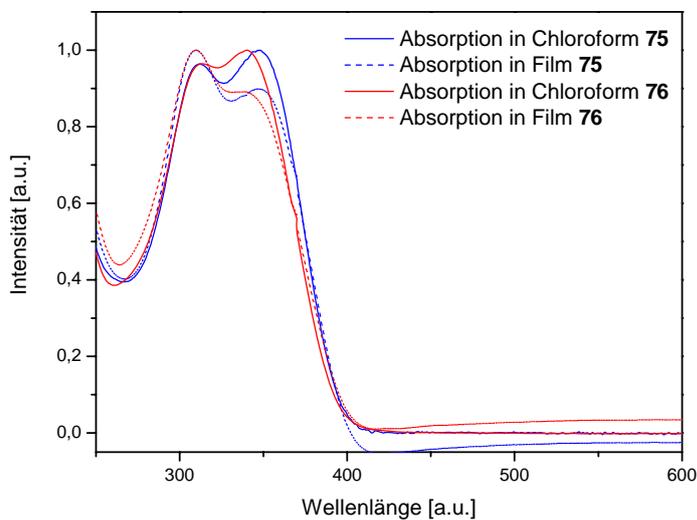


Bild 6-16: Absorptionsspektren der sternförmigen Oligotriphenylamine **75** und **76** in Chloroform und im Film

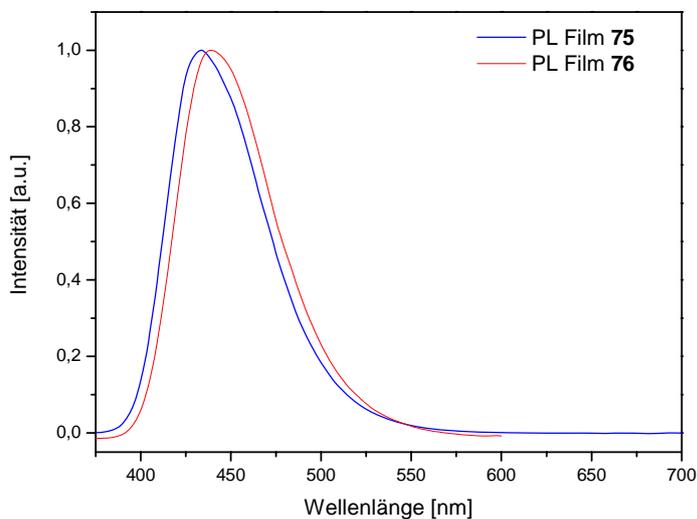


Bild 6-17: Photolumineszenzspektren der sternförmigen Oligotriphenylamine **75** und **76** im Film $\lambda_{exc.}(Film)$: **75** = 347 nm, **76** = 337 nm)

Oligotriphenylamine	Absorption in CHCl ₃ $\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	Absorption im Film $\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	Emission in CHCl ₃ $\lambda_{\max, \text{PL}}$ [nm]	Emission im Film $\lambda_{\max, \text{PL}}$ [nm]
69	306, 358	305,359	436	435
70	310, 363	307, 357	431	429
74	299, 362	299, 365	444	439
75	312, 348	310, 347	433	434
76	314, 341	310, 337	440	439
73	290, 360	299, 368	456	453

Tabelle 6-3: Kreuzförmige und sternförmige Oligotriphenylamine in Lösung und im Film.

6.4 Thermische Eigenschaften

Bei den DSC-Untersuchungen der kreuzförmigen und sternförmigen Oligotriphenylaminen **69**, **70**, **74**, **75** und **76** wurde aus der zweiten Heizkurve der DSC-Thermogramme mit Ausnahme von **76** jeweils nur ein Glasübergang ohne einen Schmelzpunkt beobachtet. Dabei beträgt die Glasübergangstemperatur T_g vom kreuzförmigen Oligomer **69** 116 °C, die von **70** jedoch 140 °C und ist somit relativ hoch, was für Materialien im OLED-Einsatz bevorzugt wird. Die Annahme, dass mit steigender Kettenlänge der kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimere die Glasübergangstemperaturen ansteigen, wird jedoch von **74** mit einer Glasübergangstemperatur von nur 113 °C widerlegt. Bei den beiden sternförmigen Oligotriphenylaminen wurde für das unsymmetrische Molekül **75** eine Glasübergangstemperatur T_g bei 119 °C gefunden, während für **76** nur ein Schmelzpeak bei 337 °C erscheint.

Oligotriphenyl- amin	Glasübergangstemperatur $T_g/^\circ\text{C}$	Schmelztemperatur $T_m/^\circ\text{C}$
69	116	–
70	140	–
74	113	–
75	119	–
76	–	337

Tabelle 6-3: Übergangstemperaturen der kreuzförmigen- und sternförmigen Oligotriphenylamine

6.5 Elektrochemische Eigenschaften

Die Ermittlung der Oxidations- und Reduktionspotentiale der kreuzförmigen und sternförmigen Oligotriphenylamine 2,2',5,5'-Tetra(4-N,N-(4-tert.butylphenyl)aminophenyl)-biphenyl (**70**), 2,2',5,5'-Tetra(4-N,N-di-tolylamino)biphenyl-1,1'-biphenyl (**74**), 1,2,4-Tris(4-N,N-di-tolylaminophenyl)-benzol (**75**) und 1,2,4,5-Tetrakis(4-N,N-di-tolylaminophenyl)-benzol (**76**) erfolgte in der Gruppe von Prof. Dr. K. Meerholz im Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln über die Cyclovoltammetrie.

Die Untersuchungen erfolgten nach den gleichen in Kapitel 4.5 beschriebenen Bedingungen. In der Tabelle 6-4 sind die aus den cyclovoltammetrischen Messungen ermittelten Oxidationspotentiale der Oligotriphenylamine aufgezeigt.

Oligotriphenylamine	$E^0_{1,ox}/[V]$	$E^0_{2,ox}/[V]$	$\Delta E^0_{ox(1,2)}$	$E_{HOMO}/[eV]$
70	0,33	0,4	0,07	-5,13
74	0,36	-	-	-5,16
75	0,33	0,41	0,08	-5,13
76	0,31	0,45	0,14	-5,19

Tabelle 6-4: Formale Oxidationspotentiale gegen $E^0_{FeCp_2/FeCp_2^+}$

Man erkennt bei der Betrachtung der beiden kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimere **70** und **74** einen geringfügigen Anstieg des ersten Oxidationspotentials von 0,03 V mit Erhöhung der Kettenlänge. Bei dem Vergleich der beiden sternförmigen Oligotriphenylamine erkennt man dagegen eine geringfügige Abnahme von 0,02 V des 1.Oxidationspotentials im Falle von **76**, evtl. bedingt durch eine erhöhte Stabilisierung des Kations. Dagegen hat dieses symmetrische, sternförmige Oligomer eine um 0,04 V höheres 2.Oxidationspotential als **75**. Die Energiewerte der HOMO-Orbitale von **70**, **74**, **75** und **76** berechnen sich aus deren Oxidationspotentialen und dem HOMO-Wert für das Ferrocen/Ferrocenium-Redox-System von 4,8 eV.^[37]

6.6 OLED-Untersuchungen

Das kreuzförmige 2,2',5,5'-Tetra(4-(N,N-ditolylamino)biphenyl)-1,1'-biphenyl (**74**) und das sternförmige 1,2,4-Tris(4-N,N-ditolylaminophenyl)-benzol (**75**) wurde in der Gruppe von

Prof. Dr. D. Neher an der Universität Potsdam auf deren Brauchbarkeit als Lochtransport- und Emitter-Materialien in OLEDs getestet. Die Präparation der Bauelemente erfolgte nach demselben Prinzip wie in Kapitel 5.4 beschrieben zu einem Einsicht-OLED.

6.6.1 Ergebnisse der LED-Messungen

Zunächst wurden von den Oligotriphenylaminen **74** und **75** Chloroform-Lösungen mit einer Konzentration von 15 g/l angesetzt. Die Schichtdicken der homogenen Filme der beiden Oligotriphenylamine betragen dabei für **74** 50 nm, was deutlich zu dünn für OLED-Untersuchungen war, und 80 nm für **75**. Mit beiden Verbindungen wurde ein funktionierendes OLED-Bauelement aufgebaut. Allerdings flossen bei beiden Materialien sehr hohe Ströme bei niedriger Leuchtdichte (Bild 6-18), was auf einen bevorzugten Lochtransport deutet (fehlende Ladungsträgerbalance).

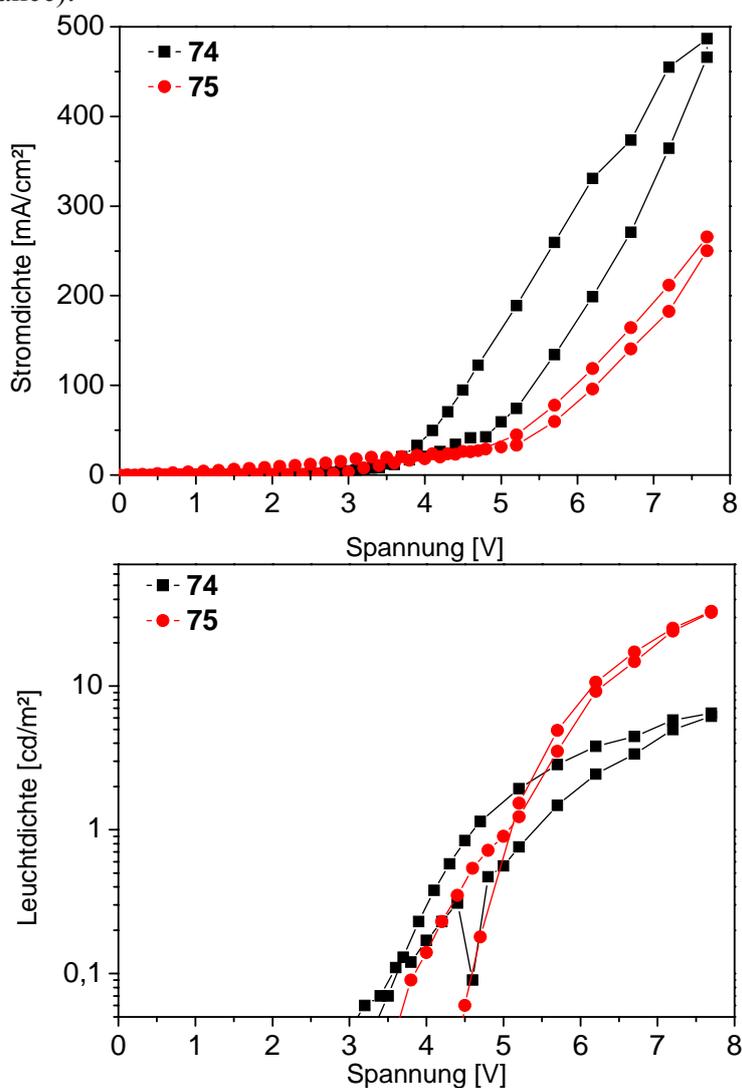
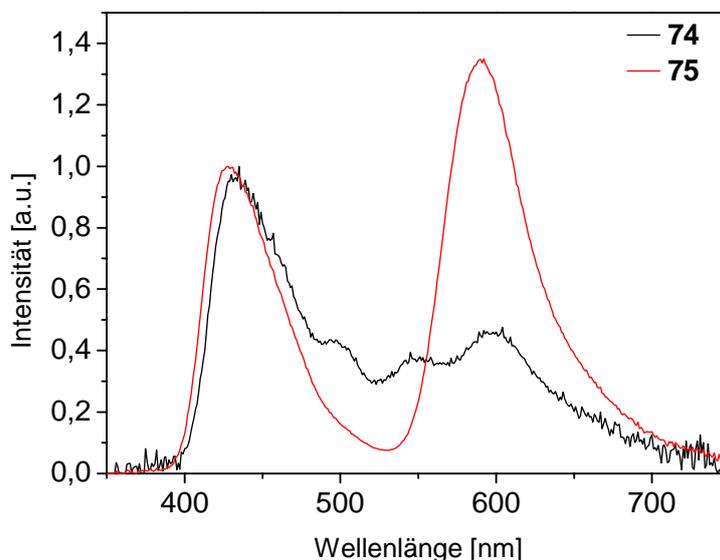


Bild 6-18: Stromdichte-Spannungskurven (oben) und Leuchtdichte-Spannungskurven (unten) von **74** und **75** bei einer Schichtdicke von 50 bzw. 80 nm

Trotz dieser unvorteilhaften Charakteristik (nur $0,1 \text{ cd/m}^2$) liegen die Einschaltspannungen der Oligotriphenylamine **74** und **75** mit 3 bzw. 4 V im Bereich der für blaue Emittoren zu erwartenden Werte.

In Bild 6-19 sind die Elektrolumineszenzspektren beider Materialien zu sehen. Man kann in beiden Fällen neben der primären Emission im Blauen, die auch in der Festkörperphotolumineszenz beobachtet wurde, noch eine zusätzliche zweite Emissionsbande im roten Spektralbereich beobachten. Diese zweite Emissionsbande führt zu einem „weißen“ bzw. „rosa“ Farbeindruck der Emission für **74** und **75**. Eine mögliche Ursache für die Ausbildung der roten Bande ist das Auftreten von Ketodefekten. Der Anstieg der Intensität der Bande während der Messung deutet auf eine Zunahme der Zahl dieser Defekte bzw. Ladungsträgerfallen während des Betriebs hin.



*Bild 6-19: Normierte Elektrolumineszenzspektren von **74** und **75***

Wie bei den kreuzförmigen Oligophenyl-Dimeren wurden auch hier in einem zweiten Versuch die Konzentrationen der Stammlösungen in Chloroform von **75** auf 20 g/l erhöht. Aufgrund des relativ dünnen Films im ersten Versuch für **74** wurde im zweiten Versuch dessen Konzentration der Stammlösung auf 25 g/l erhöht. Die resultierenden Schichtdicken waren für **74** jedoch diesmal mit 140 nm wesentlich höher als für **75**, das eine Schichtdicke von 110 nm aufwies. Im Fluoreszenzmikroskop wirkten beide Schichten homogen ohne jegliche Kristallisation.

6. Kreuzförmige- und sternförmige Oligotriphenylamine

Die gemessenen Stromdichten sind jedoch nach wie vor nicht zufriedenstellend (Bild 6-20). Während die relativ kleinen Ströme von 40 mA/cm^2 im Fall des kreuzförmigen **74** noch mit einer zu großen Schichtdicke des Materials erklärt werden können, sind die Ströme von **75** mit 253 mA/cm^2 weiterhin sehr hoch. Die erzielten Leuchtdichten (Bild 6-20) sind weiterhin gering mit 1 cd/m^2 für **74** und 40 cd/m^2 für **75**, wobei die starke Hysterese in Strom und Leuchtdichte auf eine mangelnde Stabilität der Schichten hinweist. Allein die Leuchtdichte des sternförmigen Oligotriphenylamins **75** hat dazu ausgereicht, die CIE-Farbkoordinaten des Materials zu bestimmen, deren Werte (0,55; 0,38) betragen. Die Lumineszenzeffizienz beträgt für **74** $0,005 \text{ cd/A}$ und für **75** $0,01 \text{ cd/A}$.

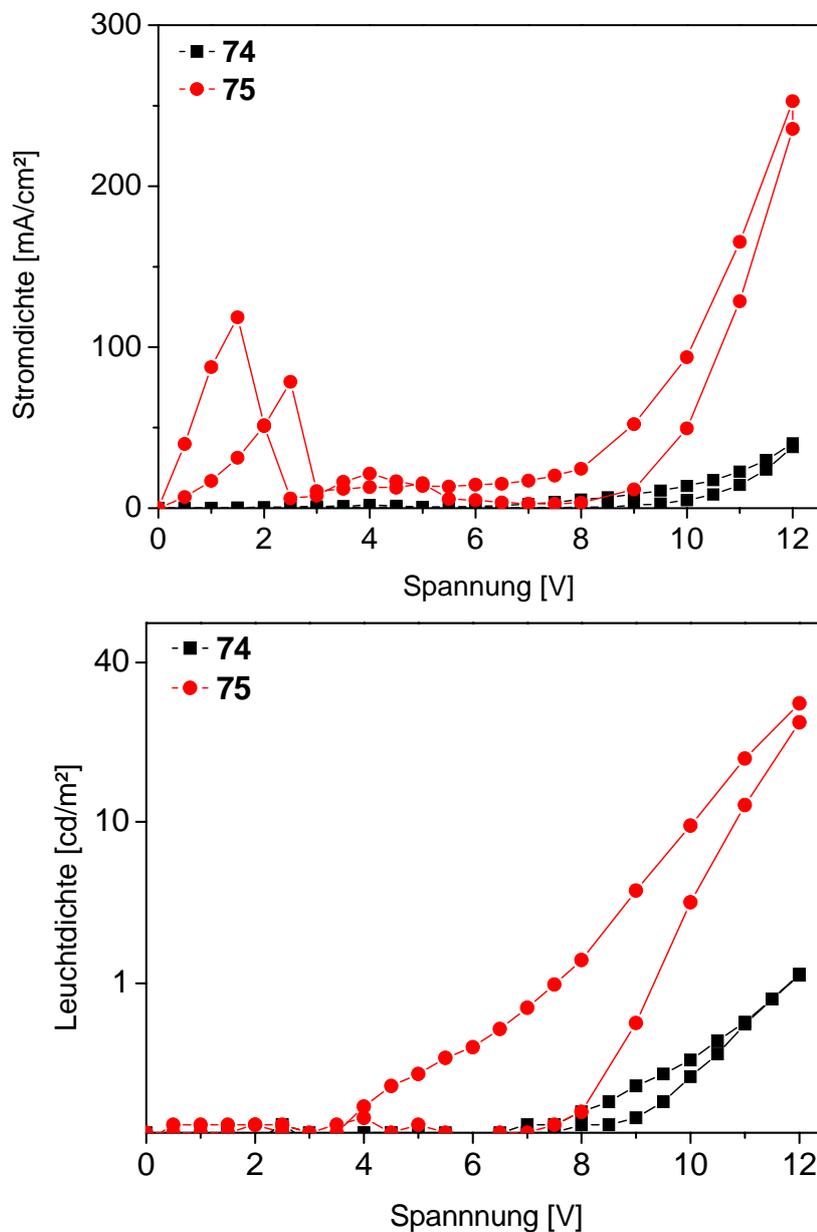


Bild 6-20: Stromdichte-Spannungskurven (oben) und Leuchtdichte-Spannungskurven (unten) von **74** und **75** bei einer Schichtdicke von 140 bzw. 110 nm

Aus den LED-Messungen ist ersichtlich, dass sowohl das kreuzförmige Oligotriphenylamin-Dimer **74** als auch das sternförmige Oligotriphenylamin **75** als Emittermaterial wenig versprechen, aber Potential besitzen, als Lochleitermaterialien in OLEDs zu fungieren, wofür weitergehende Untersuchungen der Ladungsträgerbeweglichkeiten mit Time-of-flight-Messungen nötig sind.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese und Charakterisierung neuartiger kreuzförmiger Oligomere aus Thiophen- und Phenylenbausteinen vorgestellt. Zur Darstellung der Oligomere wurden verschiedene übergangsmetallkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen (nach Yamamoto, Suzuki, Stille, Buchwald- und Sonogashira) eingesetzt.

I. Folgende neuartige kreuzförmige Oligothiophen-Dimere konnten erfolgreich dargestellt werden:

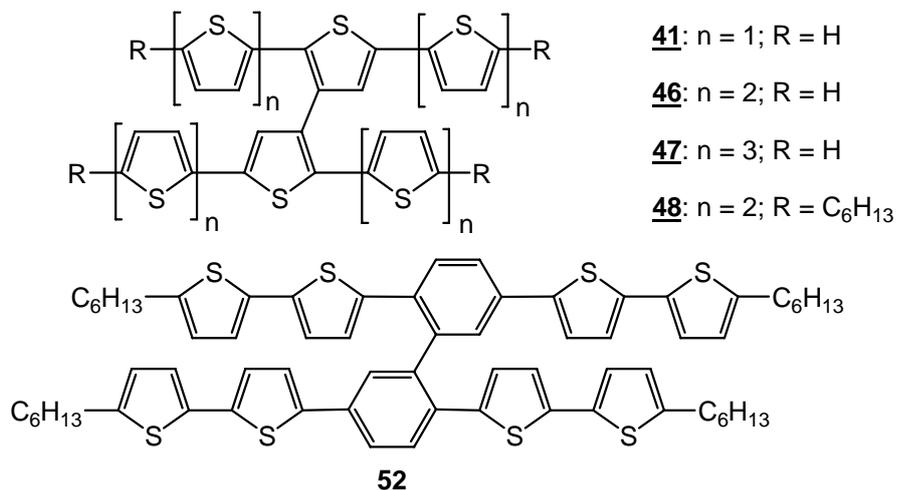


Bild 7-1: Strukturformel der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere

Die optischen und thermischen Eigenschaften der kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere zeigen eine Abhängigkeit von der Kettenlänge und der chemischen Struktur. Durch gezieltes Einstellen der Oligomerkettenlänge kann die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima verschoben werden. Mit steigender Kettenlänge der unsubstituierten kreuzförmigen

Oligothiophen-Dimere **41**, **46** und **47** wird eine bathochrome Verschiebung der Absorption im UV/Vis-Spektrum beobachtet.

Anhand der DSC-Untersuchung wird festgestellt, dass mit der Zunahme der Kettenlänge der unsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere ein kontinuierlicher Anstieg der Glasübergangstemperaturen von 44 °C für **41** über 107 °C für **46** bis zu 146 °C für **47** zu sehen ist. Bei den beiden hexylsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimeren **48** und **52** wurde keine Glasübergangstemperatur beobachtet. Die mittels Cyclovoltammetrie bestimmten Redoxpotentiale von **48** und **52** konnte mit den Redoxpotentialen des linearen α,ω -Dihexylpentathiophen **53** verglichen werden. Die HOMO-Werte für **48** und **52** konnten zu jeweils -5,18 eV für **48** und -5,31 eV für **52** bestimmt werden. Aus den OFET-Untersuchungen für die kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **46**, **47**, **48** und **52** konnte besonders für **48** ein ausgeprägtes Transistorverhalten festgestellt werden.

Die hexylsubstituierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **48** und **52** ergeben durch ihre besseren Löslichkeit qualitativ bessere Filme. OFETs zeigen sehr gute Ladungsträgerbeweglichkeiten von $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für **48** (und $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für **52**). Die On/Off-Verhältnisse sind mit $1,2 \cdot 10^5$ für **48** und $8,0 \cdot 10^4$ für **52** ebenfalls hoch.

II. Weiterhin wurde eine neuartige Klasse kreuzförmiger Oligophenylene-Dimere aus dem tetraiodierten Grundbaustein **61** mittels Aryl-Aryl-Kupplungen dargestellt (Bild 7-2).

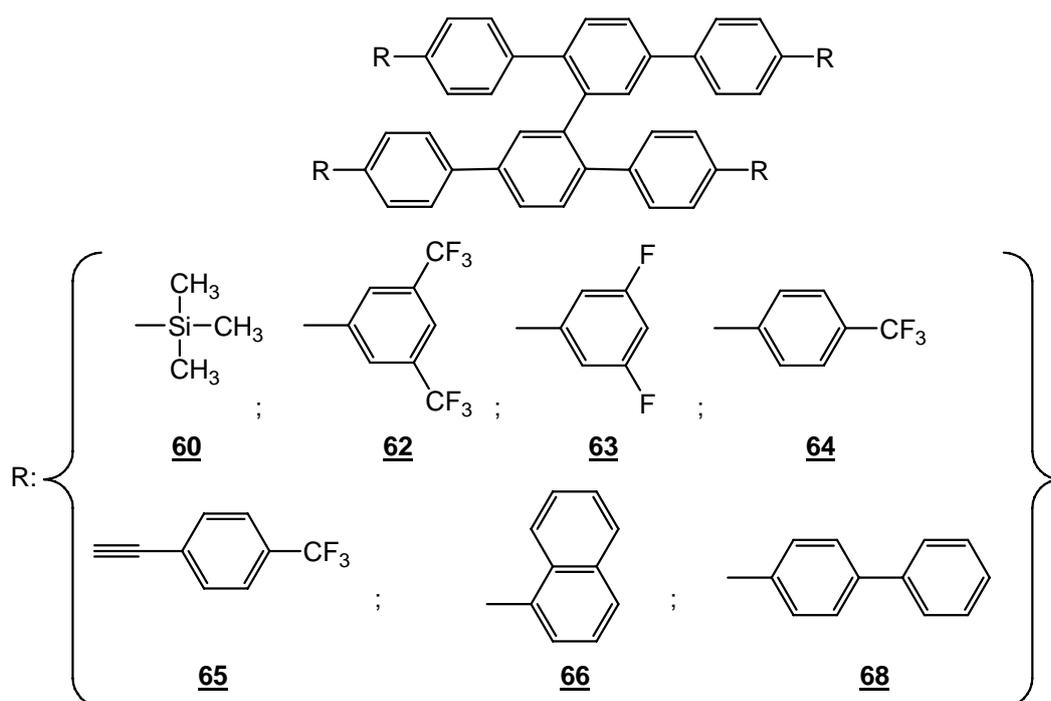


Bild 7-2: Strukturformel der kreuzförmigen Oligophenylene-Dimere

Im Gegensatz zu den Oligothiophenen ist die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Kettenlänge für die kreuzförmigen Oligophenyl-Dimere wesentlich geringer ausgeprägt. Die Maxima der Absorptionsbanden liegen im Bereich von 284 nm für **60** bis 330 nm für **65**. Eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima beim Übergang zum Film wird im Gegensatz zu den kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere nicht beobachtet.

Die kreuzförmigen Oligophenyl-Dimere **63**, **65** und **66** zeigen die für OLED-Anwendungen erwünschten hohen Glasübergangstemperaturen mit jeweils 130 °C für **63** und **66** und 225 °C für **65**. Aus der röntgenkristallographischen Untersuchung von **66** konnte ein Verdrillungswinkel der beiden Oligophenyl-Arme von 60,7° ermittelt werden. **62** und **66** wurden auf ihre Tauglichkeit in OLEDs getestet. Es zeigt sich, dass die hohen Stromdichten bei **66** bei gleichzeitig geringer Leuchtdichte die Brauchbarkeit dieses Materials für Anwendungen als Emittermaterial in OLEDs einschränkt.

III. Ein drittes Unterkapitel hatte die Synthese von neuartigen kreuzförmigen- und sternförmigen Oligotriphenylaminen zum Ziel, die mittels Aryl-Aryl-Kupplungen (nach Yamamoto, Suzuki und Buchwald) hergestellt wurden (Bild 7-3).

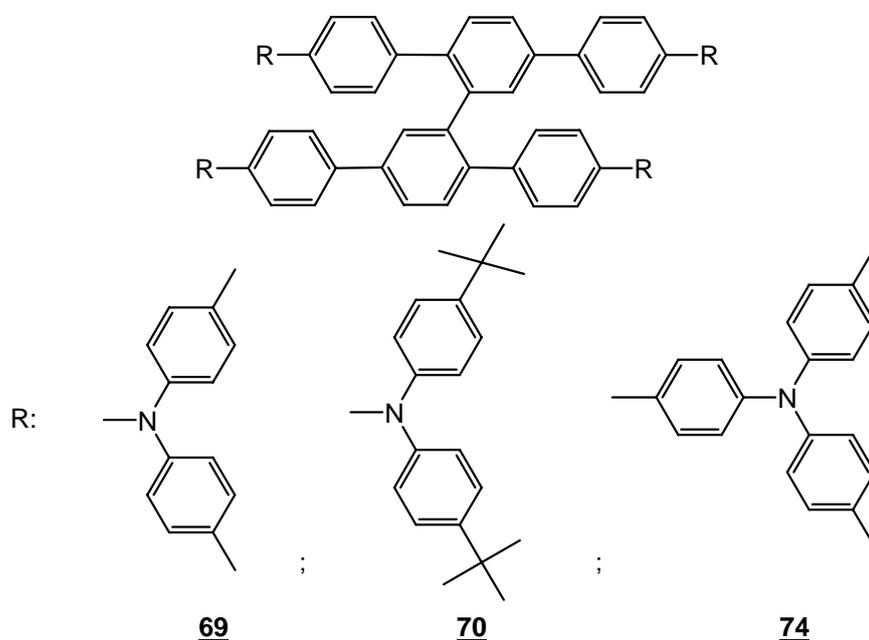


Bild 7-3: Strukturformel der kreuzförmigen Oligotriphenylamin-Dimere

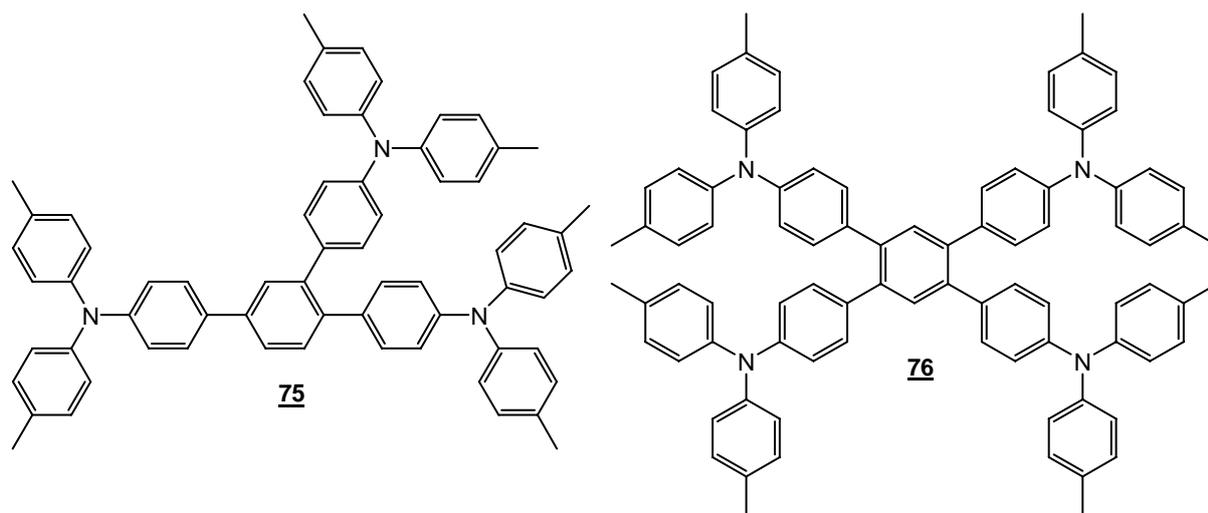


Bild 7-4: Strukturformel der sternförmigen Oligotriphenylamine

Mit Ausnahme des sternförmigen Oligotriphenylamins **76** konnte anhand der DSC-Untersuchungen gezeigt werden, dass die Materialien amorph sind und nur Glasübergänge zeigen, wobei das tert.-butylsubstituierte kreuzförmige Oligotriphenylamin-Dimer **70** mit 140 °C den höchsten T_g -Wert besitzt. Aus den CV-Untersuchungen der Oligotriphenylamine konnten die HOMO-Energien bestimmt werden. Die Werte liegen bei -5,13eV für **74** und -5,19 eV für **76**.

Eine Eignung als Lochtransportmaterialien muss u.a. durch Time-of-flight-Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeiten untersucht werden.

7.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit synthetisierten kreuzförmigen Oligothiophen-Dimere **48** und **52** haben gezeigt, dass diese Materialien die gewünschte sehr gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln besitzen und gleichzeitig sehr gute OFET-Eigenschaften aufweisen. Durch Steigerung der Kettenlänge der Oligothiophen-Arme (2,2'5,5'-Tetrakis(ω -hexylterthienyl)-3,3'-bithiophen) (Bild 7-5) ist eine noch höhere Ladungsträgerbeweglichkeit zu erwarten.

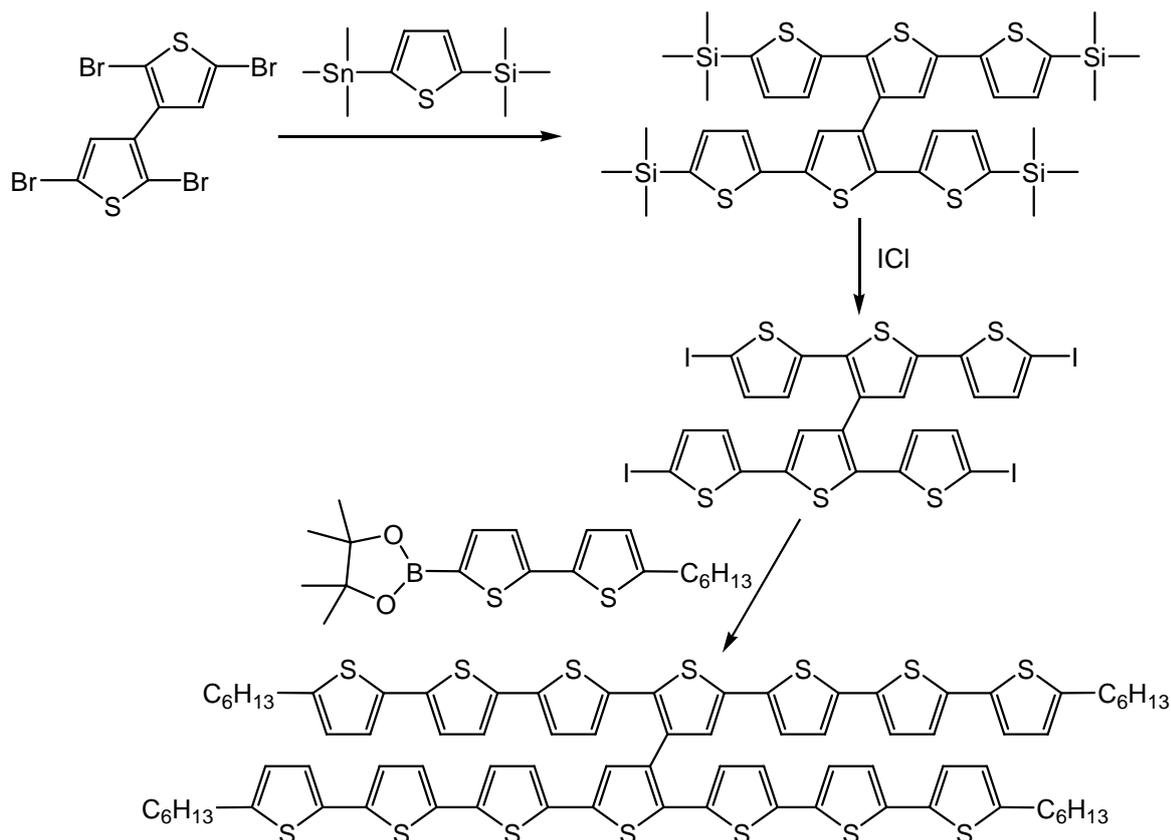


Bild 7-5: Möglicher Syntheseweg von 2,2',5,5'-Tetrakis(ω -hexylterthiophenyl)-3,3'-bithiophen

In der Literatur wurde schon auf die n-halbleitenden Eigenschaften von perfluoralkylierten Sexithiophenen hingewiesen.^[139] Durch eine ähnliche Synthesestrategie wie für **48** soll das perfluoralkyl-substituierte Bis(pentathiophen) bzw. das Bis(heptathiophen) (Bild 7-6) dargestellt und auf eine Verwendung als n-Halbleiter untersucht werden.

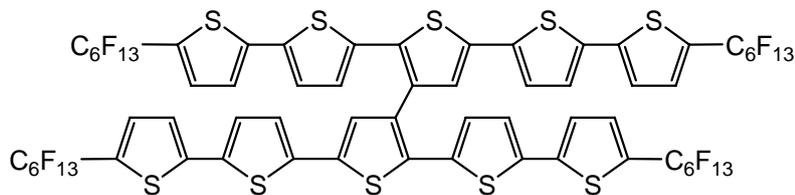


Bild 7-6: Perfluoralkyl-substituiertes Bis(pentathiophen)

Die in der Cyclovoltammetrie von **52** festgestellte Folgereaktion nach der Oxidation deutet auf eine eventuelle Cyclisierung der zentralen Phenylgruppen mit Thiopheneinheiten hin. Eine gezielte Synthese des Cyclisierungsprodukts und eine Untersuchung auf halbleitende Eigenschaften (für OFET-Anwendungen) wäre ein weiteres Ziel bei der Untersuchung von löslichen oligomeren Materialien.

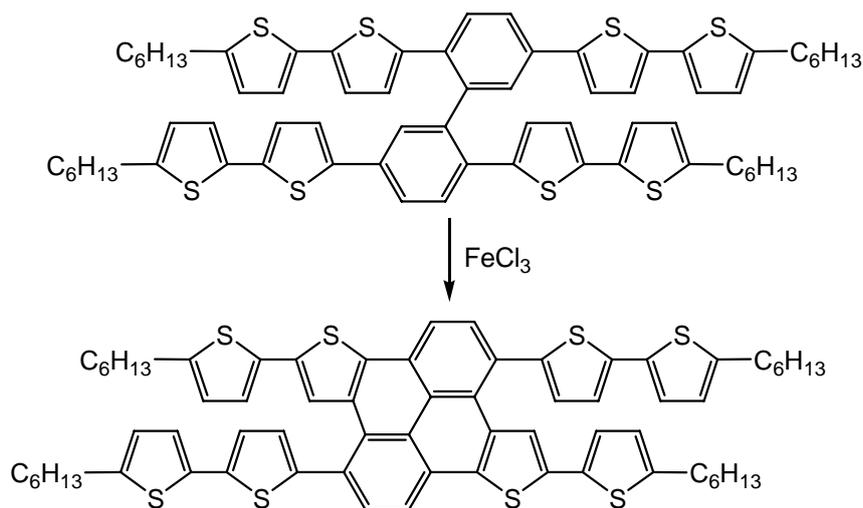


Bild 7-7: Möglicher Syntheseweg des Cyclisierungsproduktes von **52**

Besonders erstrebenswert ist auch die Synthese ambipolarer halbleitender Materialien, die sowohl n- als auch p-halbleitende Eigenschaften in einem Molekül beinhalten. Durch eine erfolgreiche Entwicklung eines ambipolaren Materials könnten sowohl für OLEDs (Einschicht-Bauelemente) als auch OFETs (CMOS-Technologie) neue Wege eröffnet werden. Im folgendem ist eine mögliche Syntheseroute zu einem derartigen Oligomer mit einer zentralen Phenylgruppe aufgezeigt.

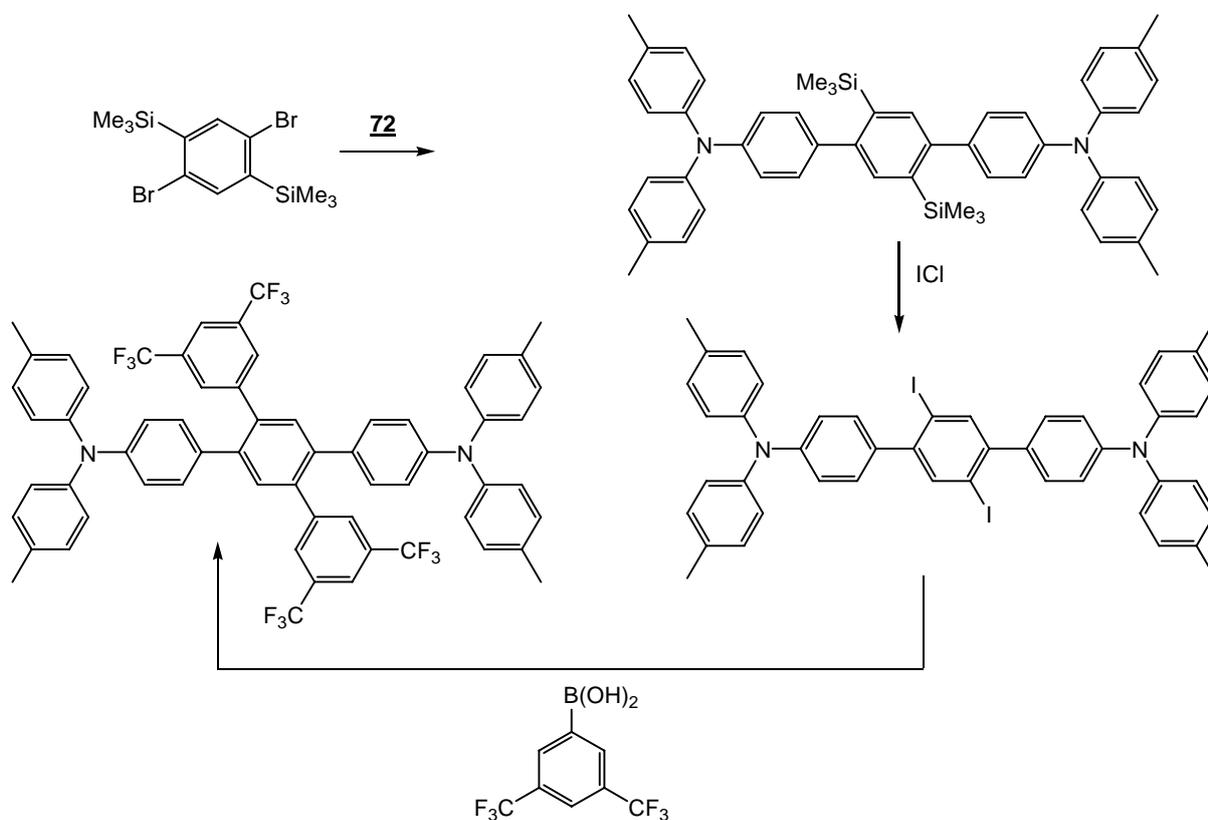


Bild 7-8: Synthese eines „ambipolaren“ sternförmigen Oligomeren

8 Experimenteller Teil

8.1 Geräte und Methoden

^1H - und ^{13}C -NMR Spektren

Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren der Substanzen wurden mit dem Fourier-Transform-Kernresonanzspektrometer Bruker ARX 400 der gleichnamigen Firma aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, im Verhältnis zum verwendeten internen Standard TMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) angegeben.

Massenspektren

Die FD (Felddesorption)-Massenspektren wurden mit dem Gerät Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD gemessen.

Bei den EI (Electron impact)-Massenspektren wurde das Gerät MAT 311A der Fa. Varian verwendet.

UV/VIS –Spektren

Die Absorptionsspektren wurden bei Raumtemperatur mit Chloroform als Lösungsmittel mit dem Gerät Jasco V-550 aufgenommen.

Fluoreszenzspektren

Die Photolumineszenzspektren wurden mit Chloroform als Lösungsmittel mit dem Fluoreszenzspektrophotometer Cary Eclipse der Fa. Varian bei Raumtemperatur aufgenommen.

Differential scanning calorimetry DSC-Spektren

Für die Aufnahme von DSC-Spektren wurde das Gerät von Perkin Elmer DSC 7 verwendet. Die Erwärmung der Messprobe und der Referenzsubstanz erfolgt so, dass Probe und Referenz stets die gleiche Temperatur besitzen. Dies wird dadurch erreicht, dass der Messprobe bei den Phasenumwandlungspunkten eine andere Wärmemenge ΔQ pro Zeiteinheit Δt zugefügt wird als der Referenzsubstanz.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mittels eines Elementar Vario EL Gerätes durchgeführt.

8.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt und, falls erforderlich, nach Standardvorschriften absolutiert.

Schutzgas

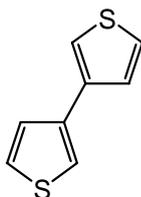
Die Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurden mit getrocknetem und von Sauerstoff gereinigtem Argon durchgeführt.

Schmelzpunkte

Die gemessenen Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät 9100 der Fa. Electrothermal in offenen Kapillarröhrchen bestimmt und nicht korrigiert.

8.3 Synthese der Monomeren und Oligomeren

8.3.1 Synthese von 3,3'-Bithiophen (38)



Synthesebeschreibung:

Zu einer Lösung von 3-Bromthiophen (10 g = 5,74 ml; 62 mmol) in 50ml Diethylether, wird das BuLi (3,96 g; 62 mmol) bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 30 Minuten hinzugegeben. Das

Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur für 15min gehalten, dann auf $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und das CuCl_2 (8,37 g; 62 mmol) portionsweise im Argongegenstrom hinzugegeben, so dass die Temperatur unterhalb von $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleibt. Das Gemisch wird anschließend bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h gerührt und nach Erwärmen auf RT nochmals über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von ca. 20 ml Wasser abgebrochen. Die organische Phase getrennt und die wässrige Phase abfiltriert. Der anorganische Feststoff wird mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und durch eine kurze Kieselgelsäule durchgezogen. Die erhaltene Lösung wird aufkonzentriert und danach aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,36 g (65%, bräunliche Plättchen)

Schmelzpunkt: $131\text{ }^{\circ}\text{C}$

FD-Massenspektrum: $m/z = 166\text{ (M}^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta\text{ (}^1\text{H)}$ [ppm]: 7,23 (dd, 2H, $J=3,3\text{Hz}$, $J=5,0\text{Hz}$); 7,20 (dd, 2H, $J=1,2\text{Hz}$, $J=3,2\text{Hz}$); 6,97 (dd, 2H, $J=1,4\text{Hz}$, $J=5,1\text{Hz}$).

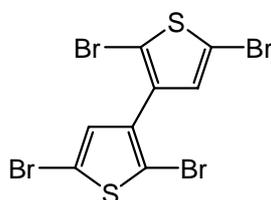
$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta\text{ (}^{13}\text{C)}$ [ppm]: 130,3; 127,2; 123,2, 110.3.

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$

berechnet: C = 57,79; H = 3,64; S = 38,57

gefunden: C = 57,48; H = 3,88; S = 38,33

8.3.2 Synthese von 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-Bithiophen (39)



Synthesebeschreibung:

Das 3,3'-Bithiophen **38** (1,03 g; 6,2 mmol) wird mit N-Bromsuccinimid (5,52 g; 31 mmol) in einen 250 ml Kolben zugegeben evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wird 100 ml trockenes THF hinzugegeben nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Die Lösung wird 48 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird mittels Rotationsverdampfer entfernt. Um das

Succinimid zu entfernen wird der feste Rückstand mit Hexan versetzt, gut geschüttelt und der Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird mittels Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel und n-Hexan als mobile Phase aufgereinigt. Dabei kommt das tetrabromierte Hauptprodukt als erstes mit dem Laufmittel. Das tribromierte Nebenprodukt wird ebenfalls aufgesammelt und anschließend mit N-Bromsuccinimid nachbromiert.

Ausbeute: 1,01 g (34%, weiß kristallin)

Schmelzpunkt: 137 °C

FD-Massenspektrum: m/z = 482

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄): δ (¹H) [ppm]: 7,03 (s, 2H).

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ (¹³C) [ppm]: 135,0; 131,3; 111,2; 110,9.

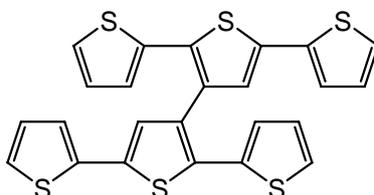
Elementaranalyse: C₈H₂Br₄S₂

berechnet %: C = 19,94; H = 0,42; S = 13,31; Br = 66,33

gefunden %: C = 19,90; H = 0,82; S = 13,53; Br = 65,75

8.3.3

3,3'-Bis(terthiophen) (41)



Synthesebeschreibung:

2,2',5,5'-Tetrabrom-3,3'-bithiophen (1,13 g; 2,4 mmol), 2-Tributylstannylthiophen (3,86 g = 3,29 ml; 10,3 mmol) und das Tetrakis(triphenylphosphino)palladium (0,1 g; 8,5 mmol) werden in einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Nachdem man den Kolben gut mit Argon gespült hat wird 80 ml trockenes Toluol hinzugegeben. Unter Lichtausschluß wird das Reaktionsgemisch über 48 h bei mäßiger Rührgeschwindigkeit zum Sieden erhitzt. Danach wird ca. 2 ml einer 4M HCl-Lösung in 1,4-Dioxan zum Abbruch der Reaktion eingespritzt. Anschließend wird der Kolbeninhalt mit Chloroform verdünnt und mit wässriger 2N HCl-Lsg. geschüttelt. Die organische Phase wird nacheinander mit gesättigter EDTA-Lsg., NaHCO₃-Lsg. und mit NaCl-Lsg gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels via Rotationsverdampfer wird das entstandene Rohprodukt mit wenig CHCl₃

aufgelöst und langsam in eine Methanol/HCl haltige Lösung eingetropft und zur Fällung gebracht. Das Produkt wird abfiltriert und vakuumgetrocknet.

Ausbeute: 0,71 g (61%, gelb kristallin)

Schmelzpunkt: 207 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 494 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta (^1\text{H})$ [ppm]: 7,20 (dd, 2H, $J=0,9\text{Hz}$, $J=5,1\text{Hz}$); 7,18 (dd, 2H, $J=0,9\text{Hz}$, $J=3,6\text{Hz}$); 7,09 (dd, 2H, $J=0,9\text{Hz}$, $J=5,1\text{Hz}$); 7,02 (s, 2H); 7,00 (m, 4H); 6,85 (dd, 2H, $J=3,6\text{Hz}$, $J=5,1\text{Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

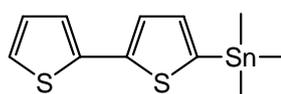
$\delta (^{13}\text{C})$ [ppm]: 137,1; 135,8; 135,5; 134,4; 132,7; 128,2; 127,4; 127,1; 126,3; 125,6; 125,1; 124,3.

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{S}_6$

berechnet: C = 58,26; H = 2,85; S = 38,79

gefunden: C = 58,40; H = 2,68; S = 38,92

8.3.4 Synthese von 5-Trimethylstannyl 2,2'-Bithiophen (42)



Synthesebeschreibung:

Für die Reaktion wird ein sorgfältig ausgeheiztes 250ml Schlenkkolben verwendet. Zu einer Lösung von 2,2'-Bithiophen (4 g; 24 mmol) in 150ml getrocknetem THF wird N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (2,94 ml; 24,4 mmol) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Anschließend wird n-BuLi (1,56 g; 24,4 mmol) ebenfalls bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam mittels einer Spritze langsam hinzugegeben. Für 1h wird das Gemisch bei RT gerührt. Danach wird die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und das Trimethylzinnchlorid (4,85 g = 24,4 ml; 0,0244 mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei RT erneut 1 h gerührt. Die Mischung wird auf Eis geschüttet und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit neutralem Alox als Trägermaterial und Cyclohexan als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 6,35 g (80%, gelbliches Öl)

FD-Massenspektrum: $m/z = 329 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta (^1\text{H})$ [ppm]: 7,23 (t, 1H, $J=3,8\text{Hz}$); 7,14 (m, 2H); 7,04 (t, 1H, $J=3,3\text{Hz}$); 6,96 (td, 1H, $J=3,8\text{Hz}$, $J=4,8\text{Hz}$); 0,34 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

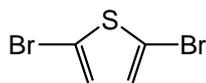
$\delta (^{13}\text{C})$ [ppm]: 143,0; 138,0; 137,7; 136,3; 128,2; 125,4; 124,6; 123,9; -7,8.

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Sn}$

berechnet: C = 40,15; H = 4,29; S = 19,49; Sn = 36,07

gefunden: C = 39,89; H = 4,63; S = 19,56; Sn = 35,92

8.3.5 Synthese von 2,5-Dibromthiophen (43)



Synthesebeschreibung:

In einem 250 ml Schlenkkolben wird das 2-Bromthiophen (16,3 g; 100 mmol) in 100 ml trockenem THF gelöst, N-Bromsuccinimid (22,25 g; 125 mmol) hinzugegeben und anschließend evakuiert und mit Argon belüftet. Die Reaktionslösung wird über 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird nach der Reaktion mittels Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan versetzt. Nach Zugabe von Hexan wird der Feststoff (Succinimid) abfiltriert. Das Lösungsmittel vom Filtrat wird entfernt und anschließend mit dem Eluenten Cyclohexan über Alox gereinigt.

Ausbeute: 19 g (79%, farblose Flüssigkeit)

FD-Massenspektrum: $m/z = 242 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta (^1\text{H})$ [ppm]: 6,79 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta (^{13}\text{C})$ [ppm]: 130,9; 111,9.

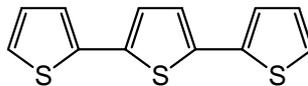
Elementaranalyse: $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{S}$

berechnet: C = 19,86; H = 0,83; S = 13,25; Br = 66,06

gefunden: C = 19,73; H = 0,75; S = 13,38; Br = 66,14

8.3.6

Synthese von Terthiophen (44)

**Synthesebeschreibung:**

Das Magnesium (6,59 g; 275 mmol) wird mit 150 ml trockenem Diethylether suspendiert. Anschließend wird portionsweise das 2-Bromthiophen (40,43 g; 248 mmol) hinzugegeben, so dass die Mischung am gelinden Sieden gehalten werden kann. Danach wird das Gemisch unter Rückfluss 1 h gerührt. Das 2,5-Dibromthiophen **43** (15 g; 62 mmol) in 100 ml trockenem Diethylether gelöst und 3 mol-% vom 1,3-Bis-((diphenylphosphino)-propan)-nickel(II)-chlorid Katalysator (1,0 g; 1,9 mmol) hinzugegeben. Anschließend wird die Grignardlösung mittels einer Spritze bei 0 °C in das Reaktionsgefäß überführt und schließlich unter Rückfluss 24 h gerührt. Zur Vernichtung der überschüssigen Grignard-Lösung wird die Lösung nach dem Abkühlen vorsichtig in Eiswasser gegossen und anschließend ein wenig 2N-Salzsäurelösung zugegeben. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird mittels Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 9,83 g (64%, gelb kristallin)

Schmelzpunkt: 94 °C

FD-Massenspektrum: m/z = 248

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹H) [ppm]: 7,18 (d, 2H, J=5,1Hz); 7,12 (dd, 2H, J=0,8Hz, J=3,5Hz); 7,03 (s, 2H); 6,97 (dd, 2H, J=3,7Hz, J=5,0Hz).

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ (¹³C) [ppm]: 137,2; 136,4; 128,3; 125,0; 124,7; 124,1.

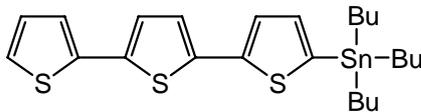
Elementaranalyse: C₁₂H₈S₃

berechnet: C = 58,03; H = 3,25; S = 38,73

gefunden: C = 58,17; H = 3,04; S = 38,79

8.3.7

2-Tributylstannylterthiophen (45)

**Synthesebeschreibung:**

Zu einer Lösung von Terthiophen (2 g; 8 mmol) **44** wird in 100ml getrocknetem THF, n-BuLi (3,2 ml = 0,51 g; 8 mmol) bei 0 °C langsam mittels einer Spritze hinzugegeben. Für 1 h wird das Gemisch bei RT gerührt. Danach wird die Lösung auf 0 °C abgekühlt und das Tributylzinnchlorid (2,6 g = 2,18 ml; 8 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird schließlich bei RT erneut 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Eis geschüttet und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird nochmals mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das gelbliche Öl wird per Säulenchromatographie mit Kieselgel als Träger und einem 9:1 Gemisch von Hexan/Ethylacetat als Eluent gereinigt. Das erhaltene braune Öl wird mit Hexan versetzt, um das restliche Terthiophen auskristallisieren zu lassen. Das Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Das Öl wird nochmals mit einem Gemisch von 9:1 Hexan/Ethylacetat säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt.

Ausbeute: 1,45 g (34%, grünliches Öl)

FD-Massenspektrum: m/z = 538 (M⁺)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹H) [ppm]: 7,23 (d, 1H, J=3,3Hz); 7,17 (d, 1H, J=5,1Hz); 7,11 (d, 1H, J=3,5Hz); 7,01 (m, 3H); 6,97 (dd, 1H, J=3,7Hz, J=5,0Hz); 1,52 (m, 6H); 1,29 (m, 6H); 1,07 (m, 6H); 0,85 (t, 9H, J=7,3Hz).

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹³C) [ppm]: 142,4; 137,7; 137,4; 136,8; 136,5; 135,9; 128,5; 125,3; 124,8; 124,7; 124,4; 124,0; 29,2; 27,5; 14,0; 11,3.

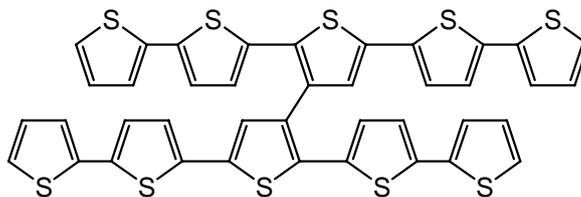
Elementaranalyse: C₂₄H₃₄S₃Sn

berechnet: C = 53,64; H = 6,38; S = 17,90; Sn = 22,09

gefunden: C = 53,50; H = 6,29; S = 18,06; Sn = 22,15

8.3.8

3,3'-Bis(pentathiophen) (46)

**Synthesebeschreibung:**

2,2',5,5'-Tetrabrom-3,3'-bithiophen (1 g, 2,1 mmol), 5-Trimethylstannyl-2,2'-bithienyl (2,77 g; 8,4 mmol) und das Tetrakis(triphenylphosphino)palladium (0,098 g; 0,083 mmol) werden in einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler vorlegt. Nachdem man den Kolben gut mit Argon gespült hat wird 100 ml trockenes Toluol hinzugegeben. Unter Lichtausschluss wird das Reaktionsgemisch über 24 h bei mäßiger Rührgeschwindigkeit zum Sieden erhitzt. Danach wird ca. 2 ml einer 4 M HCl Lösung in 1,4-Dioxan zum Abbruch der Reaktion eingespritzt. Anschließend wird der Kolbeninhalt mit Chloroform verdünnt und mit wässriger 2 N HCl-Lsg. geschüttelt. Die organische Phase wird nacheinander mit gesättigter EDTA-Lsg. und gesättigter NaHCO₃-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird in wenig CHCl₃ gelöst und in Methanol/Salzsäure Lösung ausgefällt.

Ausbeute: 0,81 g (47%, rot feinpulvrig)

FD-Massenspektrum: m/z = 822 (M⁺)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹H) [ppm]: 7,19 (dd, 2H, J=1,2Hz, J=5,1Hz); 7,13 (ddd, 4H, J=0,9Hz, J=4,3Hz, J=6,0Hz); 7,10 (d, 2H, J=3,8Hz); 7,05 (dd, 4H, J=4,5Hz, J=7,5Hz); 7,02 (dd, 2H, J=0,9Hz, J=3,5Hz); 6,98 (dd, 2H, J=3,6Hz, J=5,1Hz); 6,91 (td, 6H, J=3,6Hz, J=6,9Hz).

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄):

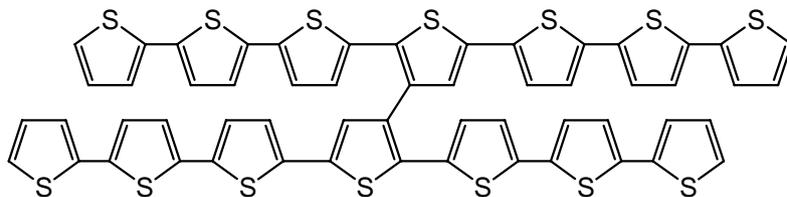
δ (¹³C) [ppm]: 138,1; 137,2; 135,8; 135,4; 134,6; 134,2; 132,6; 128,2; 128,1; 127,0; 126,4; 125,1; 125,0; 124,9; 124,8; 124,3; 124,2.

Elementaranalyse: C₄₀H₂₂S₁₀

berechnet: C = 58,36; H = 2,69; S = 38,95

gefunden: C = 58,03; H = 2,99; S = 38,53

8.3.9 3,3'-Bis(heptathiophen) (47)



Synthesebeschreibung:

2,2',5,5'-Tetrabrom-3,3'-bithiophen (0,25 g; 0,56 mmol), 2-Tributylstannyl-terthionyl (1,22 g; 2,3 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphino)palladium (0,053 g; 0,045 mmol) werden in einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Der Kolben gut mit Argongas gespült und 80 ml trockenes Toluol hinzugegeben. Unter Lichtausschluss wird das Reaktionsgemisch über 24 h bei mäßiger Rührgeschwindigkeit zum Sieden erhitzt. Nach der Reaktion wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0,31 g (48%, rotbrauner Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 1149,8 (M^+)$

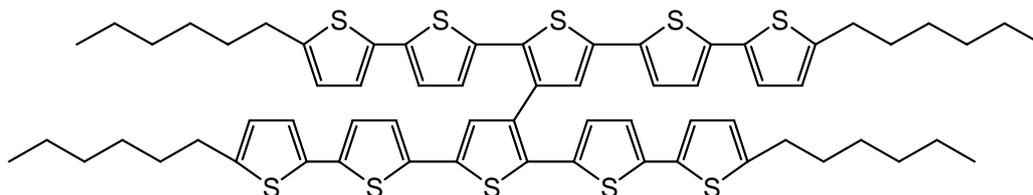
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): 7,19 (d, 2H, $J=5,2\text{Hz}$); 7,14 (m, 6H); 7,09 (m, 4H); 7,06 (d, 6H, $J=8,7\text{Hz}$); 6,98 (m, 4H); 6,93 (m, 8H).

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{30}\text{S}_{14}$

berechnet: C = 58,40; H = 2,63; S = 38,98

gefunden: C = 58,06; H = 2,31; S = 39,13

8.3.10 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-3,3'-bithiophen (48)



Synthesebeschreibung:

In einem 250 ml Zweihalskolben wird 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (0,5 g; 1,04 mmol), Kaliumhydroxid (3,76 g; 6,7 mmol) und Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid (0,058 g; 0,083 mmol) hinzugegeben und der Kolben mit Argon belüftet.

Anschließend wird 100ml trockenes THF eingespritzt nochmals mit Vakuum und Argongas inertisiert. Das kommerziell erhältliche 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5'-*n*-hexyl-2,2'-bithiophen (2,5 g; 0,0067 mol), gelöst in 50ml trockenem THF, wird langsam zu der Lösung während des Aufheizens auf Siedetemperatur langsam tropfenweise zugegeben und 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach der Reaktion wird Chloroform hinzugegeben mit Wasser, gesättigter EDTA und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem 1:9 Gemisch Toluol/Hexan aufgereinigt. Das erhaltene Produkt **48** wird aus Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,32 g (27%, braun granulatartig)

Schmelzpunkt: 198 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 1158,2 (M^+)$

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹H) [ppm]: 7,04 (d, 2H, J=3,7Hz); 6,97 (s, 2H); 6,96 (d, 2H, J=3,9Hz); 6,92 (d, 2H, J=3,5Hz); 6,87 (d, 2H, J=3,9Hz); 6,81 (d, 2H, J=3,8Hz); 6,79 (d, 2H, J=3,5Hz); 6,63 (d, 2H, J=3,5Hz); 6,55 (d, 2H, J=3,5Hz); 2,69 (td, 8H, J=7,6Hz, J=22,3Hz); 1,58 (m, 8H); 1,25 (m, 24H); 0,81 (td, 12H, J=6,8Hz, J=9,3Hz).

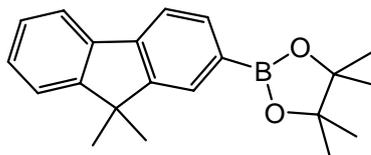
¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹³C) [ppm]: 146,3; 146,1; 138,7; 137,8; 135,3; 135,2; 134,6; 134,5; 134,2; 134,0; 132,5; 126,9; 126,3; 125,2; 125,0; 124,9; 124,1; 124,0; 123,9; 123,6; 31,8; 31,7; 31,6; 31,5; 30,4; 30,3; 29,0; 28,9; 22,7; 22,6; 14,2.

Elementaranalyse: C₆₄H₇₀S₁₀

berechnet: C = 66,27; H = 6,08; S = 27,64

gefunden: C = 66,19; H = 5,95; S = 27,51

8.3.11 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-dimethylfluoren (49)**Synthesebeschreibung:**

Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 2-Brom-9,9-dimethylfluoren (3 g; 11 mmol) in 40 ml trockenem THF, wird tropfenweise eine 1,6 molare n-BuLi-Lösung in Hexan (0,92 g = 8,94 ml; 14,3 mmol) zugegeben. Dieses Gemisch wird 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2,66 g = 2,91 ml; 14,3 mmol) langsam zu der Lösung zugegeben und zuerst 15 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann bei RT über 24 h gerührt. Die Reaktion wird mit destilliertem Wasser abgebrochen und die organische Phase von der wässrigen abgetrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Dichlormethan entfernt. Das Rohprodukt wird aus Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 2,3 g (65%, weiß kristallin)

Schmelzpunkt: $133\text{ }^{\circ}\text{C}$

FD-Massenspektrum: $m/z = 320\text{ (M}^{\text{+}}\text{)}$

 $^1\text{H-NMR (400MHz, C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4\text{):}$

$\delta\text{ (}^1\text{H) [ppm]: } 7,82\text{ (s, 1H); } 7,75\text{ (dd, 1H, } J=0,7\text{Hz, } J=7,6\text{Hz); } 7,70\text{ (m, 1H); } 7,66\text{ (d, 1H, } J=7,6\text{Hz); } 7,39\text{ (td, 1H, } J=3,5\text{Hz, } J=7,5\text{Hz); } 7,28\text{ (m, 2H); } 1,45\text{ (s, 6H); } 1,30\text{ (s, 12H),}$

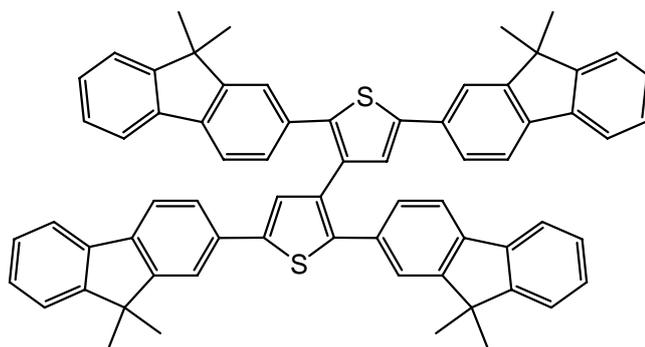
 $^{13}\text{C-NMR (100MHz, C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4\text{):}$

$\delta\text{ (}^{13}\text{C) [ppm]: } 154,5; 153,0; 142,3; 139,1; 134,1; 129,1; 128,2; 127,2; 123,0; 120,8; 119,6; 84,0; 47,1; 27,4; 25,3.$

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{BO}_2$

berechnet: C = 78,76; H = 7,87

gefunden: C = 78,73; H = 8,22

8.3.12 2,2',5,5'-Tetrakis-(9,9-dimethylfluorenyl)-3,3'-bithiophen (50)**Synthesebeschreibung:**

Das 2,2',5,5'-Tetrabromo-3,3'-bithiophen (0,33 g; 0,7 mmol), das Kaliumhydroxid (2,35 g; 42 mmol) und Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid (0,098 g; 0,14 mmol) werden in einen 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler vorlegt und der Kolben mit Argon gespült sowie mit 100 ml trockenem THF versetzt. Anschließend wird unter gleichzeitigem Erwärmen **49** (1,35 g; 4,2 mmol), welches in 20 ml trockenem THF gelöst ist, langsam tropfenweise zu der Reaktionslösung hinzugegeben und unter Lichtausschluss über 48 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wird mit 2 ml einer 4M Salzsäurelösung in 1,4-Dioxan abgebrochen, mit Chloroform die Lösung verdünnt und schließlich nacheinander mit Wasser, gesättigter EDTA und NaCl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird Säulenchromatographisch mit Kieselgel und einem Gemisch von Toluol/Hexan (3:7) als Eluent aufgereinigt.

Ausbeute: 0,07 g (11%, gelb glasiger Feststoff)

FD-Massenspektrum: m/z = 934,6 (M⁺)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹H) [ppm]: 7,66 (d, 4H, J=7,8Hz); 7,60 (s, 2H); 7,57 (dd, 4H, J=1,3Hz, J=7,6Hz); 7,45 (d, 2H, J=7,8Hz); 7,38 (dd, 2H, J=2,3Hz, J=5,9Hz); 7,35 (s, 2H); 7,25 (m, 14H); 1,25 (d, 24H, J=8,1Hz).

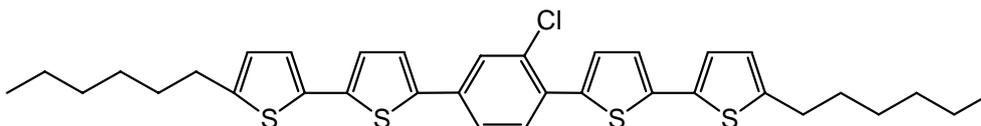
¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹³C) [ppm]: 154,9; 154,3; 154,2; 154,0; 143,1; 140,4; 139,2; 139,0; 138,9; 138,5; 134,3; 133,6; 133,4; 127,7; 127,5; 127,4; 127,3; 127,1; 126,9; 125,0; 122,8; 122,7; 122,6; 120,7; 120,3; 120,2; 120,1; 120,0; 47,2; 47,1; 27,4; 27,3.

Elementaranalyse: C₆₈H₅₄S₂

berechnet: C = 87,32; H = 5,82; S = 6,86

gefunden: C = 87,21; H = 5,75; S = 7,04

8.3.13 2,5-Di-(ω -hexylbithionyl)-1-chlorbenzol (51)**Synthesebeschreibung:**

In einem 500 ml Zweihalskolben wird das 1,4-Dibrom-2-chlorbenzol (0,85 g; 3,14 mmol); K₂CO₃ (0,87 g; 6,3 mmol) und der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphino)palladium (0,15 g; 0,13 mmol) hinzugegeben und der Kolben mit Argon belüftet. Anschließend wird 200 ml trockenes THF hinzugegeben nochmals mit Vakuum und Argon inertisiert. Das kommerziell erhältliche 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5'-*n*-hexyl-2,2'-bithiophen (3 g, 8 mmol), gelöst in 100 ml trockenem THF wird langsam zu der Lösung während des Aufheizens auf Siedetemperatur langsam tropfenweise zugegeben und 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach der Reaktion wird Chloroform hinzugegeben mit Wasser, gesättigter EDTA und gesättigter NaCl Lösung gewaschen, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel und einem 1:9 Gemisch von Toluol/Hexan als Laufmittel aufgereinigt. Das erhaltene Produkt **51** wird aus Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,28 g (67%, gelb pulvrig)**FD-Massenspektrum:** m/z = 609 (M⁺)**¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):**

δ (¹H) [ppm]: 7,61 (d, 1H, J=1,8Hz); 7,49 (m, 1H); 7,41 (dd, 1H, J=1,9Hz, J=8,2Hz); 7,28 (d, 1H, J=3,9Hz); 7,18 (d, 1H, J=3,8Hz); 7,03 (dd, 2H, J=3,9Hz, J=10,1Hz); 6,97 (t, 2H, J=3,8Hz); 6,65 (d, 2H, J=3,5Hz); 2,73 (t, 4H, J=7,6Hz); 1,62 (m, 4H); 1,28 (m, 12H); 0,82 (td, 6H, J=5,0Hz, J=6,8Hz).

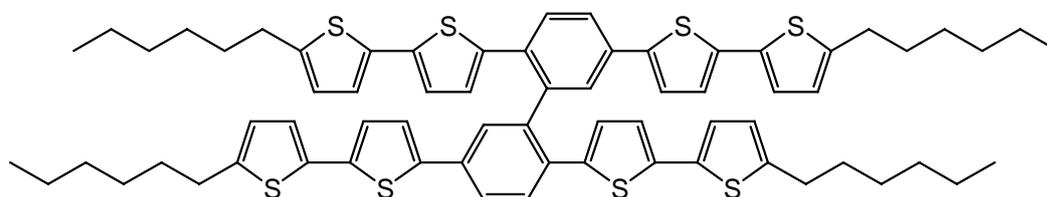
^{13}C -NMR (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^{13}C) [ppm]: 146,4; 146,3; 140,0; 139,1; 138,6; 138,0; 134,6; 134,5; 132,5; 131,5; 131,3; 128,8; 127,4; 125,3; 125,2; 125,1; 124,3; 124,2; 124,1; 124,0; 123,4; 31,9; 31,8; 30,5; 29,1; 22,9; 14,5.

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{ClS}_4$

berechnet: C = 67,01; H = 6,12; S = 21,05

gefunden: C = 66,88; H = 5,94; S = 21, 13

8.3.14 2,2',5,5'-Tetrakis-(ω -hexylbithienyl)-1,1'-biphenyl (52)**Synthesebeschreibung:**

In einem inertisierten 250 ml Rundkolben wird $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,41 g; 1,5 mmol) und Bipyridin (0,23 g; 1,5 mmol) zugegeben. Das 2,5-Di-(5-hexylbithionyl)-chlorbenzol **35** (0,6 g; 1 mmol) gelöst in 20 ml THF wird langsam in den Reaktionskolben zugegeben. Anschließend wird 50 ml THF und (0,17 g = 0,19 ml; 1,6 mmol) Cyclooctadien zu der Lösung zugespritzt und bis 80 °C erhitzt und über 48 h gerührt. Nach der Reaktion wird mit CHCl_3 versetzt, mit gesättigter NaCl-Lösung, EDTA-Lsg. und dann wieder NaCl-Lösung sukzessive gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird über Kieselgel säulenchromatographisch mit einem 5%igen Toluol/Hexan Gemisch als Eluent gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,14 g (25%, gelb, Pulver)

Schmelzpunkt: 173 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 1148,5$ (M^+)

 ^1H -NMR (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,58 (qd, 4H, $J=1,9\text{Hz}$, $J=3,8\text{Hz}$); 7,48 (d, 2H, $J=8,7\text{Hz}$); 7,22 (d, 2H, $J=3,8\text{Hz}$); 7,03 (d, 2H, $J=3,7\text{Hz}$); 6,97 (d, 2H, $J=3,5\text{Hz}$); 6,76 (dd, 4H, $J=3,6\text{Hz}$, $J=10,6\text{Hz}$); 6,65 (d, 2H,

$J=3,5\text{Hz}$); 6,56 (d, 2H, $J=3,5\text{Hz}$); 6,44 (d, 2H, $J=3,9\text{Hz}$); 2,73 (td, 8H, $J=7,5\text{Hz}$, $J=20,1\text{Hz}$); 1,64 (m, 8H); 1,30 (m, 24H); 0,86 (q, 12H, $J=6,9\text{Hz}$).

^{13}C -NMR (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

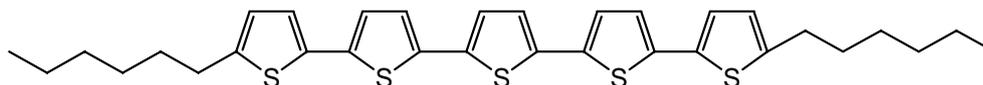
δ (^{13}C) [ppm]: 146,2; 145,7; 141,6; 140,5; 139,6; 138,5; 138,0; 134,9; 134,7; 133,5; 133,0; 130,2; 127,4; 125,3; 125,0; 124,8; 124,6; 124,3; 123,9; 123,7; 123,6; 123,5; 31,8; 30,5; 30,4; 30,0; 29,9; 29,1; 29,0; 22,9; 14,5; 14,4.

Elementaranalyse: $\text{C}_{68}\text{H}_{74}\text{S}_8$

berechnet: C = 71,15; H = 6,50; S = 22,35

gefunden: C = 71,44; H = 7,06; S = 22,54

8.3.15 Synthese von α,ω -Bis(hexyl)quinguethiophen (53)



Synthesebeschreibung:

2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (0,5 g; 1,2 mmol), Cäsiumfluorid (0,78 g; 5,1 mmol), Kupfer(I)-iodid (0,097 g; 5,1 mmol) und der Palladiumtetrakis(triphenylphosphin) (0,297 g; 0,0026 mol) werden unter Luftausschluss in einen 250 ml Rundkolben zugegeben, in 80 ml trockenem DMF gelöst und nochmals inertisiert. Anschließend wird, dass in einem separaten Schlenkgefäß in 20 ml DMF aufgelöste und inertisierte 5-Iod-5'-N-hexyl-2,2'-bithiophen (0,96 g; 2,6 mmol) zu der Reaktionslösung tropfenweise hinzugegeben und unter Rückfluss über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert. Die Reaktion wird mit Dichlormethan verdünnt und dann sukzessive mit Wasser, gesättigter EDTA-Lösung und NaCl Lösung aufgearbeitet. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und anschließend mit einer Soxhlet-Apparatur der niedermolekulare Anteil mit Ethanol 24h herausextrahiert. Schließlich wird mit Toluol 24h nochmals extrahiert um das Hauptprodukt zu erhalten. Das Toluol wird abdestilliert und der erhaltene Feststoff vakuumgetrocknet.

Ausbeute: 0,25 g (35%, rötlich brauner Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 580,9$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

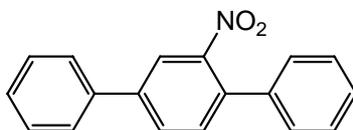
δ (^1H) [ppm]: 7,00 (dd, 4H, $J=3,6\text{Hz}$, $J=8,7\text{Hz}$); 6,95 (dd, 4H, $J=4,2\text{Hz}$, $J=8,4\text{Hz}$); 6,65 (m, 2H); 2,75 (t, 4H, $J=7,6\text{Hz}$); 1,65 (m, 4H); 1,31 (m, 12H); 0,86 (t, 6H, $J=6,8\text{Hz}$).

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{S}_5$

berechnet: C = 66,16; H = 6,25; S = 27,60

gefunden: C = 66,37; H = 6,79; S = 27,96

8.3.16 Synthese von 2'-Nitro(*para*-terphenyl) (54)



Synthesebeschreibung:

Das 2,5-Dibromnitrobenzol (11 g; 39 mmol) und die Benzolboronsäure (10 g; 82 mmol) werden in 170 ml Toluol vorgelegt, die Na_2CO_3 -Lösung (20 g Na_2CO_3 in 100 ml H_2O) zugegeben und 3 mal mit Argon inertisiert. Die Reaktionslösung wird unter Lichtausschluss zum Sieden erhitzt. Der Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0)-Katalysator (1 g; 0,87 mmol) wird unter Lichtausschluss in 25 ml Toluol gelöst und anschließend ins Reaktionsgefäß langsam zugespritzt. Zuletzt wird noch ca. 50 ml inertisiertes n-Butanol hinzugegeben und die Lösung 48 h unter Lichtausschluss unter Rückfluss.

Nach der Reaktion wird ca. 20-30 ml 2N Salzsäure zu der Lösung hinzugegeben und die Lösung in einen Scheidetrichter zugeführt. Die wässrige Phase wird von der organischen Phase getrennt, anschließend wird die wässrige Phase mehrmals mit Toluol gewaschen, die organischen Phasen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Lösung über einer Fritte, gepackt mit Aluminiumoxid und Kieselgel, abfiltriert (Entfernung von Pd). Schließlich wird das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers abdestilliert und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 10,58 g (98 %, gelb kristallin)

Schmelzpunkt: 127 °C

EI-Massenspektrum: $m/z = 275$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 8,01 (d, 1H, $J = 1,9\text{Hz}$); 7,79 (dd, 2H, $J = 1,9\text{Hz}$, $J = 8,1\text{Hz}$); 7,60 (m, 2H); 7,42 (td, 6H, $J = 6,2\text{Hz}$, $J = 12,0\text{ Hz}$); 7,31 (dd, 2H, $J = 2,0\text{Hz}$, $J = 7,5\text{Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

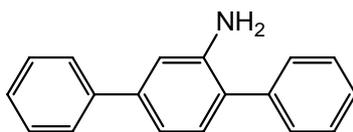
δ (^{13}C) [ppm]: 149,7; 141,7; 138,3; 137,2; 135,1; 132,8; 131,0; 129,5; 129,1; 129,0; 128,6; 128,3; 127,3; 122,7.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2$

berechnet %: C = 78,53; H = 4,76; N = 5,09

gefunden %: C = 78,92; H = 4,98; N = 4,86

8.3.17 **Synthese von 2'-Amino(*para*-terphenyl) (55)**



Synthesebeschreibung:

Das 2'-Nitro-*para*-terphenyl (12,75 g; 46 mmol) wird in 200 ml Toluol gelöst und zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das aktivierte Eisen auf einmal zugegeben und eine weitere halbe Stunde unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird 1ml Wasser hinzugefügt und weiter über 3-7 h 33 ml Wasser in 1ml-Portionen zugespritzt. Die Reaktionslösung wird 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Ende der Reaktion wird das Eisen abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene weißgraue Feststoff wird mehrere Male aus Ethanol umkristallisiert bis farblose Nadeln entstehen.

- aktiviertes Eisen:

Das Eisenpulver (93 g; 1670 mmol) wird vorsichtig mit 19 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und mit einem Glasstab so gerührt, dass sich keine Klumpen bilden. Danach wird gründlich getrocknet und anschließend in die Reaktionslösung hinzugegeben.

Ausbeute: 10,44 g (93%)

Schmelzpunkt: 179 °C

EI-Massenspektrum: $m/z = 245$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,58 (d, 2H, $J=7,2\text{Hz}$); 7,43 (td, 6H, $J=7,1\text{Hz}$, $J=17,5\text{Hz}$); 7,31 (d, 2H, $J=6,6\text{Hz}$); 7,17 (d, 1H, $J=7,7\text{Hz}$); 7,03 (d, 1H, $J=7,4\text{Hz}$); 6,95 (s, 1H); 3,79 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

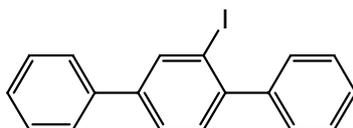
δ (^{13}C) [ppm]: 144,0; 141,4; 141,0; 139,3; 131,3; 129,3; 129,2; 129,1; 127,7; 127,6; 127,2; 126,9; 117,9; 114,5.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$

berechnet: C = 88,13; H = 6,16; N = 5,71

gefunden: C = 87,65; H = 6,65; N = 4,74

8.3.18 **Synthese von 2'-Iodo(*para*-terphenyl) (56)**



Synthesebeschreibung:

Eine Suspension von 2'-Amino-*para*-terphenyl **55** (4,29 g; 18 mmol) wird in konzentrierter Salzsäure (5 ml) und 11 ml Wasser mit NaNO_2 (1,5 g; 23 mmol) in 11 ml H_2O bei 0 °C für 2,5 Stunden diazotiert. Zu der kalten Suspension wird eine auf 0 °C gekühlte Lösung von Kaliumiodid (3,85 g; 23 mmol) in 5 ml H_2O langsam zugegeben. Die Lösung wird langsam auf 80 °C erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird mit Chloroform extrahiert und den Extrakt mit Wasser, gesättigter Natriumthiosulfatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird mittels Rotationsverdampfer abdestilliert und der braune Feststoff über Aluminiumoxid mit dem Eluentengemisch aus Toluol und Cyclohexan (3/2) gereinigt.

Ausbeute: 4,51 g (70% weiß kristallin)

Schmelzpunkt: 101-103 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 356$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 8,14 (d, 1H, $J=1,7\text{Hz}$); 7,38 (m, 12H)

^{13}C -NMR (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

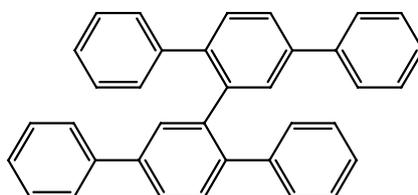
δ (^{13}C) [ppm]: 145,5; 143,9; 141,9; 141,8; 139,1; 138,3; 130,6; 129,8; 129,7; 129,3; 128,3; 127,4; 127,3; 127,2.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{I}$

berechnet: C = 60,69; H = 3,68

gefunden: C = 61,13; H = 3,44

8.3.19 Synthese von 2'-Bis(1,1':4',1''-terphenyl) (57)



Synthesebeschreibung:

In einen sorgfältig ausgeheizten Schlenkrohr (100 ml Fassungsvermögen) wird das 2'-Iodo-*para*-terphenyl **56** (7,5 g; 21 mmol) in 100 ml Toluol unter Argongasatmosphäre gelöst und zu einem 250 ml Schlenkkolben, gefüllt mit 2,2'-Bipyridin (3,48 g; 22 mmol) und $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (6,04 g; 22 mmol) in 13,4 ml DMF, 50 ml Toluol und 1,37 ml COD (1,2 g; 11 mmol) welche eine halbe Stunde bei 80 °C gerührt wurde langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C 24 Stunden unter Lichtausschluss gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung, werden ca. 300 ml Chloroform hinzugegeben und anschließend mit Wasser, gesättigter EDTA-Lösung, und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Die beigefarbene zähe Masse wird mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus Hexan und Toluol (4:1) als mobile Phase via Säulenchromatographie gereinigt.

Ausbeute: 3,87 g (80%, weiß kristallin)

Schmelzpunkt: 193 °C

EI-Massenspektrum: $m/z = 458$ (M^+)

FD-Massenspektrum: $m/z = 458$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,65 (d, 2H, $J=1,8\text{Hz}$); 7,57 (m, 6H); 7,40 (t, 4H, $J=7,6\text{Hz}$); 7,29 (m, 6H); 7,06 (m, 6H); 6,78 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

141,0; 140,7; 140,5; 140,4; 139,9; 130,8; 130,7; 129,6; 129,0; 127,8; 127,6; 127,2; 126,4; 126,2.

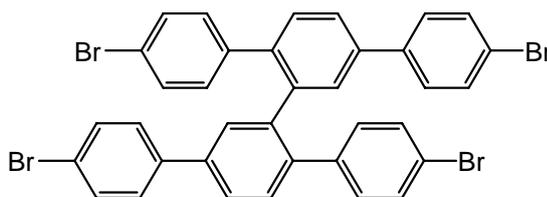
Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{26}$

berechnet %: C = 94,29; H = 5,71

gefunden %: C = 94,01; H = 5,27

8.3.20.a Synthese von 2'-Bis(4,4''-(dibrom)-1,1':4',1''-terphenyl) (58)

Bromierung mit FeCl_3

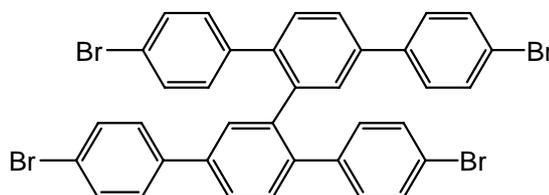


Synthesebeschreibung:

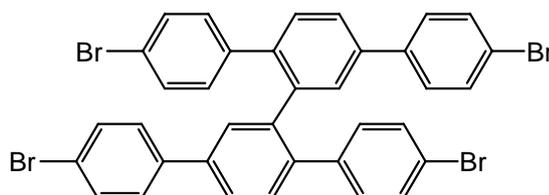
Wasserfreies Eisen(III)-chlorid (0,035 g; 0,22 mmol) wird zu einer Lösung von **57** (2 g; 4,4 mmol) in 13 ml Methylenchlorid gegeben. Anschließend wird das Brom (0,92 ml; 17,9 mmol) in 2,2 ml Methylenchlorid gelöst und tropfenweise zu der ersten Lösung innerhalb von 10 min zugegeben. Die Lösung wird nun 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen, fällt das Produkt aus. Das Produkt wird mit der Saugflasche abfiltriert und mit kaltem Methylenchlorid nachgewaschen. Nach dem Trocknen erhält man einen gelben Feststoff. Der Feststoff wird mit Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,28 g (97% hellgelbes Pulver)

FD-Massenspektrum: $m/z = 853,8$ (pentabromiert); $773,7$ (tetrabromiert); $695,9$ (tribromiert)

8.3.20.b Synthese von 2'-Bis(4,4''-(dibrom)-1,1':4',1''-terphenyl) (58)Bromierung mit BTMA-Br₃**Synthesebeschreibung:**

Das Benzyltrimethylammoniumbromid (2,46 g; 6,3 mmol) und Zinkchlorid (0,95 g; 7 mmol) werden mit 30 ml Essigsäure in einem 100 ml Zweihalskolben (mit Aluminiumfolie verkleidet) vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wird **57** (0,7 g; 1,5 mmol) gelöst in 30 ml trockenem Methylenchlorid, in den Reaktionskolben zugespritzt. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, mit 20 ml Wasser und 20 ml 5%ige NaHSO₄-Lösung versetzt, geschüttelt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,34 g (31%, weißes Pulver)**EI-Massenspektrum:** [M⁺] = 616 [dibromiert];**8.3.20.c Synthese von 2'-Bis(4,4''-(dibrom)-1,1':4',1''-terphenyl) (58)**CuBr₂*Al₂O₃ –Methode**Synthesebeschreibung:**

In einem 100 ml Rundkolben wird zu **57** (0,51 g; 1,1 mmol), welches in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, das auf Aluminiumoxid geträgerte Kupfer(II)-bromid (7,25 g;

10,9 mmol) hinzugegeben und unter Rühren und kompletten Lichtausschluss auf 80 °C für 48 h erhitzt. Anschließend wird zu der Lösung 400 ml CHCl₃ gegeben, erhitzt und heiß abfiltriert. Das Filtrat wird im Scheidetrichter zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert und aus Hexan umkristallisiert.

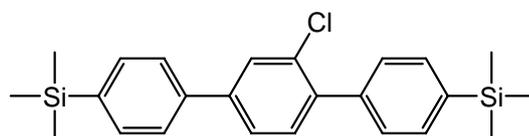
Trägerung des Kupfer(II)-bromids auf Aluminiumoxid:

Das Kupfer(II)-bromid wird in destilliertem Wasser gelöst und mit Al₂O₃ versetzt und anschließend das Wasser am Rotationsverdampfer abgezogen. Das geträgerte Kupfer(II)-bromid wird im Hochvakuum bei 100 °C über 24 h getrocknet.

Ausbeute: 0,49 g (58%)

FD-Massenspektrum: m/z = 776,4 (tetrabromiert); 856,1 (pentabromiert);
697,7(tribromiert)

8.3.21 Synthese von 2'-Chlor-(4,4''-bis(trimethylsilyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (59)



Synthesebeschreibung:

Ein 250 ml Zweihalskolben wird sorgfältig ausgeheizt und anschließend mit Argon inertisiert. Das 2,5-Dibromchlorbenzol (6 g; 22,2 mmol), 4-Trimethylsilylbenzolboronsäure (10 g; 51,6 mmol), Kaliumhydroxid (16 g; 286 mmol) und der Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid-katalysator (1 g; 1,4 mmol) werden in den Kolben zugegeben und noch einmal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wird das trockene THF hinzugegeben und über 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Reaktion wird Chloroform hinzugefügt, im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird mit dem Laufmittel Hexan säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt und aus Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 7,84 g (86%, weiss kristallin)

Schmelzpunkt: 115 °C

FD-Massenspektrum: m/z = 409 (M⁺)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹H) [ppm]: 7,67 (d, 1H, J=1,7Hz); 7,55 (d, 6H, J=7,8Hz); 7,51 (dd, 1H, J=1,7Hz, J=8,0Hz); 7,45 (d, 2H, J=7,9Hz); 7,38 (d, 1H, J=8,0Hz); 0,30 (s, 9H); 0,29 (s, 9H).

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄):

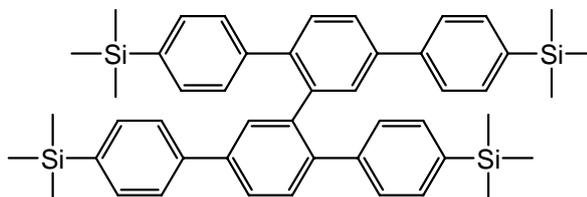
δ (¹³C) [ppm]: 141,7; 140,6; 140,1; 139,6; 139,4; 139,3; 134,3; 133,4; 132,9; 132,1; 129,0; 128,7; 126,5; 125,8; -0,68; -0,72.

Elementaranalyse: C₂₄H₂₉ClSi₂

berechnet %: C = 70,46; H = 7,14; Cl = 8,67

gefunden %: C = 70,26; H = 7,10; Cl = 8,53

8.3.22 Synthese von 2'-Bis(4,4''-bis(trimethylsilyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (60)



Synthesebeschreibung:

In einem sorgfältig ausgeheizten 100 ml Schlenkrohr wird **60** (3,5 g; 8,6 mmol) in 50 ml Toluol unter Argonatmosphäre aufgelöst und zu einem 100 ml Schlenkcolben, gefüllt mit 2,2'-Bipyridin (1,99 g; 12,8 mmol) und Ni(COD)₂ (3,55 g; 12,8 mmol) in 9 ml DMF, 20 ml Toluol und Cyclooctadien (1,64 ml; 13,7 mmol), zugespritzt und 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Chloroform versetzt mit Wasser, gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung die organische Phase gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird mittels Rotationsverdampfer abdestilliert und über eine kleine Säule mit Kieselgel als Trägermaterial mit einem (1:9) Toluol/Hexan Gemisches aufgereinigt. Das Lösungsmittel wird nochmals entfernt und der Feststoff in Dichlormethan aufgelöst. Zu der Lösung wird Heptan hinzugefügt und das Dichlormethan langsam entweichen lassen. Die heptanhaltige Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und der Feststoff anschließend abfiltriert und vakuumgetrocknet.

Ausbeute: 2,4 g (75%, weiß kristallin)

Schmelzpunkt: 194 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 747 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta (^1\text{H})$ [ppm]: 7,63 (d, 2H, $J=1,8\text{Hz}$); 7,57 (dd, 2H, $J=1,8\text{Hz}$, $J=8,0\text{Hz}$); 7,52 (q, 8H, $J=8,1\text{Hz}$); 7,28 (d, 2H, $J=8,0\text{Hz}$); 7,12 (d, 4H, $J=7,9\text{Hz}$); 6,65 (d, 4H, $J=7,9\text{Hz}$); 0,26 (s, 18H); 0,22 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

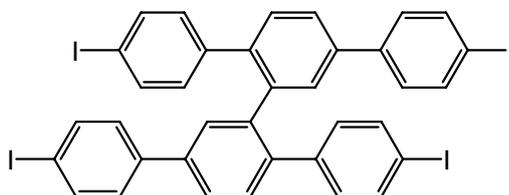
$\delta (^{13}\text{C})$ [ppm]: 141,1; 140,7; 140,3; 140,2; 139,8; 139,7; 137,9; 134,2; 132,9; 130,9; 130,7; 128,7; 126,5; 126,3; -0,7.

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{Si}_4$

berechnet: C = 77,14; H = 7,82

gefunden: C = 77,08; H = 8,18

8.3.23 Synthese von 2'-Bis(4,4''-(diiod)-1,1':4',1''-terphenyl) (61)



Synthesebeschreibung:

Zu einer Lösung von **60** (2,2 g; 3 mmol) in 120ml Methylenchlorid wird eine 1 molare Lösung von Iodchlorid in Dichlormethan (2,4 g = 14,8 ml; 14,8 mmol) bei 0 °C langsam zugetropft. Anschließend wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Der ausgefallene weiß bis rosafarbene Niederschlag wird abfiltriert und der Feststoff mit ca. 300ml kaltem Dichlormethan gewaschen.

Ausbeute: 2,73 g (96% weiß kristallin)

Schmelzpunkt: 398 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 963,4 (M^+)$

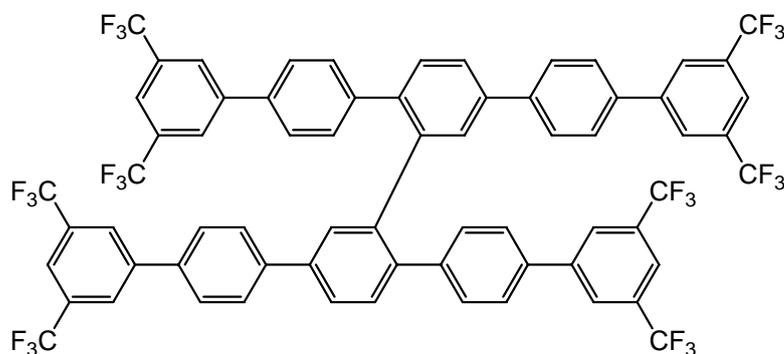
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,75 (d, 4H, $J=8,4\text{Hz}$); 7,52 (dd, 4H, $J=2,1\text{Hz}$, $J=10,2\text{Hz}$); 7,40 (d, 4H, $J=8,3\text{Hz}$); 7,25 (dd, 6H, $J=8,1\text{Hz}$, $J=11,6\text{Hz}$); 6,47 (d, 4H, $J=8,4\text{Hz}$).

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{I}_4$

berechnet %: C = 44,94; H = 2,30

gefunden %: C = 45,00; H = 1,31

8.3.24 Synthese von 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (62)**Synthesebeschreibung:**

Das 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylboronsäure (1,07 g; 4,2 mmol), **61** (0,5 g; 0,52 mol) werden in 250 ml Xylol gelöst, 10 ml einer 1,25 molaren Lösung von Na_2CO_3 zugegeben und der 500 ml Zweihalskolben mit Argon belüftet. Anschließend wird unter Lichtausschluss zum Sieden erhitzt. Das in 50 ml Xylol gelöste Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0,06 g; 0,05 mmol) wird langsam mittels einer Spritze hinzugespritzt. Die Reaktionslösung wird 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wird mit 5 ml 2 N HCl Lösung abgebrochen, die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter überführt und die organische von der wässrigen abgetrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit Toluol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch von 1:9 Toluol : Hexan gereinigt und aus *n*-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,31 g (46% weißes Pulver)

Schmelzpunkt: 251 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 1306,9$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 8,01 (s, 4H); 7,95 (s, 4H); 7,83 (d, 4H, $J=7,8\text{Hz}$); 7,74 (d, 2H, $J=1,8\text{Hz}$); 7,70 (d, 2H, $J=3,6\text{Hz}$); 7,68 (dd, 4H, $J=2,1\text{Hz}$, $J=5,4\text{Hz}$); 7,65 (d, 4H, $J=8,4\text{Hz}$); 7,43 (d, 2H, $J=8,0\text{Hz}$); 7,37 (d, 4H, $J=8,2\text{Hz}$); 7,00 (d, 4H, $J=8,2\text{Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

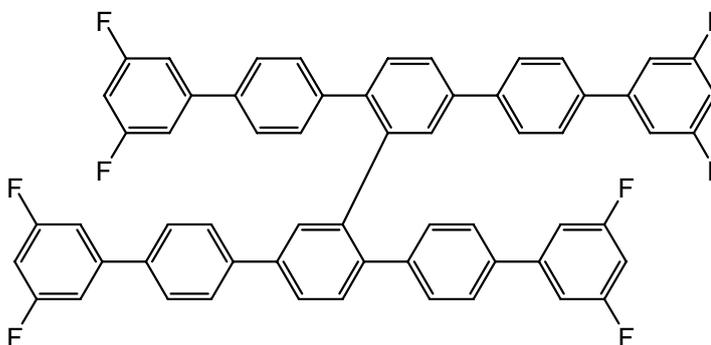
δ (^{13}C) [ppm]: 143,2; 143,1; 141,7; 141,1; 140,3; 139,8; 139,6; 137,7; 136,5; 133,1; 132,7; 132,4; 132,1; 131,1; 130,9; 130,5; 128,1; 127,9; 127,2; 127,1; 126,9; 126,8; 125,0; 122,3; 121,2; 121,1; 32,1; 29,9; 29,8; 29,5; 22,9.

Elementaranalyse: $\text{C}_{68}\text{H}_{34}\text{F}_{24}$

berechnet %: C = 62,49; H = 2,62

gefunden %: C = 62,71; H = 2,59

8.3.25 Synthese von 2'-Bis(4,4''-bis(3,5-trifluorphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (63)



Synthesebeschreibung:

Bis(triphenylphosphin)palladium-(II)-chlorid (0,022 g; 0,03 mmol), **61** (0,5 g; 0,52 mmol) und das Kaliumhydroxid (2,08 g; 37,2 mmol) wird in einem 250 ml Zweihalskolben gegeben mit 90 ml THF versetzt und dreimal mit Argon belüftet. Darauf folgend wird 0,89 ml vom Sauerstoff befreites Wasser hinzugegeben und die Lösung unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Zuletzt wird das in 10 ml THF gelöste 3,5-Difluorphenylboronsäure (0,59 g; 3,72 mmol) langsam in das Reaktionsgefäß gespritzt. Die Lösung wird 24 h unter Lichtausschluss und unter Rückfluss gerührt. Nach der Reaktion wird mit Wasser abgebrochen, Chloroform hinzugegeben und in einem Scheidetrichter sukzessiv mit destilliertem Wasser, gesättigter EDTA und NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase

wird über MgSO_4 getrocknet. Zur Entfernung des überschüssigen Palladiums wird nach dem Trocknen die Lösung über eine kleine Glasfritte, gepackt mit Kieselgel und Alox. laufen lassen. Anschließend wird das Lösungsmittel via Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem 1:9 Gemisch von Toluol: Hexan als mobile Phase aufgereinigt. Nach abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen weißen Feststoff. Das Produkt wird aus *n*-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,22 g (47%, weiß kristallin)

Schmelzpunkt: 257 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 906,9$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,77 (d, 2H, $J=1,9\text{Hz}$); 7,70 (d, 4H, $J=8,4\text{Hz}$); 7,66 (dd, 2H, $J=2,0\text{Hz}$, $J=8,1\text{Hz}$); 7,61 (d, 4H, $J=8,4\text{Hz}$); 7,36 (d, 2H, $J=8,0\text{Hz}$); 7,25 (d, 4H, $J=8,4\text{Hz}$); 7,13 (dd, 4H, $J=2,2\text{Hz}$, $J=8,5\text{Hz}$); 7,05 (dd, 4H, $J=2,2\text{Hz}$, $J=8,6\text{Hz}$); 6,86 (d, 4H, $J=8,3\text{Hz}$); 6,79 (td, 2H, $J=2,3\text{Hz}$, $J=9,0\text{Hz}$); 6,74 (td, 2H, $J=2,2\text{Hz}$, $J=9,0\text{Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

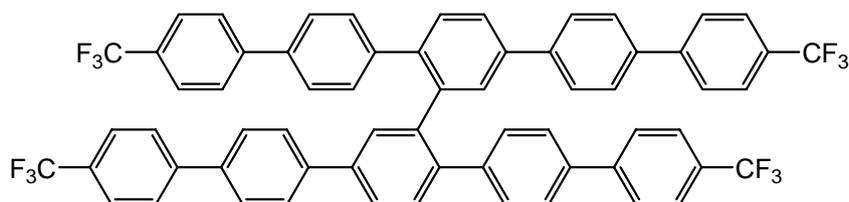
δ (^{13}C) [ppm]: 144,6; 144,5; 144,4; 144,3; 144,2; 141,2; 140,7; 140,5; 139,9; 139,6; 138,3; 137,0; 130,9; 130,6; 130,2; 127,8; 127,7; 126,7; 126,4; 110,2; 110,1; 110,0; 109,9; 109,8; 103,1; 103,0; 102,9; 102,7; 102,6; 102,5.

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{34}\text{F}_8$

berechnet %: C = 79,46; H: 3,78

gefunden %: C = 79,63; H: 3,56

8.3.26 Synthese von 2'-Bis(4,4''-bis(4-trifluormethylphenyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (64)



Synthesebeschreibung:

Bis(triphenylphosphin)palladium-(II)-chlorid (0,018 g; 0,026 mmol), **61** (0,5 g; 0,52 mmol) und Kaliumhydroxid (2,33 g; 37,2 mmol) wird in einen 250 ml Zweihalskolben gegeben mit

140 ml THF versetzt dreimal mit Argongas inertisiert und zuletzt 1 ml argonisiertes Wasser hinzugefügt. Anschließend wird unter Lichtausschluß, die in 10 ml THF gelöste (4-Trifluormethyl)boronsäure (0,79 g; 4,2 mmol) hinzugegeben und die Mischung 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion mit Wasser wird Chloroform zu der Lösung zugegeben, die Lösung in einen Scheidetrichter überführt und mit Wasser, EDTA-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und schließlich das Lösungsmittel abrotiert. Das entstandene Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch von Toluol : Hexan (1:9) gereinigt. Das Produkt wird aus *n*-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,33 g (61% weißes Pulver)

FD-Massenspektrum: $m/z = 1035 (M^+)$

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta (^1\text{H})$ [ppm]: 7,79 (d, 2H, $J=1,8\text{Hz}$); 7,69 (m, 24H); 7,37 (d, 2H, $J=7,9\text{Hz}$); 7,30 (d, 4H, $J=8,2\text{Hz}$); 7,15 (td, 2H, $J=6,5\text{Hz}$, $J=12,1\text{Hz}$); 6,87 (d, 4H, $J=8,2\text{Hz}$).

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄):

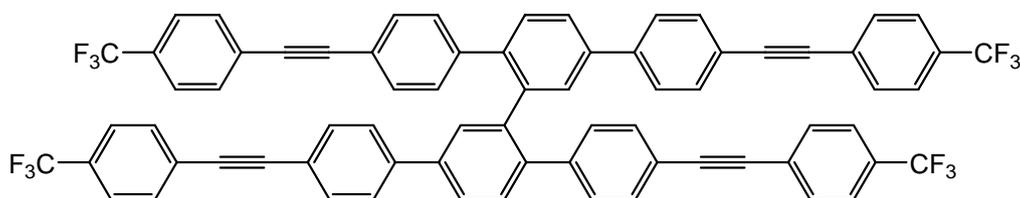
$\delta (^{13}\text{C})$ [ppm]: 144,6; 144,4; 140,9; 140,6; 140,4; 140,0; 139,6; 137,8; 130,9; 130,7; 130,2; 129,3; 128,5; 128,0; 127,8; 127,5; 127,4; 126,7; 126,6; 126,0; 125,6; 29,9.

Elementaranalyse: C₆₄H₃₈F₂

berechnet %: C = 74,27; H = 3,70

gefunden %: C = 74,02; H = 3,55

8.3.27 Synthese von 2'-Bis(4,4''-bis(4-trifluormethylphenylethynyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (65)



Synthesebeschreibung:

Zu der inertisierten Lösung von **61** (0,4 g; 0,42 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0,049 g; 0,042 mmol) in 50 ml eines 4:1 Gemisches von Piperidin und THF,

wird das 4-Ethynyl- α,α,α -trifluortoluol (0,33 g; 1,95 mmol) langsam zugegeben. Anschließend wird zu der Reaktionslösung Kupfer(I)-iodid (0,004 g; 0,021 mmol) bei 0 °C zugeführt und unter Lichtausschluss über 24 h gerührt. Nach der Reaktion wird der weiße Niederschlag abfiltriert und mit Dichlormethan gründlich waschen.

Ausbeute: 0,34 g (71% weißes Pulver)

FD-Massenspektrum: $m/z = 1130,2 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,69 (d, 2H, $J=1,8\text{Hz}$); 7,60 (m, 26H); 7,32 (d, 2H, $J=8,0\text{Hz}$); 7,28 (d, 4H, $J=8,0\text{Hz}$); 6,81 (d, 4H, $J=8,1\text{Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

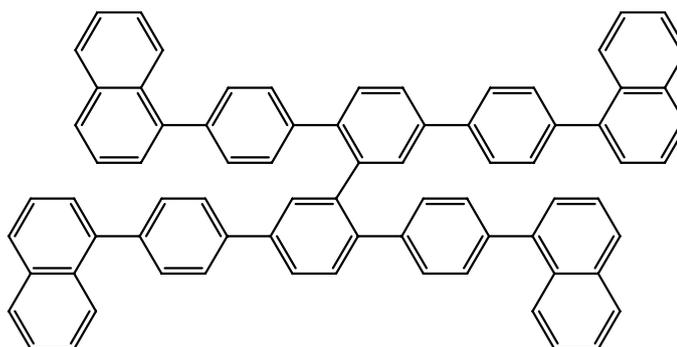
δ (^{13}C) [ppm]: 164,1; 164,0; 162,1; 153,3; 148,0; 141,4; 141,0; 140,9; 140,4; 140,1; 139,8; 138,3; 132,5; 132,1; 132,0; 131,4; 131,3; 130,8; 130,6; 129,6; 129,0; 127,2; 126,6; 125,5; 125,4; 125,2; 23,5; 14,7.

Elementaranalyse: $\text{C}_{72}\text{H}_{38}\text{F}_{12}$

berechnet %: C = 76,46; H = 3,39

gefunden %: C = 76,76; H = 2,89

8.3.28 Synthese von 2'-Bis(4,4''-bis(1-naphtyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (66)



Synthesebeschreibung:

Bis(triphenylphosphinpalladium(II)-chlorid (0,058 g, 0,083 mmol), **61** (0,8 g; 0,83 mmol) und Kaliumhydroxid (2,79 g; 49,8 mmol) werden in einem 250 ml Zweihalskolben in 150 ml trockenem THF gelöst und das Gefäß mit Schutzgas geflutet. Anschließend wird unter Lichtausschluss und unter Rückfluss die Lösung zum Sieden erhitzt und 1-Naphtylboronsäure (0,86 g; 5 mmol), gelöst in 50 ml trockenem THF, langsam in den Reaktionskolben

zugegeben. Die Lösung wird 24 h unter Lichtausschluss Rückfluss gekocht. Nach der Reaktion wird zu der Lösung Chloroform hinzugegeben mit Wasser, gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel mit einem Gemisch von 3:7 Toluol/Hexan säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff. Dieser wird anschließend in salzsaurem Methanol umgefällt. Das weiße Pulver wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0,4 g (50% weiß pulvrig)

FD-Massenspektrum: m/z = 963.2 (M⁺)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹H) [ppm]: 7,97 (t, 4H, J=8,0Hz); 7,93 (d, 2H, J=1,8Hz); 7,89 (d, 2H, J=8,1Hz); 7,81 (m, 12H); 7,59 (d, 4H, J=8,1Hz); 7,55 (d, 2H, J=8,2Hz); 7,51 (d, 2H, J=8,3Hz); 7,45 (m, 12H); 7,36 (d, 2H, J=7,3Hz); 7,32 (d, 4H, J=8,1Hz); 7,11 (d, 4H, J=8,1Hz).

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄):

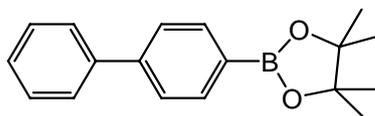
δ (¹³C) [ppm]: 140,8; 140,4; 140,3; 140,2; 140,1; 140,0; 139,8; 139,5; 139,1; 134,2; 134,1; 132,0; 131,9; 131,0; 130,9; 130,8; 129,7; 129,6; 128,6; 128,5; 128,0; 127,9; 127,2; 127,1; 127,0; 126,5; 126,4; 126,3; 126,2; 126,1; 126,0; 125,7.

Elementaranalyse: C₇₆H₅₀

berechnet %: C = 94,77; H = 5,23

gefunden %: C = 94,56; H = 4,89

8.3.29 Synthese von 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)-1,1'-biphenyl (67)



Synthesebeschreibung:

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 4-Brom-*para*-biphenyl (5 g; 22 mmol) in 80 ml trockenem THF, wird tropfenweise (20,6 ml; 33 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von *n*-BuLi in Hexan eingespritzt. Dieses Gemisch wird 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wird 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (6,2 g; 33 mmol) langsam zu der Lösung

hinzugegeben und anschließend erst 15 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktion wird mit Wasser abgebrochen, die Phase getrennt und die wässrige Phase nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, das Dichlormethan abdestilliert und das Produkt aus Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,92 g (64% weiß kristallin)

Schmelzpunkt: $111\text{ }^{\circ}\text{C}$

FD-Massenspektrum: $m/z = 280,1\text{ (M}^+)$

$^1\text{H-NMR (400MHz, C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$:

$\delta\text{ (}^1\text{H) [ppm]}$: 7,85 (d, 2H, $J=8,0\text{Hz}$); 7,57 (m, 4H); 7,41 (t, 2H, $J=7,5\text{Hz}$); 7,32 (t, 1H, $J=7,3\text{Hz}$); 1,30 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR (100MHz, C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$:

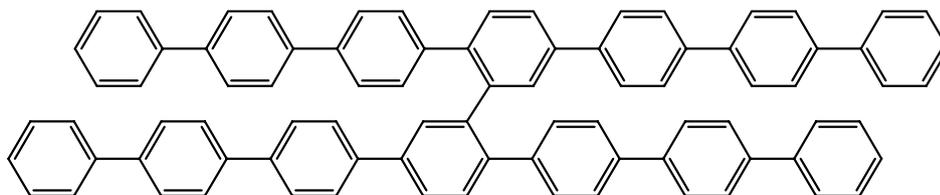
$\delta\text{ (}^1\text{H) [ppm]}$: 143,9; 141,1; 135,6; 129,2; 128,0; 127,5; 126,7; 84,1; 25,2.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BO}_2$

berechnet %: C = 71,17; H = 7,55; B = 3,86

gefunden %: C = 71,32; H = 7,88; B = 3,80

8.3.30 Synthese von 2''''-Bis(heptaphenyl) (68)



Synthesebeschreibung:

Das 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)-1,1'-biphenyl **67** (0,7 g; 2,5 mmol) und **61** (0,5 g; 0,5 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt, Na_2CO_3 -Lösung (1,4 g; 25 mmol) zugegeben und das Gefäß mit Schutzgas geflutet. Anschließend wird unter Lichtausschluss zum Sieden erhitzt und der in Toluol gelöste Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0)-Katalysator (0,24 g; 0,21 mmol) langsam zugegeben. Nach Zugabe von 2 ml Butanol wird 3 Tage unter Rückfluss gerührt. Nach Abbruch der Reaktion mit 3 ml verd. Salzsäure wird die wässrige von der organischen Phase abgetrennt. Der bräunliche Feststoff wird abfiltriert und

das Lösungsmittel des Filtrats abdestilliert. Der gelbliche Feststoff wird in wenig Dichlormethan gelöst und in einer sauren Methanol Lösung umgefällt. Der weisse Feststoff wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0,09 g (16% weiss)

FD-Massenspektrum: $m/z = 1067 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta (^1\text{H})$ [ppm]: 7,61 (m, 28H); 7,48 (s, 2H); 7,26 (m, 28H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

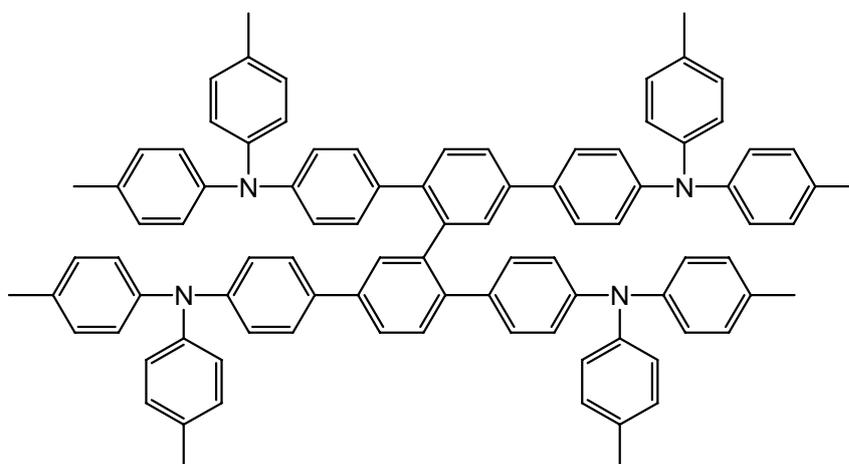
$\delta (^1\text{H})$ [ppm]: 141,0; 140,5; 140,4; 140,3; 140,2; 140,1; 139,8; 139,7; 139,6; 138,9; 138,8; 134,5; 130,6; 130,5; 130,2; 129,8; 129,0; 128,9; 128,2; 128,1; 128,0; 127,9; 127,7; 127,6; 127,5; 127,4; 127,3; 127,2; 127,1; 126,8; 126,7; 126,6; 126,5; 126,4.

Elementaranalyse: $\text{C}_{84}\text{H}_{58}$

berechnet %: C = 94,52; H = 5,48

gefunden %: C = 94,22; H = 5,64

8.3.31 Synthese von 2,2',5,5'-Tetra(4-N,N-(ditolylamino)phenyl)-biphenyl (69)



Synthesebeschreibung:

Zuerst wird das Ethylmagnesiumbromid (0,94 g = 7 ml; 7·mmol) in einen 50 ml Schlenkkolben zugegeben und mit Argon inertisiert. Das Di(*para*-tolyl)amin (1,23 g; 6,23 mmol) wird in einem zweiten Kolben in 15 ml trockenem THF gelöst und zur Ethylmagnesiumbromidlösung zugegeben und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird das THF abgezogen. In einem 100 ml Schlenkkolben wird **61** (1 g; 1,04 mmol), das

8. Experimenteller Teil

Triphenylphosphin (0,114 g; 0,43 mmol) sowie der $\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$ -Katalysator (0,142 g; 0,214 mmol) zugegeben, mit Argon inertisiert, und mit 30 ml trockenem Toluol suspendiert. Das weiß-beige Grignard-Addukt wird in 30 ml trockenem Toluol gelöst und anschließend in das Reaktionsgefäß überführt. In einem Ölbad wird das Reaktionsgefäß auf 100 °C aufgeheizt und über 48 h gerührt. Zu der Reaktionslösung wird Chloroform hinzugegeben mit Wasser die Reaktion abgebrochen, und 2 mal mit Wasser, anschließend mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen und die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird via Rotationsverdampfer entfernt. 1.Reinigung mit Kieselgel und einem Eluentgemisch von 25% Toluol in Hexan. Entfernung der niedermolekularen Nebenprodukte. 2.Reinigung über Kieselgel mit 50% Toluol in Hexan. Dabei wird das Produkt vom nicht umgesetzten Edukt Diphenylamin getrennt.

Ausbeute: 0,44 g (34%, gelber Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 1239$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,54 (d, 2H, $J=1,8\text{Hz}$); 7,50 (dd, 2H, $J=1,9\text{Hz}$, $J=8,1\text{Hz}$) 7,39 (d, 4H, $J=8,6\text{Hz}$); 7,31 (d, 2H, $J=8,0\text{Hz}$); 7,01 (m, 20H); 6,89 (dd, 16H, $J=8,4\text{Hz}$, $J=16,8\text{Hz}$); 6,73 (s, 8H); 2,28 (s, 12H); 2,23 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

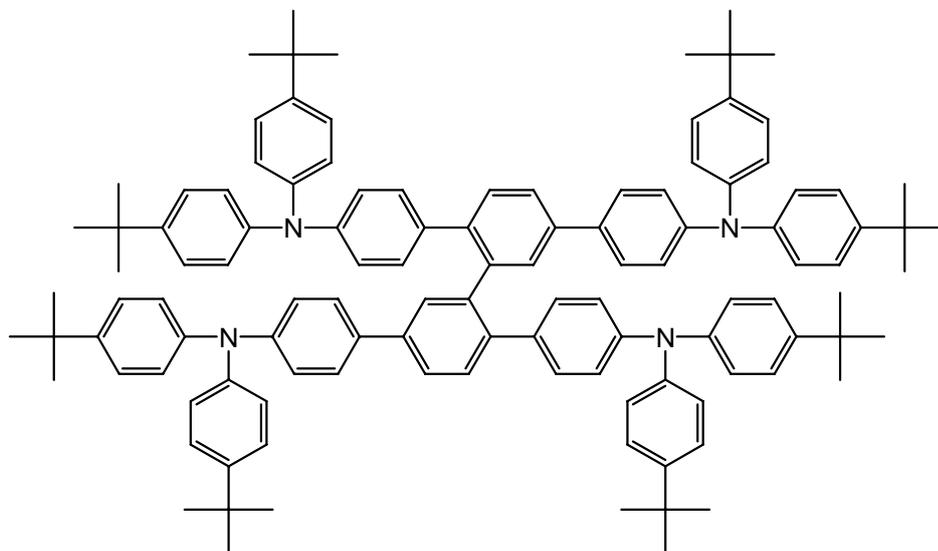
δ (^{13}C) [ppm]: 147,9; 146,8; 145,6; 145,5; 140,6; 139,3; 139,0; 134,7; 133,7; 132,7; 132,3; 130,4; 130,1; 130,0; 129,3; 128,5; 127,6; 127,2; 125,6; 125,5; 125,0; 124,6; 123,1; 122,6; 21,0; 20,9.

Elementaranalyse: $\text{C}_{92}\text{H}_{78}\text{N}_4$

berechnet: C = 89,14; H = 6,34; N = 4,52

gefunden: C = 88,63; H = 6,76; N = 4,61

8.3.32 Synthese von 2,2',5,5'-Tetra(4-N,N-(4-tert.butylphenyl)aminophenyl)biphenyl (70)



Synthesebeschreibung:

Zuerst wird das Ethylmagnesiumbromid (0,94 g = 7 ml; 7·mmol) in einen 50 ml Schlenkkolben zugegeben und mit Argon inertisiert. Das Di(*para*-tert.butyl)-amin (1,74 g; 6,24 mmol) wird in einem zweiten Kolben in 15 ml trockenem THF gelöst und zur Ethylmagnesiumbromidlösung zugegeben und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird das THF abgezogen. In einem 100 ml Schlenkkolben wird **61** (1 g; 1,04 mmol), das Triphenylphosphin (0,114 g; 0,43 mmol) sowie der NiCl₂(P(Ph)₃)₂-Katalysator (0,142 g; 0,214 mmol) zugegeben, mit Argon inertisiert, und mit 30 ml trockenem Toluol suspendiert. Das weiß-beige Grignard-Addukt wird in 30 ml trockenem Toluol gelöst und anschließend in das Reaktionsgefäß überführt. In einem Ölbad wird das Reaktionsgefäß auf 100 °C aufgeheizt und über 48 h gerührt. Zu der Reaktionslösung wird Chloroform hinzugegeben mit Wasser die Reaktion abgebrochen, und 2 mal mit Wasser, anschließend mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen und die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird mittels Rotationsverdampfer entfernt. Reinigung mit Kieselgel und einem Eluentengemisch von 25% Toluol in Hexan.

Ausbeute: 0,35 g (21%, weiß gelblich Feststoff)

FD-Massenspektrum: m/z = 1576 (M⁺)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹H) [ppm]: 7,59 (d, 2H, J=1,9Hz); 7,52 (dd, 2H, J=1,9Hz, J=8,1Hz); 7,45 (d, 4H, J=8,7Hz); 7,31 (d, 2H, J=8,1Hz); 7,21 (d, 8H, J=8,6Hz); 7,13 (d, 8H, J=8,7Hz); 7,06 (d, 4H, J=8,6Hz);

7,00 (d, 8H, J=8,6Hz); 6,89 (d, 8H, J=8,7Hz); 6,74 (d, 8H, J=4,3Hz); 1,28 (s, 36H);
1,24 (s, 36H).

^{13}C -NMR (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

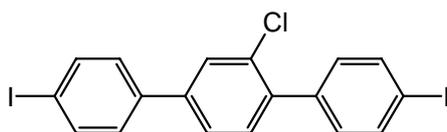
δ (^{13}C) [ppm]: 169,0; 168,4; 161,4; 157,9; 152,6; 150,9; 149,1; 148,0; 147,4; 146,6; 146,1;
145,6; 145,3; 145,2; 140,7; 139,3; 139,1; 135,0; 133,8; 130,4; 130,2; 130,1; 127,6; 126,2;
126,0; 125,5; 124,3; 123,8; 123,5; 123,4; 121,0; 119,2; 117,5; 31,7.

Elementaranalyse: $\text{C}_{116}\text{H}_{126}\text{N}_4$

berechnet: C = 88,39; H = 8,06; N = 3,55

gefunden: C = 88,15; H = 8,43; N = 3,42

8.3.33 **Synthese von 2'-Chlor(4,4''-diiod-1,1':4',1''-terphenyl) (71)**



Synthesebeschreibung:

59 (3 g; 7,3 mmol) wird in 100 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird 1molare Iodchloridlösung in Dichlormethan (4,06 g; 25 mmol) langsam zugegeben und über Nacht gerührt. 50 ml einer 1molaren Lösung von Natriumdisulfit wird zugegeben mit Dichlormethan extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der weiße Feststoff wird nochmal in Dichlormethan aufgelöst, ca. 80 ml n-Heptan hinzugegeben, das Dichlormethan abdestilliert und die heptanhaltige Lösung in den Kühlschrank gestellt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 3,36 g (89% weiß kristallin)

Schmelzpunkt: 183 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 516,5$ (M^+)

^1H -NMR (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,73 (dd, 4H, J=2,7Hz, J=8,4Hz); 7,60 (d, 1H, J=1,7Hz); 7,43 (dd, 1H, J=1,6Hz, J=8,0Hz); 7,30 (dd, 3H, J=8,2Hz, J=11,5Hz); 7,17 (d, 2H, J=8,3Hz).

^{13}C -NMR (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

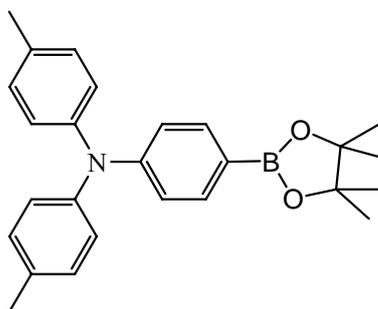
δ (^{13}C) [ppm]: 141,0; 138,9; 138,6; 138,5; 138,4; 137,6; 133,0; 131,9; 131,6; 129,1; 128,6; 125,7; 94,4; 94,2.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ClI}_2$

berechnet %: C = 41,85; H = 2,15

gefunden %: C = 41,72; H = 1,39

8.3.34 Synthese von (4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)-4',4''-dimethyltriphenylamin (72)



Synthesebeschreibung:

Zu einer gekühlten Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ von 4-Brom-4',4''-dimethyl-triphenylamin (3 g; 0,00852 mol) in 40 ml trockenem THF, wird tropfenweise eine 1,6molare hexanhaltige Lösung von n-BuLi (8 ml = 0,82 g; 12,8 mmol) hinzugegeben. Dieses Gemisch 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2,38g = 2,6 ml; 12,8 mmol) langsam zu der Lösung hinzugegeben und anschließend erst 15 Minuten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und dann bei RT für 24 h gerührt. Die Reaktion wird mit destilliertem Wasser abgebrochen. Die wässrige wird von der organischen Phase abgetrennt und nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet. Das Dichlormethan abdestilliert und das dunkelgrüne Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,78 g (82%, weiß kristallin)

Schmelzpunkt: $150\text{ }^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum: $m/z = 399,2$ (M^+)

^1H -NMR (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,55 (d, 2H, $J=8,3\text{Hz}$); 6,98 (dd, 8H, $J=8,3\text{Hz}$, $J=26,4\text{Hz}$); 6,90 (d, 2H, $J=8,4\text{Hz}$); 2,26 (s, 6H); 1,25 (s, 12H).

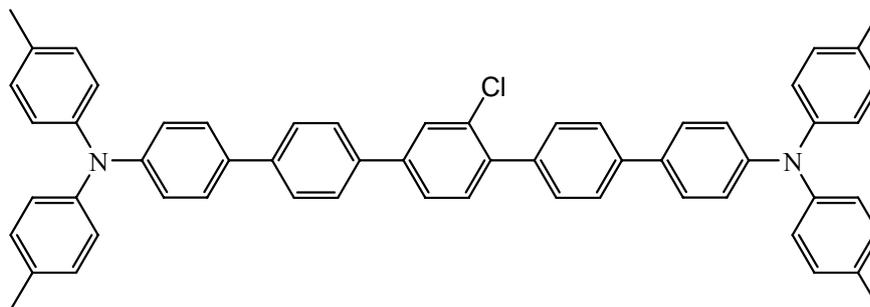
^{13}C -NMR (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^{13}C) [ppm]: 151,1; 144,9; 136,0; 133,4; 130,3; 125,5; 120,6; 83,7; 25,2; 21,3.

Elementaranalyse:

berechnet %: C = 78,20; H = 7,57; N = 3,51

gefunden %: C = 78,23; H = 7,67; N = 3,55

8.3.35 Synthese von 2,5-Bis(4-(N,N-di-tolylamino)biphenyl)-1-chlorbenzol (73)**Synthesebeschreibung:**

Ein 250 ml Zweihalskolben wird sorgfältig ausgeheizt und das Gefäß mit Argongas inertisiert. **71** (1 g; 1,9 mmol) wird mit **72** (1,78 g; 4,5 mmol), Kaliumhydroxid (2 g; 36,0 mmol) und dem Katalysator Bis(triphenylphosphino)palladium(II)-chlorid (0,11 g; 0,15 mmol) in den Kolben zugegeben und nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wird 60ml trockenes THF und 4,3 ml argonisiertes Wasser hinzugegeben und 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach der Reaktion wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan versetzt und im Scheidetrichter mit Wasser, gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl. Dieses Öl wird über eine Säule mit Kieselgel und Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Das Lösungsmittel wird eingengt und der erhaltene Feststoff aus Heptan umkristallisiert.

Ausbeute:

1,43 g (92%, weiß kristallin)

FD-Massenspektrum:

$m/z = 807,4$ (M^+)

 ^1H -NMR (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,72 (d, 1H, $J=1,7\text{Hz}$); 7,61 (d, 6H, $J=10,6\text{Hz}$); 7,55 (dd, 1H, $J=1,7\text{Hz}$, $J=8,0\text{Hz}$); 7,51 (d, 2H, $J=8,3\text{Hz}$); 7,44 (td, 5H, $J=7,5\text{Hz}$, $J=15,3\text{Hz}$); 7,02 (m, 20H); 2,27 (s, 12H).

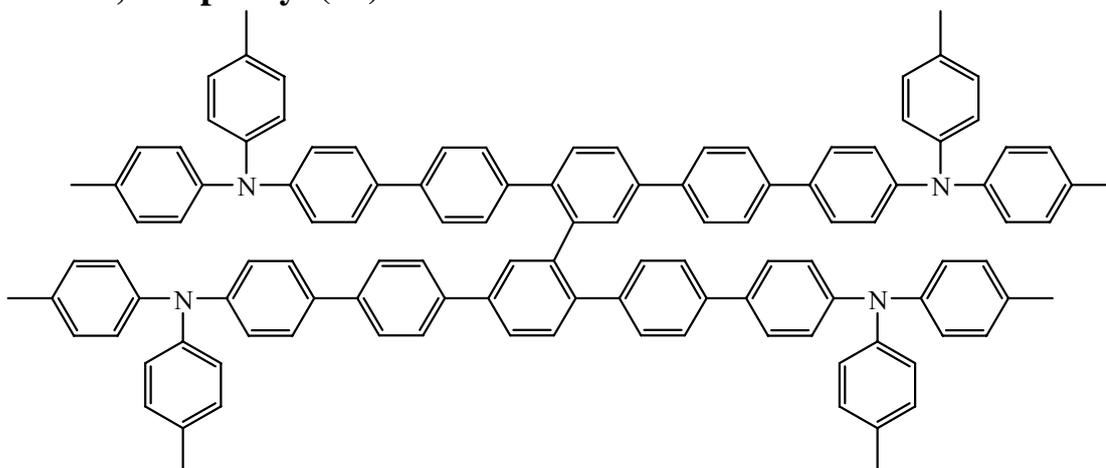
^{13}C -NMR (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^{13}C) [ppm]: 148,1; 148,0; 145,3; 145,2; 141,3; 140,4; 140,0; 138,9; 137,5; 137,4; 133,2; 133,1; 133,0; 132,9; 132,1; 130,3; 128,5; 127,7; 127,6; 127,2; 126,3; 125,7; 125,1; 125,0; 122,8; 122,7; 21,2.

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{47}\text{ClN}_2$

berechnet %: C = 86,27; H = 5,87; N = 3,47

gefunden %: C = 85,93; H = 6,49; N = 3,16

8.3.36 Synthese von 2,2',5,5'-Tetra(4-(N,N-di-tolylamino)biphenyl)-1,1'-biphenyl (74)**Synthesebeschreibung:**

In einem vollständig ausgeheiztem und mit Argon belüftetem 250 ml Rundkolben wird $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,26 g; 9,5 mmol) und Bipyridin (1,54 g; 9,9 mmol) zugegeben. **73** (0,7 g; 0,8 mmol) wird in einem 100 ml Schlenkgefäß in 120 ml trockenem THF gelöst und anschließend in das Reaktionsgefäß langsam zugegeben und zuletzt das Cyclooctadien (1,15 g = 1,26 ml; 1,1 mmol) zugespritzt und bis 80 °C erhitzt. Bei Erreichen der Temperatur von 80 °C wird der Rundkolben geschlossen, so dass es ein geschlossenes Gefäß wird. Die Reaktionsmischung wird für 48 h bei 80 °C gerührt. Nach der Reaktion wird mit Chloroform verdünnt, mit destilliertem Wasser, gesättigter EDTA und NaCl-Lösung gut ausschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das resultierende Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel als Trägermaterial und einem Gemisch von Toluol in Hexan (4:6) aufgereinigt.

Ausbeute: 0,2 g (30%, gelber glasiger Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 1543,0$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,75 (d, 2H, $J=1,8\text{Hz}$); 7,62 (q, 10H, $J=8,6\text{Hz}$); 7,46 (d, 4H, $J=8,6\text{Hz}$); 7,40 (d, 4H, $J=8,6\text{Hz}$); 7,34 (d, 2H, $J=8,0\text{Hz}$); 7,28 (d, 4H, $J=8,3\text{Hz}$); 7,02 (m, 40H); 6,84 (d, 4H, $J=8,3\text{Hz}$); 2,31 (s, 12H); 2,29 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

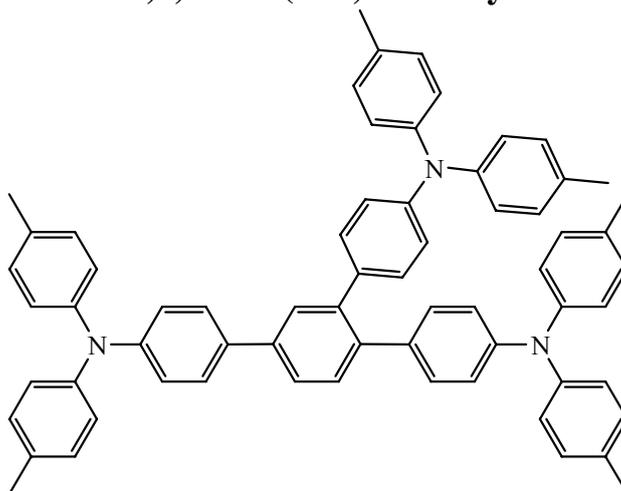
δ (^{13}C) [ppm]: 148,1; 147,9; 145,5; 145,4; 140,7; 140,1; 140,0; 139,5; 139,4; 138,9; 138,7; 134,0; 133,6; 132,9; 132,8; 130,7; 130,5; 130,2; 130,1; 130,0; 129,3; 128,5; 127,6; 127,5; 127,1; 126,1; 125,9; 125,6; 125,1; 125,0; 122,9; 122,8; 29,9, 21,0.

Elementaranalyse: $\text{C}_{116}\text{H}_{94}\text{N}_4$

berechnet %: C = 90,23; H = 6,14; N = 3,63

gefunden %: C = 90,02; H = 5,76; N = 3,37

8.3.37 Synthese von 1,2,4-Tris(4-N,N-di-tolylamino-phenyl)benzol (75)



Synthesebeschreibung:

In einem 250 ml Zweihalskolben wird das 1,2,5-Tribrombenzol (0,27 g; 0,85 mmol), **72** (1,12 g; 2,8 mmol), Kaliumhydroxid (1,2 g; 21,0 mmol) und der Katalysator Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid (0,059 g; 0,07 mmol) hinzugegeben und der Kolben mit Argon belüftet. Anschließend wird 50 ml trockenes THF hinzugegeben nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Zuletzt wird 0,5 ml argonisiertes Wasser hinzugegeben und über 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach der Reaktion wird Chloroform hinzugegeben mit Wasser und gesättigter NaCl Lösung gut gewaschen und über MgSO_4 die organische Phase getrocknet. Das Lösungsmittel wird via Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel als Trägermaterial und 30%igen Toluol/Hexan

Gemisches als Laufmittel aufgereinigt. Das erhaltene Produkt wird aus Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,5 g (66%, weißer Feststoff)

Schmelzpunkt: 234 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 892,2 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (^1H) [ppm]: 7,59 (d, 1H, $J=1,9\text{Hz}$); 7,53 (dd, 1H, $J=1,9\text{Hz}$, $J=8,0\text{Hz}$); 7,50 (d, 2H, $J=8,6\text{Hz}$); 7,42 (d, 1H, $J=8,0\text{Hz}$); 7,05 (m, 4H); 7,02 (d, 10H, $J=8,6\text{Hz}$); 6,99 (dd, 8H, $J=3,2\text{Hz}$, $J=5,2\text{Hz}$); 6,94 (dd, 8H, $J=1,5\text{Hz}$, $J=8,3\text{Hz}$); 6,88 (dd, 4H, $J=4,8\text{Hz}$, $J=8,5\text{Hz}$); 2,29 (s, 6H); 2,28 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

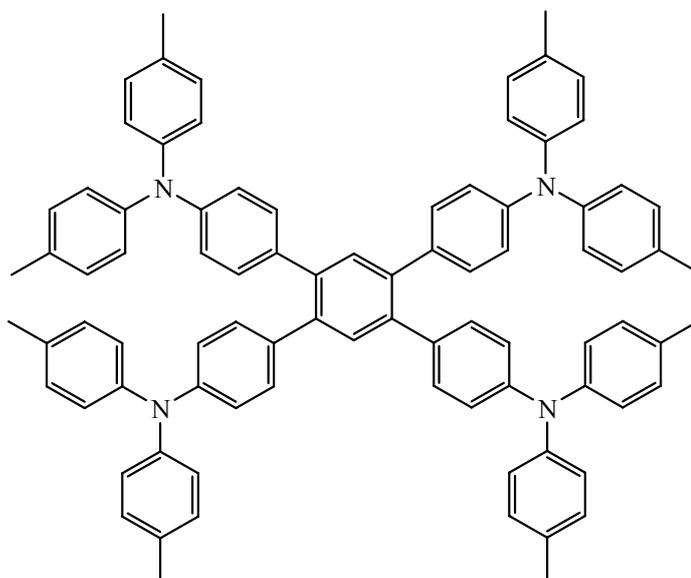
δ (^{13}C) [ppm]: 148,0; 147,0; 146,9; 145,7; 145,5; 141,1; 139,5; 139,2; 135,7; 135,2; 133,9; 132,8; 132,4; 132,3; 130,8; 130,7; 130,1; 130,0; 128,5; 127,7; 125,2; 124,9; 124,7; 124,6; 123,1; 122,8; 122,6, 21,0.

Elementaranalyse: $\text{C}_{66}\text{H}_{57}\text{N}_3$

berechnet %: C = 88,85; H = 6,44; N = 4,71

gefunden %: C = 88,57; H = 6,87; N = 4,56

8.3.38 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(4-N,N-di-tolylamino-phenyl)-benzol (76)



Synthesebeschreibung:

In einem 250 ml Zweihalskolben wird das 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (0,5 g; 1,27 mmol); **72** (3;04 g; 7,62 mol), Kaliumhydroxid (4,4 g; 76,2 mmol) und der Katalysator Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid (0,089 g; 0,1 mmol) hinzugegeben und der Kolben mit Argon belüftet. Anschließend wird 100 ml THF hinzugegeben. Zuletzt wird 1,8 ml von Sauerstoff befreites Wasser hinzugegeben und über 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach der Reaktion wird Chloroform hinzugegeben mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit 30%igen Toluol/Hexan Gemisches als Laufmittel aufgereinigt. Das erhaltene Produkt wird aus Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,48 g (32%, weißes Pulver)

Schmelzpunkt: 337 °C

FD-Massenspektrum: m/z = 1162,7 (M⁺)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹H) [ppm]: 7,42 (s, 2H); 7,05 (d, 8H, J=8,6Hz); 7,00 (d, 16H, J=8,4Hz); 6,94 (d, 16H, J=8,4Hz); 6,88 (d, 8H, J=8,6Hz); 2,27 (s, 24H).

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (¹³C) [ppm]: 147,0; 145,7; 139,3; 135,3; 132,3; 132,2; 130,8; 130,1; 124,6; 122,7; 21,0.

Elementaranalyse: C₈₆H₇₄N₄

berechnet %: C = 88,77; H = 6,41; N = 4,82

gefunden %: C = 88,40; H = 6,49; N = 4,71

9 Anhang

9.1 Literaturverzeichnis

- [1] C. K. Chiang, J. C. R. Fincher, W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [3] T. S. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York **1998**.
- [4] F. Hide, M.A. Díaz-García, B.J. Schwartz, A.J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430.
- [5] U. Scherf, K. Müllen, in *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, G. Hadziioannou, P.F. van Hutten (Hrsg.) Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [6] C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [7] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Tokito, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *28*, 269.
- [8] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799.
- [9] G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *J. Electron. Mater.* **1994**, *23*, 925.
- [10] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498.
- [11] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, S. Srivastava, *Science* **1994**, *265*, 1684.
- [12] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510.
- [13] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
- [14] J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. H. Friend, *Nature* **1988**, *335*, 137.
- [15] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [16] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416.
- [17] Y. Yang, *MRS Bulletin* **1997**, 31.
- [18] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **1996**, *273*, 884.
- [19] R. F. Service, *Science* **1996**, *273*, 878.
- [20] M. Deußen, H. Bässler, *Ch. i. U. Z.* **1997**, *31*, 76.
- [21] J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1667.
- [22] J. Kido, *Trends Polym. Sci.* **1994**, *2*, 350.
- [23] G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1183.

- [24] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999** 397, 121.
- [25] R. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Physics World* **1999**, 12, 35.
- [26] D. D. C. Bradley, *Synth. Met.* **1993**, 54, 401.
- [27] Produktinformation zu Autokassettenradio KEH-P8800R, Auto-CD-Tuner DEH-P8000R, DEH-P9000R und MEH-P9000R, *Pioneer Electronics GmbH* **2000**.
- [28] B. Zellmann, *Forschung und Innovation (Siemens AG)* **1999** II/99, 42.
- [29] *Der SPIEGEL* vom 6.12.1999, 229.
- [30] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **1996**, 273, 884.
- [31] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl. Phys.* **1983**, 54, 3255.
- [32] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.* **1987**, 18, 699.
- [33] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Synth. Met.* **1988**, 25, 11.
- [34] C. Clarisse, M. T. Riou, M. Gauneau, M. Le Contellec, *Elec. Lett.* 1988, 24, 674.
- [35] G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. G. Xu, *Solid State Commun.* **1989**, 72, 381.
- [36] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99
- [37] S. F. Nelson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 1854.
- [38] J. H. Schön, S. Berg, C. Kloc, B. Batlogg, *Science* **2000**, 287, 1022.
- [39] H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7787.
- [40] M. Thelakkat, R. Fink, P. Poesch, J. Ring, H.-W. Schmidt, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 394.
- [41] C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, *Macromol. Symp.* **1997**, 125, 1.
- [42] J. L. Segura, *Acta Polym.* **1998**, 49, 319.
- [43] Y. Abe, K. I. Onisawa, S. Aratani, M. Hanazono, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 641.
- [44] Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 3250.
- [45] J. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **1993**, 32, L917.
- [46] M. Strukelj, J. C. Hedrick, J. L. Hedrick, R. Tweig, *Macromolecules* **1994**, 27, 6277.
- [47] H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, A. Okada, *Chem. Commun.* **1996**, 2175.
- [48] D. F. O'Brien, P. E. Burrows, S. R. Forrest, B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1108.
- [49] M. Fujihira, L. M. Do, C. Ganzorig, A. Koike, T. Kato, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 380.

- [50] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799.
- [51] Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 677.
- [52] S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, T. Yaga, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1929.
- [53] P. Fenter, F. Schreiber, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 521.
- [54] S. A. VanSlyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2160.
- [55] B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2235.
- [56] M. Thelakkat, A. Bacher, R. Fink, F. Haubner, H.-W. Schmidt, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, *38*, 396.
- [57] S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, Y. Taga, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, *38*, 388.
- [58] S. Tokito, H. Tanaka, A. Okada, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 878.
- [59] J. Louie, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11695.
- [60] J. Louie, J.F. Hartwig, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6737.
- [61] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inaba, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 807.
- [62] C. Giebeler, H. Antoniadis, D.D.C. Bradley, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 608.
- [63] H. Fujii, T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, K. Shibata, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, *38*, 376.
- [64] S. Doi, M. Kuwabara, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4174.
- [65] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 36.
- [66] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **1992**, *51*, 383.
- [67] A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 59.
- [68] Y. Yang, Q. Pei, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 934.
- [69] R. D. Miller, J.-I. Lee, G. Klärner, V. Y. Lee, A. Nelson, D. Markiewicz, E. Chan, J.-P. Chen, J. C. Scott, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2000**, *41*, 833.
- [70] X. Jiang, S. Liu, L. Zheng, M. Liu, A. K.-Y. Jen, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2000**, *41*, 873.
- [71] E. J. W. List, R. Güntner, P. S. de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374.
- [72] R. Güntner, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2004**.
- [73] U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Macromol. Chem.* **1992**, *193*, 1127.
- [74] U. Scherf, K. Müllen, *Macromol. Chem. Rapid Comm.* **1991**, *12*, 489.
- [75] U. Scherf, K. Müllen, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3546.
- [76] D. Hertel, U. Scherf, H. Bässler, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1119.
- [77] Europäische Patentanmeldung der Hoechst AG, DE-A 196 15 128 **1997**.

- [78] J. Salbeck in *Inorganic and Organic Electroluminescence*, Eds. R. H. Mauch, H. E. Gumlich, Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 243, **1996**.
- [79] R. Pudzich, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Spiro-compounds for Organic Electroluminescence and Related Applications in Advances in Polymer Science Emissive Materials Nanomaterials*, 83-142, Springer Verlag, **2006**.
- [80] R.G. Clarkson, M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52, 2881.
- [81] J. Salbeck, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* **1996**, 100, 1667.
- [82] J. Salbeck, F. Weissortel, J. Bauer, *Macromol. Symp.* **1997**, 125, 121.
- [83] F. Weissortel, *Synthese und Charakterisierung spiroverknüpfter niedermolekularer Gläser für optoelektronische Anwedungen*, Universität Regensburg, **1999**.
- [84] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissortel, H. Bestgen, *Synth. Met.* **1997**, 91, 209.
- [85] E. Ibuki, S. Ozasa, Y. Fujioka and H. Kitamura, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, 28, 1468.
- [86] F. He, G. Cheng, H. Q. Zhang, Y. Zheng, Z. Q. Xie, B. Yang, Y. G. Ma, S. Y. Liu, J. C. Shen, *Chem. Commun.* **2003**, 2206.
- [87] C. C. Wu, M. C. Delong, Z. V. Vardeny, J. P. Ferrari, J. J. Gutierrez, *Synth. Met.* **2003**, 137, 939.
- [88] F. He, H. Xu, B. Yang, Y. Duan, L. Tian, K. Huang, Y. Ma. S. Liu, S. Feng, and J. Shen, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2710.
- [89] A.-D. Schlüter, *Handbook of Conducting Polymers* Marcel Dekker, New-York, 2nd edn., **1998**, ch. 8, 209.
- [90] R. de Bettingnies, Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillian, J.- M. Nunzi and J. Roncalli, *Adv. Mater.* **2003**, 22, 1939.
- [91] H. Sirringhaus, N. Tessler, H. Friend, *Science* **1998**, 280, 1741.
- [92] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach* Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [93] R. E. Martin and F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1350.
- [94] D. Kolosov, D. S. English, V. Bulovic, P. F. Barbara, S. F. Forrest, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 3242.
- [95] L. Ke, P. Chen, S. J. Chua, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 697.
- [96] J. Mc. Elvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Scheats, R.L. Moon, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 6002.
- [97] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4350.
- [98] N. Miyaura, *Cross-Coupling Reactions*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **2002**.

- [99] J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1184.
- [100] A. H. Roy, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13944.
- [101] T. Jeffrey, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113.
- [102] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C.-P. Reizinger, *J. Organomet.Chem.* **1999**, *576*, 23.
- [103] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
- [104] T.-Y. Luh, M. Leung, K.-T. Wong, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3187.
- [105] D. J. Cardenas, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3201.
- [106] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *CI*, 491.
- [107] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [108] A. Godard, P. Rocca, V. Pomel, L. Thomas-dit-Dumont, J. C. Rovera, J. F. Thaburet, F. Marsais, G. Quéguiner, *J. Organometallic Chem.* **1996**, *517*, 25.
- [109] I. Parrot, Y. Rival, C.G. Wermuth, *Synthesis* **1999**, *7*, 1163.
- [110] H. Geissler, *Transition metal-catalyzed cross coupling reactions*, M. Beller, C. Bolm Eds., *Transition metals for organic synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**, 158-183.
- [111] J.M. Davidson, C. Triggs, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1324.
- [112] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synthetic Communications* **1981**, *11*, 513.
- [113] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437.
- [114] N. Miyaura, A Suzuki, *Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [115] M. J. Burk, J. R. Lee, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10847.
- [116] D. Crich, S. Sun, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7200.
- [117] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504.
- [118] J. A. Marshall, *Organometallics in Synthesis*, M. Schlosser, Ed., 2.Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 355.
- [119] F. Ullmann, J. Bielecki, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 2174.
- [120] T. Yamamoto, *J. Synth.org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, 999.
- [121] T. Yamamoto, *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
- [122] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223.
- [123] M. F. Semmelhack, D. M. Helquist, L. D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. S. Ryono, J. G. Smith, R. D. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6460.
- [124] M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4089.

- [125] P. Bäuerle, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, K. Müllen, G. Wegner, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 105-197.
- [126] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. El Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3334.
- [127] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. G. Laquindanum, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 457.
- [128] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716.
- [129] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2281.
- [130] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
- [131] C. J. Brabec, S. N. Sariciftci, *Monatshefte für Chemie* **2001**, *132*, 421.
- [132] H. Hoppe, S. N. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *7*, 1924.
- [133] C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2000**, *63*, 69.
- [134] D. Fichou, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 571.
- [135] N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 647.
- [136] H. E. Katz, J. G. Laquindanum, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 633.
- [137] B. Wegewijs, M. P. de Haas, D. M. De Leeuw, R. Wilson, H. Siringhaus, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 534.
- [138] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2977.
- [139] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917.
- [140] V. G. Nenajdenko, D. V. Gribkov, V. V. Sumerin, E. S. Balenkova, *Synthesis* **2003**, *1*, 124.
- [141] S. Tanaka and M. Kumei. *Chem. Commun.* **1995**, 815.
- [142] G. Klaerner, R. D. Miller, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2007.
- [143] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 102.
- [144] P. Bäuerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 335.
- [145] C. v. Pham, A. Burkhardt, R. Shabana, D. D. Cunningham, H. B. Mark Jr., H. Zimmer, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1989**, *46*, 153.
- [146] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 757.
- [147] W. Gebauer, C. Väterlein, A. Soukopp, M. Sokolowski, R. Hock, H. Port, P. Bäuerle, E. Umbach, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 127.

- [148] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- [149] T. Förster, *Disc. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7.
- [150] A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13480.
- [151] R. S. Becker, J. Seixas de Melo, A. L. Macanita, F. Elisei, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18683.
- [152] J. E. Chadwick, B. E. Kohler, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3631.
- [153] F. Vanbolhuis, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, E. G. J. Staring, *Synt. Met.* **1989**, *30*, 381.
- [154] C. Taliani, R. Danieli, R. Lazzaroni, N. Periasamy, G. Ruani, R. Zamboni, *Synt. Met.* **1993**, *57*, 4714.
- [155] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel-Schweiz, **1996**.
- [156] M. Sonntag, P. Strohriegl, *Chem. Mater.*, **2004**, *23*, 4736
- [157] A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, U. Asawapirom, U. Scherf, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 781.
- [158] A. Zen, D. Neher, K. Silmy, A. Hollaender, U. Asawapirom, U. Scherf, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 3721.
- [159] B. S. Nehls, F. Galbrecht, A. Bilge, D. J. Brauer, C. W. Lehmann, T. Farrell, U. Scherf, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 3213.

9.2 Kristalldaten von 2'-Bis(4,4''-di(1-naphtyl)-1,1':4',1''-terphenyl)s (66)

Identifikationsnummer	5267	
Summenformel	$C_{76}H_{50} \cdot 2 C_2H_4Cl_4$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$1298.83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c, (no. 15)	
Maße der Elementarzelle	$a = 25.0593(4) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 16.4180(2) \text{ Å}$	$\beta = 120.9210(10)^\circ$.
	$c = 17.6723(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$6237.45(16) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.383 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.409 mm^{-1}	
F(000)	2680 e	
Kristallgröße	$0.08 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
θ Bereich für Datensammlung	1.56 to 31.49° .	
Index Bereich	$-36 \leq h \leq 36, -24 \leq k \leq 23, -25 \leq l \leq 25$	
gesammelte Reflexionen	65265	
Unabhängige Reflexionen	10361 [$R_{\text{int}} = 0.0420$]	
Reflexionen mit $I > 2\sigma(I)$	8491	
Vollständigkeit zu $\theta = 27.75^\circ$	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten	
Verfeinerungsmethode	Voll-matrix kleinste-Quadrate auf F^2	
Daten / Abspannung / Parameter	10361 / 13 / 416	
Güte-von-Passform auf F^2	1.002	
Letzte R indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0410$	$wR^2 = 0.1010$
R indizes (alle Werte)	$R_1 = 0.0541$	$wR^2 = 0.1089$
Größe diff. peak und Loch	$0.835 \text{ and } -0.577 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

Tabelle 9-1: Kristalldaten von 2'-Bis(4,4''-di(1-naphtyl)-1,1':4',1''-terphenyl) (66)

9.3 Berechnung der Rauigkeiten aus AFM-Aufnahmen

Quadratischer Mittelwert (Root mean square (RMS)):

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} ;$$

Mittlere Rauigkeit (R_a):

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{CP}|}{N}$$

Z_i = aktueller Z Wert,

Z_{ave} = Mittelwert von Z innerhalb der angegebenen Fläche

Z_{cp} = Z-Wert vom Mittelpunkt der Ebene

N = Anzahl der Punkte innerhalb der angegebenen Fläche

9.4 Publikationen zu dieser Arbeit

- I B. S. Nehls, F. Galbrecht, **A. Bilge**, D. J. Brauer, C. W. Lehmann, T. Farrell, U. Scherf, "Synthesis and spectroscopy of an oligophenyl based cruciform with remarkable π - π assisted folding", *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 3213.
- II A. Zen, **A. Bilge**, F. Galbrecht, R. Alle, K. Meerholz, J. Grenzer, D. Neher, U. Scherf, T. Farrell, "Solution Processable Organic Field-Effect Transistors Utilizing an α,α' -Dihexylpentathiophene-Based Swivel Cruciform", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3914.
- III **A. Bilge**, A. Zen, M. Forster, M. Forster, H. Li, F. Galbrecht, B. S. Nehls, T. Farrell, D. Neher, U. Scherf, "Swivel-cruciform oligothiophene dimers", *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 3177.
- IV J. Pina, J. S. Seixas de Melo, H. D. Burrows, **A. Bilge**, T. Farrell, M. Forster, U. Scherf, "Spectral and photophysical studies on star-shaped oligothiophenes in solution and the solid state", *J. Phys. Chem.* **2006**, B110, 15100.
- V B. S. Nehls, F. Galbrecht, **A. Bilge**, U. Scherf, T. Farrell, "Synthesis and Properties of Oligo-/Polymers Based on a "Flexible" Swivel-Cruciform Structure", *Macromol. Symp.*, **2006**, 239, 21.
- VI F. Galbrecht, T. Bünnagel, **A. Bilge**, U. Scherf, T. Farrell, "Cruciform π -conjugated oligomers" in *Functional Organic Materials* Eds. U. Bunz, T. Müller, **2006**, Wiley-VCH, Weinheim, im Druck.
- VII A. Zen, P. Pingel, F. Jaiser, D. Neher, J. Grenzer, W. Zhuang, J. P. Rabe, **A. Bilge**, F. Galbrecht, B. S. Nehls, T. Farrell, U. Scherf, R. D. Abellon, F. C. Grozema and L. D.A. Siebbeles, "Organic Field-Effect Transistors Utilising Solution Deposited Oligothiophene Based Swivel Cruciforms", *Chem. Mater.*, **2006**, eingereicht.

9.5 Danksagung

Mein Promotionsvorhaben konnte ich nicht ohne folgende Personen schaffen.

An erster Stelle möchte ich mich bei **Prof. Dr. U. Scherf** für die vielseitige finanzielle und fachliche Unterstützung, die gewährte wissenschaftliche Freiheit sowie das in mich gelegte Vertrauen während meiner Promotion danken.

Ich hoffe, ich konnte dir neben meiner wissenschaftlichen Arbeit auch die Gemeinsamkeiten der beiden Länder an der Ägäis aufzeigen. Ich bin Beeindruckt von deiner Kenntnis über die Kultur und die kulinarischen „Köstlichkeiten“ der griechisch-türkischen Küche wie z.B. der „PACA-Suppe“ die Wiederbelebungsmahlzeit nach einer langen ausgiebigen Party-Nacht.

Prof. Dr. D. Neher und den Mitarbeitern **Achmad Zen** und **Frank Jaiser** (Institut für Physik, Physik weicher Materie, Universität Potsdam) danke ich für die LED und OFET-Messungen die in dieser Arbeit präsentiert wurden.

Prof. Dr. K. Meerholz und **Dr. Ronald Alle** (Lehrstuhl Physikalische Chemie, Universität zu Köln) danke ich für die CV-Messungen.

Prof. Dr. H. Borrows und **Dr. Joao Sergio Seixas de Melo** (Chemistry Department, Universität Coimbra, Portugal) danke ich für die photophysikalischen Untersuchungen.

Dr. C. W. Lehmann (MPI-Mülheim) danke ich für die Messung der Kristallstruktur, die ich in dieser Arbeit präsentiert habe.

Ilka Polanz und **Melanie Dausend** möchte ich für die Aufnahme zahlreicher NMR- bzw. Massenspektren danken.

Jutta Schnee (MPI für Polymerforschung, Mainz) danke ich für die zusätzlichen zahlreichen FD-Massenspektren.

Anke Helfer, **Sylwia Adamczyk** und **Hongbo Li** danke ich für die zahlreichen DSC, TG und AFM-Aufnahmen.

Mein besonderer Dank gilt **Dr. Michael Forster** für die Vorkorrektur dieser Arbeit, die Einarbeitung im Laboratorium, die fachlichen Ratschläge sowie die bekömmliche internationale Küche die wir an vielen Abenden zu teilhaben durften. Durch dich habe ich zudem mein Breitbandwissen deutlich in vielerlei Hinsicht erweitern können, zumal es zu Beginn meiner Promotion dringend notwendig war, um deine intellektuell anspruchsvollen Witze zu verstehen.

Ich bedanke mich zudem bei meinem langjährigen irischen Arbeits- und Bürokollegen **Dr. Tony Farrell** „The Dude“ für die ergiebigen fachlichen Ratschläge und Hilfestellungen im Laboratorium und einem guten Freund und Kumpel außerhalb der Arbeitszeit. Ich habe intensiv gelernt was „Friday feeling“ bedeutet, besonders an schönen Abenden in diversen Biergärten, aber vor allem an der Rheinpromenade in Düsseldorf.

Prof. Dr. Elisabeth Holder, der „Muddi“, danke ich für die stete Hilfsbereitschaft in fachlichen Fragestellungen sowie die angenehme Atmosphäre in während der kurzen gemeinsamen Zeit im Büro.

Bei meinem ehemaligen Arbeitskollegen **Dr. Udom Asawapirom** und **Dr. Roland Güntner** möchte ich mich besonders für die sehr angenehme Zeit zu Beginn meiner Promotion in diesem Arbeitskreis danken.

Udom, durch dich habe ich die thailändische Küche kennen und lieben gelernt. Es war immer wieder nach langen Nächten mit dir und Roland in der Altstadt zu Düsseldorf, ein frohlockendes Erlebnis, deine Luftmatratze „ohne Luft“ mit Leib und Seele zu spüren. Zu einem der vielen amüsanten Unternehmungen, die sich unvergesslich bei mir eingepägt haben gehört wohl die „Geburtstagsgrillfete 2003“ wo mir einfach nur 2 Stichwörter einfallen „Acros-Katalog“ und „Die geilen Buben“.

Lieber Roland, wir haben schon des öfteren die „90 Cent“ Döner zusammen „genießen“ können, doch die berühmten schwäbischen Maultaschen deiner Mutter muss ich noch schnellstmöglich ausprobieren. Den Abbau unserer überschüssigen Energie nach der Arbeit (nach dem auch der letzte Kollege nach Hause entflohen war) durch „Rammstein-Melodien“ war genauso ein prickelndes Erlebnis wie dein berühmtes „Klaus Kinski“-Video.

Den Doktoranden **Torsten Bünnagel**, **Benjamin Souharce „Ben“** und **Frank Galbrecht** sowie unserem Ex-Doktoranden **Dr. Benjamin S. Nehls**, danke ich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, sowie die zahlreichen unvergesslichen Augenblicke bei unseren Unternehmungen außerhalb der Arbeitszeit.

Torsten unseren „Grillmaster“ danke ich zudem für seine stete Hilfsbereitschaft in diversen Computerfragen, für seine stete freundliche Bereitschaft mir auch bei meinen z.T. sinnlosen Fragen über alltägliche Dinge immer wieder Auskunft zu erteilen. Besonders „danke“ ich dir dafür, dass du wirklich in jeder Situation dein FOTO-Apparat (Handy) zugegen hattest, was mir immer wieder an drauffolgenden Tagen ständig neue Seiten von meiner Person zeigten, wie z.B. mich als „Pianist“ in diversen Lokalen.

Frank Galbrecht danke ich für seine Korrektur meiner Arbeit und die Unterstützung bei diversen Fragen für die Veröffentlichung und der Doktorarbeit. Außerdem danke ich ihn für seine immer währende freundliche Art und sein Verständnis in Bezug auf Familienangelegenheiten sowie die türkische Kultur.

Unserem ersten Franzosen im Arbeitskreis Ben danke ich für die vielen spannenden Zweikämpfe in den Bowling-Runden mit der Arbeitsgruppe bei dem er ein würdiger Gegner war.

Eine Überraschung für mich war zudem als ich erfahren musste, das du nicht-katholisch warst, zumal ich immer davon ausging Franzose = Katholik.

Benjamin S. Nehls danke ich für die vielen Einblicke und interessanten Diskussionen über Gott und die Welt sowie die Erläuterungen der vielen Sektengemeinschaften in der abendländischen Kultur. Meine Kenntnisse aus dem Abiturfach evangelisch Religion wurden zusätzlich durch ihn bereichert.

Unserer Doktorandin **Argiri „Rula“ Tsami**, meiner „Schwester“, danke ich für die vielen schönen und lustigen Momente während meiner Promotion. Die Frage, ob ich ein moslemischer Grieche oder du eine Türkin christlichen Glaubens bist war wohl die einzige Frage, wo wir nicht einer Meinung waren. Aber im Endeffekt spielt das sowieso keine besondere Rolle, da sowohl du keine typische Griechin bist, wie ich kein typischer Türke bin.

Dr. Richard Charvet danke ich für die gute Atmosphäre im Panoramalabor und bin erstaunt darüber wie sehr unsere Geschmäcker in vielerlei Hinsicht ähneln.

Eduard Preis danke ich für die Ratschläge technischer Natur im Labor. Die Belehrung, dass man Schnaps aus Stutenmilch herstellen kann, hat mir eine neue Sichtweise in der Verwendung der Gattung Pferd als Nutztier vor Augen geführt.

Dr. Sybille Allard danke ich für die sprachliche Verfeinerung dieser Arbeit und für eine angenehme Atmosphäre im Büro sowie eine ernstzunehmende Gegnerin bei unserer WM-Tippgemeinschaft.

Den zukünftigen Jung-Doktoranden **Christof Kudla** und **Seyfullah „Seyfi“ Yilmaz** und unseren Ex-Diplomanden **Swen Weber** „OWITSCH“ danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre gegen Ende meiner Promotion. Christof danke ich zusätzlich, bei der Aufdeckung für mich neuer Funktionen des Word-Programms während der Verfassung meiner Doktorarbeit. Ich muss jedoch bemängeln, dass du mir unseren mysteriösen neuen Mitarbeiter „Stefan“ noch nicht vorgestellt hast. Seyfi danke ich für die Tipps beim Joggen, vorallem die Tatsache, dass „langsam“ Laufen mehr Fettzellen verbrennt hat mir immer wieder eine angenehme Ausrede geliefert wenn ich mal nicht mithalten konnte.

Dr. Deqing Gao, Dr. Guoli Tu und **Dr. Song Qui** danke ich für die Einführung in die chinesische Hochkultur. Meinem ehemaligen Labornachbarn Deqing Gao zusätzlich noch für die interessanten Diskussionen über viele Themenschwerpunkte wie z.B. der chinesischen- bzw. ostasiatischen Geschichte und Politik.

Unseren ehemaligen indischen Arbeitskollegen **Dr. Swapna Pradhan, Dr. Jitendra Kadam** und **Dr. Satish Patil** danke ich für den Einblick in die indische Kultur und natürlich die vorzüglichen Kochkünste von Swappna die wir immer wieder zu Teil haben durften.

Unserer Herz und Seele, der sympathischen Sekretärin **BiancaENZ**, danke ich für ihre stete Frohnatur, die sogar bei meinen Tiefpunkten dafür sorgte, dass ich schnell aus meinem Tal wieder heraus war. Ihre Backkünste vor allem ihre „Kokosnussskuchen“ werden mir immer in Erinnerung bleiben.

Angeliki Tasina danke ich für ihre stete Freundlichkeit, die Teilnahme an den Bowling-Abenden und den Austausch von griechisch-türkischen Gemeinsamkeiten.

Meiner lieben Weggefährtin **Ömür Olmaz** danke ich für ihre ununterbrochene Unterstützung und Geduld während meiner Doktorarbeit. Ohne ihre Bekanntschaft hätte mir was besonderes in meinem Leben gefehlt.

Last but not least danke ich besonders meinen **Eltern**, die immer an mich geglaubt und unterstützt haben und mir die notwendige Motivation gegeben haben bis zum Ende der Promotion meinen schulisch/wissenschaftlichen Weg fortzuführen.